



**HAL**  
open science

# Optimisation des voies alcoolates pour l'élaboration de matériaux céramiques oxydes et de revêtements fonctionnels en réponse aux problématiques environnementales

Philippe Champagne

## ► To cite this version:

Philippe Champagne. Optimisation des voies alcoolates pour l'élaboration de matériaux céramiques oxydes et de revêtements fonctionnels en réponse aux problématiques environnementales. Matériaux. Université Ppolytechnique Hauts-de-France, 2020. tel-03769813

**HAL Id: tel-03769813**

**<https://uphf.hal.science/tel-03769813>**

Submitted on 5 Sep 2022

**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.



Laboratoire de Matériaux Céramiques et Procédés Associés

LMCPA – UPRES EA 2443

Université Polytechnique Hauts-de-France

## Habilitation à Diriger les Recherches

*Optimisation des voies alcoolates pour l'élaboration de matériaux céramiques oxydes et de revêtements fonctionnels, en réponse aux problématiques environnementales*

Présentée par

**Philippe CHAMPAGNE**

Le 18 décembre 2020

Devant un jury composé de

**Professeure PEYRATOUT Claire**

*ENSIL-ENSCI – Institut de Recherche sur les Céramiques  
Université de Limoges*

**Rapportrice**



**Professeur AYRAL André**

*Institut Européen des Membranes (IEM)  
Université de Montpellier*

**Rapporteur**



**Professeur SALEH Khashayar**

*Équipe Interfaces et Milieux Divisés (IMiD) - UTC  
Université de Technologie Compiègne*

**Rapporteur**



**Professeure LERICHE Anne**

*Laboratoire de Matériaux Céramiques et Procédés associés (LMCPA)  
Université Polytechnique Hauts-de-France – INSA HdF*

**Examinatrice**



**Professeur COURTOIS Christian**

*Laboratoire de Matériaux Céramiques et Procédés associés (LMCPA)  
Université Polytechnique Hauts-de-France – INSA HdF*

**Examinateur**

**Professeure PERWUELZ Anne**

*École Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles - Laboratoire de Recherche Textile  
ENSAIT-GEMTEX Roubaix*

**Invitée**



## SOMMAIRE

Introduction générale

### **Partie 1 - Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques**..... 01

I)	Synthèse de poudres céramiques : voie liquide plutôt que voie solide.....	02
II)	Compréhension des mécanismes mis en jeu en voie hydrothermale.....	04
	A) Postulat d'une approche macromoléculaire inductrice de propriétés	
	B) Vérification expérimentale du postulat.....	05
	B-1) Démarche expérimentale générale	
	B-2) Analyse des précurseurs bimétalliques Zr/Ti obtenus.....	07
	B-3) Modélisation des précurseurs bimétalliques Zr/Ti obtenus.....	11
	B-4) Mise en évidence de l'impact des précurseurs sur les propriétés finales des poudres.....	13
III)	Conclusions générales.....	18
IV)	Présentation et commentaires sur les articles publiés en lien avec cette thématique.....	19
	Supplément de la partie 1.....	21
	Références bibliographiques Partie 1.....	34

### **Partie 2 – Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes**

I)	Utilisation des alcoolates pour la synthèse de poudres par voie hydrothermale pour matériaux piézoélectriques	
	1-1) Développement de céramiques PZT texturées .....	36
	a) Bilan et principaux résultats obtenus	
	b) Commentaires sur les articles publiés en lien avec cette thématique .....	39
	Supplément au paragraphe 1-1).....	41
	1-2) Étude et synthèse de céramiques piézoélectriques à structure pérovskite sans Plomb.....	56
	a) Bilan et principaux résultats	
	b) Commentaires sur les articles publiés en lien avec cette thématique.....	57
	Supplément au paragraphe 1-2).....	58
II)	Utilisation de gels précéramiques	
	2-1) Fonctionnalisation de surfaces en nitrure de silicium à partir de gel de polysiloxanes.....	67
	a) Problématique industrielle	
	b) Bilan et principaux résultats obtenus.....	67
	2-2) Modification des propriétés de surface de rouleaux en silice vitreuse à l'aide de polysilazanes.....	71
	a) Problématique industrielle	
	c) Bilan et principaux résultats obtenus.....	72
III)	Utilisation des voies sol-gel et hydrothermales pour la réalisation de couches multifonctionnelles.....	76
	3.1) Élaboration de matériaux céramiques à porosité contrôlée revêtus de photo-catalyseurs TiO <sub>2</sub>	
	a) Contexte et objectifs des travaux de recherche	
	b) Synthèse de poudres TiO <sub>2</sub> : Stratégie et principaux résultats.....	78

c) Synthèse de matrices poreuse: Stratégie et principaux résultats.....	82
d) Supports photocatalytiques Si-B-C-N / TiO <sub>2</sub> : Principaux résultats.....	85
Supplément au paragraphe 3-1).....	87
3.2) Modification des propriétés de surface de textiles par croissance de ZnO nanométriques.....	103
a) Contexte et objectifs des travaux de recherche	
b) Principaux résultats.....	106
Supplément au paragraphe 3-2).....	110
Références bibliographiques Partie 2.....	159

### **Partie 3- Bilan et perspectives de Recherche**

I) Des travaux de recherche en cours sur les revêtements céramiques nanostructurés.....	161
A) Nanostructuration chimique dédié à la performance hydrodynamique de l'aluminium	
B) Durabilité des surfaces autonettoyantes céramiques déposés sur aciers inox.....	164
II) Conclusions et perspectives.....	165
Supplément de la partie 3.....	169

### **Partie 4- Curriculum Vitae détaillé**

I) Cursus universitaire et professionnel.....	178
II) Activités pédagogiques.....	179
2.1) Bilan des enseignements.....	180
2.2) Responsabilités pédagogiques et administratives.....	181
2.3) Actions en Pédagogie et vulgarisation des sciences.....	182
III) Activités scientifiques	
3.1) Résumé chronologique des activités de Recherche.....	183
3.2) Encadrements depuis l'obtention du poste MCF en 2001 .....	185
3.2.1) Encadrements de travaux de post-doctorat et d'ATER (responsable scientifique).....	186
3.2.2) Co-encadrements de thèses de doctorat	
3.2.3) Encadrements à 100% de stagiaires (4 à 5 mois) de niveau Master.....	187
3.3) Autres participations à des jurys et à des comités de sélection.....	188
3.4) Financements de Recherche suite à un appel à projet - Actions associées	
3.5) Autres activités.....	189
4) Production scientifique.....	189

## Introduction générale

Recruté, depuis près de 19 ans, sur un poste de Maître de Conférences en Chimie des Matériaux (CNU 32) au sein de l'Université Polytechnique Hauts de France (UPHF), j'ai pris en charge rapidement et sans interruption des responsabilités en Formation, conjointement à mes activités de Recherche. Responsable pédagogique pendant plus de 10 années au sein de l'Institut de Sciences et Techniques de Valenciennes (ISTV) et membre élu dans divers conseils centraux, dont le Conseil d'Administration de l'université, ces 5 dernières années sont particulièrement marquées par ma forte implication tant en formation qu'en Recherche :

*Côté formation* : Directeur de la Formation INSA Hauts-de-France (cycle Deust, Licence, Master et cycle Ingénieur, 4000 élèves, 300 enseignants, 38 diplômes), Direction et développement de formations scientifiques en apprentissage (BAC +3 à +5) et fortes implications pour la construction du projet d'établissement expérimental (UPHF-INSA Hauts de France) en qualité de membre des deux conseils d'administration (UPHF et INSA).

*Côté recherche* : Participation à des projets de Recherche (encadrements de doctorants et de post-doctorants, ...) avec développement d'une thématique propre sur l'élaboration de revêtements par voies chimiques.

Pour situer le contexte initial de mon recrutement, le LMCPA était en 2000 réputé pour sa capacité à créer diverses pièces céramiques à géométries variables dotées de propriétés remarquables (Hautes résistances thermique et mécanique, piézoélectricité, etc.) et pour sa capacité à synthétiser les poudres nécessaires à cette fabrication. Sur ce dernier point, on peut citer les procédés en voie liquide sous autoclave (voie « solvothermale ») parallèlement aux méthodes de production en voie sèche. Le besoin du LMCPA exprimé en 2001 était de poursuivre le développement de ces voies liquides pour élargir le champ de ces recherches et orienter les propriétés physico-chimiques des poudres céramiques ainsi produites. Mes activités de Recherche se sont donc construites sur la base de compétences antérieures en synthèse organique et méthodes de caractérisations de diverses molécules et macromolécules obtenues par des procédés chimiques non conventionnels (avec ou sans solvant, avec ou sans assistance de micro-ondes...). J'ai souhaité développer des travaux impliquant divers précurseurs organométalliques pour la mise au point de revêtements nano et/ou micrométriques céramiques par la voie « sol-gel ».

Je vous présenterai ainsi dans ce mémoire les résultats expérimentaux les plus marquants, accumulés depuis une quinzaine d'années à travers mes travaux sur la synthèse de nombreux oxydes, et qui me permettent aujourd'hui de proposer des démarches théorico-pratiques liées à ces deux voies liquides (solvothermale et sol-gel) dans la perspective de procédés rationnels et respectueux de l'Environnement.

L'objectif principal de ce manuscrit est de montrer comment lever les difficultés expérimentales pour réaliser correctement la réaction de gélification de mélanges de précurseurs, étape mécanistique commune à ces deux voies liquides (solvothermale et sol-gel) impliquant des milieux multi-cationiques. Autrement dit, *comment favoriser et optimiser la gélification de systèmes multi-cationiques ?*

Ce manuscrit d'Habilitation à Diriger les Recherches, rendu possible grâce aux divers encadrements de doctorants ou de post-doctorants qui m'ont été confiés sur ces thématiques, s'articule en 4 principales parties :

*La 1ère partie* est une réflexion alimentée par mes activités de recherche sur la synthèse hydrothermale qui vise à vérifier une hypothèse dans le cadre de l'utilisation d'alcoolates métalliques en voie aqueuse. Ce travail préliminaire suppose qu'un gel précurseur bimétallique peut être à l'origine des propriétés des oxydes formés dans des conditions thermiques plus douces. Je ferai parfois référence à ce concept assumé dans les discussions de la *partie 2* suivante du mémoire.

*La 2<sup>ème</sup> partie* présentera les principaux résultats sur les sujets concernant la synthèse de poudres et l'élaboration de revêtement à travers diverses thèses de doctorat. En suivant une logique plus thématique que chronologique autour de l'utilisation des alcoolates, cette deuxième partie s'articulera comme suit :

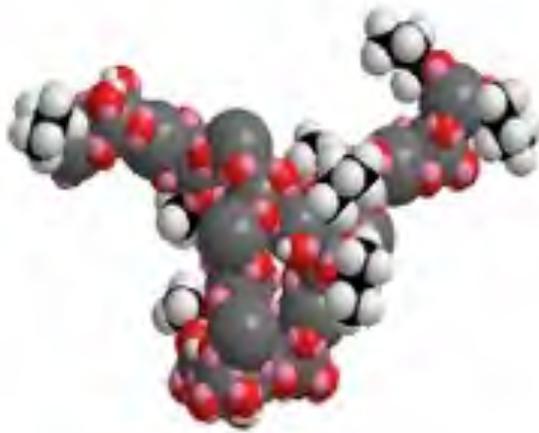
Un chapitre sur l'accès à diverses poudres céramiques par la voie des alcoolates, un chapitre sur l'accès à des revêtements spécifiques au départ de gel précéramiques, un chapitre visant à combiner les deux procédés grâce à l'utilisation de précurseurs pour la réalisation de couches fonctionnalisées de nouvelles générations.

La partie 3 permettra de poser le bilan et les perspectives de mes activités de Recherche.

Enfin, la dernière partie présentera mon curriculum vitae détaillé citant mes différentes responsabilités administratives en Recherche et en Formation qui ont rempli toutes ces années à l'Université de Valenciennes.

# Partie 1

**Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques**



## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

### Partie 1

#### *Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques*

L'amélioration des procédés chimiques visant la fabrication de matériaux et/ou de revêtements céramiques respectueux voire au service de l'Environnement, selon des voies « hydrothermale » et/ou « sol-gel », constitue l'essentiel de mes activités de Recherche depuis 2001. Motivés par des critères économiques, écologiques et novateurs, de nombreux projets collaboratifs avec les entreprises du Transport et de l'Énergie, utilisateurs ou producteurs de métaux, de polymères, de verres et de céramiques, ont contribué à pérenniser cette thématique au sein du LMCPA. D'un point de vue Recherche Appliquée, les déclinaisons de ces procédés, souvent transposables à l'échelle industrielle, ne cessent d'alimenter la littérature scientifique. Toutefois, d'un point de vue Recherche fondamentale, les mécanismes chimiques avancés sont difficiles à vérifier expérimentalement, en particulier dans le cas d'un processus chimique mené dans un autoclave pour produire des poudres céramiques de type oxydes. En mettant en jeu initialement des mélanges de précurseurs tels que les alcoolates métalliques, il est difficile de prévoir par exemple la structure initiale des édifices moléculaires formés dans un milieu aqueux (par polycondensations et réticulations successives) et leur évolution avant effondrement en oxydes stables. Ces oxydes formés sont les seuls témoins de l'état final d'un chemin réactionnel qui ne peut être déduit qu'après analyse. Ainsi, la voie hydrothermale, qui avait déjà pris une place importante au sein du LMCPA lors de mon intégration en 2001, s'est jusqu'alors résumé à une gestion fine de paramètres (nature et concentrations relatives des matières premières, temps et température à fixer au sein de l'autoclave...).

La notion d'édifices moléculaires prend tout son sens dans le cadre de la *chimie sol-gel*. Praticable en système ouvert, cette chimie implique également des précurseurs poly condensables tels que les organométalliques où les mécanismes mis en jeu en solution sont plus faciles à vérifier par suivi analytique. Par analogie avec la chimie des polymères, dans le cas du traitement hydrothermal d'alcoolates métalliques en mélange, je proposerai dans cette partie 1, un « *postulat* » mettant en jeu la formation d'édifices moléculaires, capables de pré-conditionner les caractéristiques de l'oxyde final. Cette partie 1 est ainsi un préambule réflexif, amorcé pendant ma première année de recherche au LMCPA, qui justifie et conforte les démarches intellectuelles qui ont orienté la plupart des travaux que j'ai encadré par la suite. Après en avoir rappelé l'intérêt d'une voie liquide, je préciserai la synthèse hydrothermale adoptée au LMCPA pour produire des poudres PZT, puis mes contributions expérimentales permettant de vérifier au mieux le postulat décrit.

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

### I) Synthèse de poudres céramiques : voies liquides plutôt que voies solides

En pratique, la synthèse conventionnelle (dite *voie sèche*) de poudres céramiques techniques telle que, pour l'exemple les titanozirconates de plomb (PZT), consiste à mélanger préalablement chaque élément chimique sous leur forme d'oxyde, dans les bonnes proportions, et de les soumettre à des cycles de chauffage appropriés pour former la ou les phases recherchées (ex : PbO, TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> pour obtenir Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> [1]). Ce procédé « traditionnel » ne répond pas complètement aux exigences actuelles en matière de Contrôle-Qualité et Environnement (pureté, bilan énergétique, limitation des déchets...).

#### ***Points faibles de la voie sèche traditionnelle :***

- *Énergivore* : elle nécessite des étapes thermiques de calcination et de frittage à des températures relativement élevées (souvent proches ou supérieures à 1200°C) afin d'assurer une réaction totale et d'optimiser la densité des céramiques produites. L'ajout de divers agents de frittage est parfois nécessaire pour activer les mécanismes inter-diffusionnels et conduire à une solution solide oxyde parfaitement homogène. Les mécanismes diffusionnels dans la phase oxyde conduisent aussi nécessairement à des croissances granulaires, la formation d'agglomérats durs. Les poudres oxydes grossières seront difficilement compactable et densifiable par frittage. Elle nécessitera donc un broyage préalable.
- *Pureté relative* : Selon la plus ou moins forte disparité de forme et de taille des grains, souvent agglomérés par cette méthode, des opérations mécaniques de micronisation impliquent une contamination des broyats spécifiques au dispositif de broyage.
- *Difficulté de reproductibilité* : Dans ce système initialement solide-solide, le mélange de matières premières sèches est difficile à homogénéiser de façon reproductible. En l'absence d'agitation possible, des gradients de composition locales au sein du mélange sont plus probables que dans le cas d'une solution liquide, aisément agitable jusqu'à la fin de la réaction. Ainsi, des phases secondaires, non attendues, peuvent cohabiter et compromettre la qualité de la céramique finale.

En réponse aux inconvénients de ces voies traditionnelles, d'autres voies développées dans les années 1990 sont devenues des alternatives prometteuses pour obtenir notamment des poudres PZT par des procédés purement chimiques. Parmi ces méthodes mettant en jeu des précurseurs de type nitrates et/ou organométalliques, on peut citer largement la co-précipitation [2], la voie sol-gel [3] ou la voie hydrothermale [4] qui présentent un intérêt en termes de réactivité et d'homogénéité chimique. De nombreux articles [5-8] décrivent plus particulièrement la méthode hydrothermale comme un moyen d'obtenir des poudres d'oxydes mixtes fines et non agglomérées, grâce à une grande homogénéité des

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

espèces en solution aqueuse maintenue par une simple agitation mécanique vigoureuse pendant tout le temps de la réaction.

Compte-tenu des avantages qu'offre un procédé chimique menée en autoclave, quelques thèses exploratoires visant à optimiser la synthèse de poudres céramiques dans des conditions hydrothermales ont été menées avant mon recrutement au sein du LMCPA [9-12]. Ces travaux ont permis d'élaborer et de caractériser en particulier des pièces à propriétés piézoélectriques à partir de poudres synthétiques  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ , composition permettant d'atteindre le maximum de réponses électromécaniques. Sur cette base, le **protocole de synthèse hydrothermale de poudres PZT** que j'ai étudié dès 2001 est le suivant :



*Les précurseurs organométalliques choisis sous forme d'alcoolates  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$  et  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  sont d'abord mélangés puis co-précipités progressivement par addition d'une solution hydro-alcoolique (20/80(v/v) :  $\text{H}_2\text{O}/i\text{PrOH}$ ). Le co-précipité amorphe est filtré et séché avant d'être dispersé dans une solution molaire d'hydroxyde de potassium en présence d'un léger excès de nitrate de plomb, solution qui sera ensuite thermolysée dans l'autoclave à  $265^\circ\text{C}$  pendant au moins 2h. Après retour à pression atmosphérique et température ambiante de l'autoclave (environ 8h après l'étape de thermolyse), la solution est directement filtrée. Les poudres récupérées sont lavées sur filtre successivement par de l'eau distillée et de l'acide acétique (30% dans eau) avant d'être séchée en étuve.*

Les études menées au LMCPA ont montré que cette voie chimique de synthèse apporte de nombreux points forts et quelques points faibles :

### **Points forts :**

- Poudres PZT synthétisées exclusivement de forme cubique, systématiquement non agglomérées, de très haute pureté cristallographique, très denses (>99%) et fines ( $\Phi_{\text{BET}}=0,48\text{-}60\mu\text{m}$ ).
- Température de synthèse très réduite vis à vis des méthodes de préparation traditionnelles
- Poudres faciles à fritter : Fabrication de pièces céramiques très denses après frittage naturel à  $T < 1400^\circ\text{C}$  (dès  $1100^\circ\text{C}$ , densité apparente de 98%) ; Accès à des matériaux de type *Hard PZT* avec de très bonnes réponses électromécaniques ( $Q_m=323$ ,  $d_{33}=191\text{pC/N}$ ).
- Procédé écologique : réactions menées dans l'eau en système fermé et post-récupération aisée des espèces ioniques excès (ex :  $\text{PbNO}_3$ ) contenues dans les effluents.

### **Points faibles :**

- Production discontinue de poudres : propre aux dispositifs de production fermé
- Quantité produite limitée : par le volume du réacteur et la nécessité d'une forte dilution du milieu réactionnel. Ex : environ 7 g de poudres PZT sèches formées à partir de 2L de solution.

## **Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques**

- Temps global en autoclave élevé : (environ 1h pour chauffer l'autoclave de 20°C à 265°C, 2h-4h de maintien en température, 6h minimum d'attente pour récupérer et traiter la solution aqueuse de l'autoclave)

### ***Point d'amélioration du procédé hydrothermal ? L'assistance micro-ondes***

L'étape thermique menée sous autoclave permet d'assurer la transformation complète des espèces hydroxylées amorphes en oxydes stables et cristallins. Pour réduire la rampe de température d'un chauffage électrique conventionnel et le temps de séjour en autoclave, des travaux antérieurs ont montré la plus-value de travailler à petite échelle sous-micro-ondes [13].

Nous avons pu le vérifier avec succès à partir de notre protocole au sein de réacteurs fermés en téflon (V=100mL), en remplaçant le chauffage conventionnel par un chauffage micro-ondes (Four multimodes CEM Corporation Mars 5). Ainsi, le temps de chauffage, et donc la quantité d'énergie consommée par rapport à un chauffage conventionnel a été divisé par 2: il faut 45min à 210°C (Irradiation de Micro-ondes : 1200W) au lieu de 2h à 3h à 265°C pour obtenir la même qualité de poudres.

## **II) Compréhension des mécanismes mis en jeu en voie hydrothermale**

### **A) Postulat d'une approche macromoléculaire inductrice de propriétés**

Des questionnements théoriques se posent devant cette « boîte noire » où l'on ne connaît d'une part que l'état initial des produits introduit dans le réacteur avant fermeture de l'autoclave, et d'autre part l'état final des produits formés après arrêt de l'agitation, refroidissement complet du dispositif et retour à la pression atmosphérique. En pratique, nous disposons d'un modèle d'autoclave de 3L (Autoclave Engineer, France) dont la pression interne en utilisation, auto générée par l'eau du milieu réactionnel, atteint 55 bars à une température de travail imposée à 265°C. Contrairement à un réacteur chimique classique en verre transparent, exploité sous pression atmosphérique, il est ici exclu d'analyser en continu ou d'entreprendre des prélèvements réguliers d'un milieu réactionnel caustique chaud en évolution, à moins d'avoir modifié ces équipements homologués soumis à autorisation car dangereux si l'étanchéité n'est plus conforme. Ainsi, la question qui se pose est la suivante :

*D'un point de vue moléculaire, que se passe-t-il au sein de ce réacteur fermé et que peut-on avancer un mécanisme général sans suivi de l'évolution des espèces au cours du temps ?*

La connaissance de la chimie des oxydes et des hydroxydes et les théories de germination-croissance apportent des éléments de réponse sur les mécanismes de croissance mis en jeu en solution, hypothèses vérifiables par déduction, sur la base de caractérisations approfondies des poudres isolées en fin de réaction. A titre de comparaison, la chimie sol-gel, menée plus classiquement à pression atmosphérique, met en jeu également des transformations des précurseurs organométalliques qui sont plus

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

aisément détectables et observables : la mise en évidence de facteurs déterminants (évolution de pH, influence du volume des ligands du précurseur et cinétique des réactions par exemple) permet d'écrire plus exactement les mécanismes réactionnels et les conditions de la gélification traduite par la construction d'un réseau tridimensionnel analysable par des méthodes spectroscopiques. Dans le cas de la voie hydrothermale, les mécanismes de croissance sont les plus évidents à identifier comme la *dissolution/précipitation* de germes en croissance déduite de l'observation morphologique des cristallites obtenus. Pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes progressivement mis en jeu dans le cadre de la synthèse hydrothermale, je proposerai une autre approche macromoléculaire comme suit :

**Postulat :** *La synthèse hydrothermale de poudres céramiques en milieu basique, impliquant des précurseurs organométalliques, est basée sur des mécanismes de germination-croissance dont l'origine est la formation d'édifices polymérique (gel ou colloïdes). Ces édifices précurseurs, définis par leur forme spatiale et leur relative solubilité dans la solution ionique, sont à l'origine des propriétés morphologiques de l'oxyde formé après thermolyse.*

En conséquence, la qualité des poudres céramiques produites est supposée dépendre fortement de la capacité à contrôler en amont les réactions de polycondensation qui construisent ce réseau cationique, sorte d'inducteur « précéramique » dont les propriétés générales (structure spatiale, solubilité, force ionique) sont à l'origine de la morphologie voire de la distribution granulométrique des poudres formées après thermolyse.

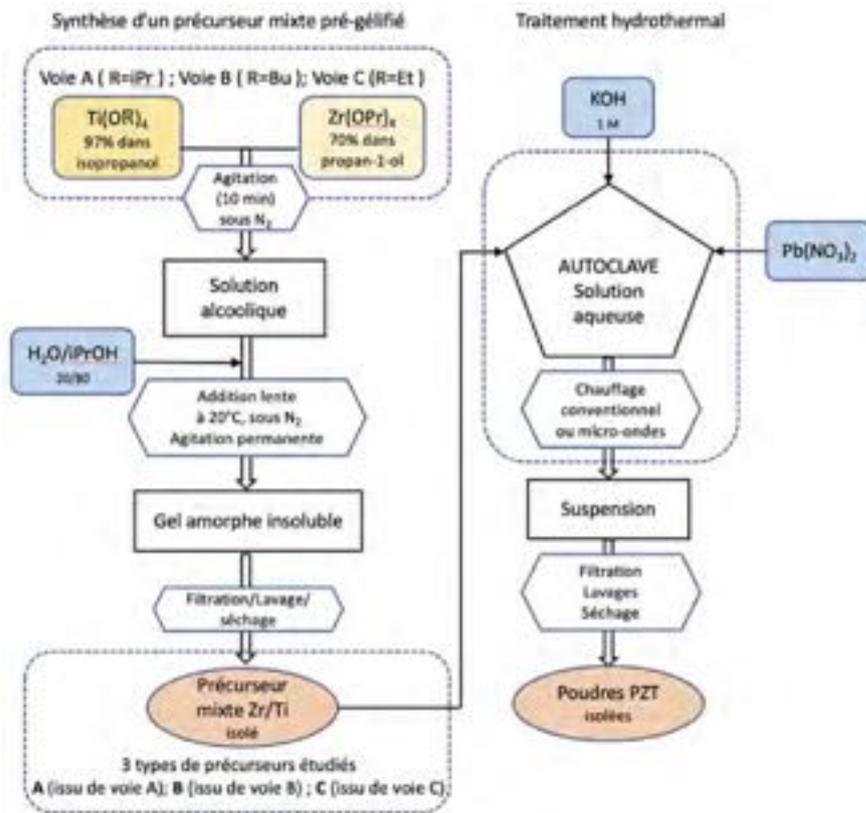
La mise au point de précurseurs précéramiques sur mesure est donc un enjeu important qu'il convient de vérifier expérimentalement. De nombreuses études comparatives menées à travers les thèses que j'ai pu encadrer ont permis de conforter ce concept dans des conditions appropriées. Afin de conforter ce concept, je propose de se pencher plus particulièrement sur le cas expérimental de la synthèse des PZT qui va suivre.

### B) Vérification expérimentale du postulat

#### *B-1) Démarche expérimentale générale*

Dans le cadre de la synthèse hydrothermale de PZT, la **figure 1** décrit le protocole général étudié qui consiste à préparer, hors-autoclave, trois précurseurs « sur mesure » A, B et C ayant les mêmes proportions en éléments métalliques (Zr, Ti).

**Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques**



**Figure 1** - Préparation de poudres PZT par voie hydrothermale avec ou sans assistance de micro-ondes, à partir d'un précurseur mixte amorphe préhydrolysé de Zr/Ti (de type A, B ou C selon R choisi initialement pour l'alcoolate de titane)

Les précurseurs mixtes Zr/Ti, étudiés et analysés pour comprendre l'arrangement atomique de ces réseaux amorphes, seront engagés dans le réacteur sous des conditions hydrothermales fixées pour former des poudres PZT isolables et analysables également. L'idée est de comparer les propriétés des poudres PZT obtenues selon le type de précurseur mixte (A, B ou C) engagé dans le processus hydrothermal pour démontrer d'éventuelles corrélations entre les propriétés structurales en amont et morphologiques en aval. Les précurseurs mixtes, précipités blancs et amorphes isolables par filtration, sont obtenus par hydrolyse douce (via addition lente de  $H_2O/iPrOH$  ; 20/80 v/v) d'un mélange d'alcoolates métalliques commerciaux, agité sous atmosphère d'azote en boîte à gants dans des conditions et des proportions molaires identiques ( $Ti(OR)_4/Zr(OPr)_4 = 0,048/0,051$ ). Par cette méthode de co-précipitation du propylate de zirconium avec l'un des dérivés alcoylés du titane  $Ti(OR)_4$  ( $R=iPr, R=Bu, R=Et$ ), nous avons formé trois types de précurseurs mixtes « pré-gélifiés » (A, B ou C) qu'il sera aisé de disperser au sein d'une solution basique ( $KOH$  1M) contenant du nitrate de plomb pour gérer l'étape thermique en autoclave qui fait suite, avec assistance ou non de micro-ondes.

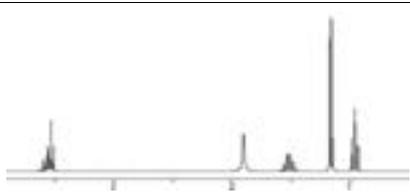
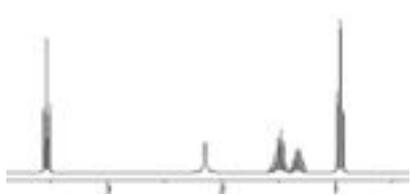
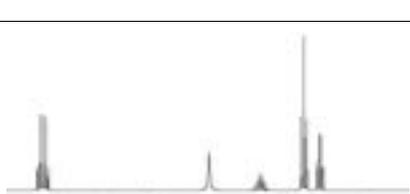
Si les poudres A, B ou C sont probablement des réseaux macromoléculaires semblables, ils sont probablement différents entre eux par leur hiérarchie spatiale si l'on considère intuitivement l'influence des groupements organiques choisis (-OR) sur la cinétique de construction de ces édifices moléculaires.

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

L'addition de la solution hydro-alcoolique ( $H_2O/iPrOH$ ) déclenche des réactions d'hydrolyse et de polycondensation (copolymérisation) des précurseurs alcoolates ainsi que des réactions de pontages (réticulation) entre les chaînes polymériques formées. Par hypothèse, les atomes de titane et de zirconium sont censés former quasi-exclusivement des chaînes polymériques plutôt que des hydroxydes isolés. Il est d'ailleurs connu que l'ion  $Ti^{4+}$  sous forme d'alcoolate dans l'eau ne conduit pas à une forme hydratée de type  $Ti(OH)_4$  mais tend plutôt à générer facilement des liaisons de coordination avec une autre entité organométalliques voisine, lui conférant un caractère hexavalent [14]. Il convient dans la suite du raisonnement d'en tenir compte pour aborder correctement l'analyse moléculaire des précurseurs mixtes A, B et C ( $^1H$  RMN, ATG...), et proposer des modèles moléculaires crédibles par la suite.

### B-2) Analyse des précurseurs bimétalliques Zr/Ti obtenus

Après lyophilisation pendant 2h des précurseurs A, B et C (élimination de l'eau libre et alcool résiduels), l'analyse  $^1H$  NMR (voir **figure 2**) démontre la présence non négligeable de groupements alkyles pour chaque précurseur mixte.

Précurseur	Spectres $^1H$ RMN	Signaux RMN $\delta$ (ppm) /aspect signal /type de $^1H$ /nbre de $^1H$
<b>A</b>		0,97: t, $CH_3CH_2CH_2-O-$ , 3H 1,19: d, $(CH_3)_2CH-O-$ , 6H 1,54: m, $CH_3CH_2CH_2-O-$ , 2H 1,95: s, $-OH$ , 1H 3,57: t, $CH_3CH_2CH_2-O-$ , 2H 3,61: m, $(CH_3)_2CH-O-$ , 1H
<b>B</b>		$\approx$ 0,96: (t, $CH_3CH_2CH_2CH_2-O-$ , 3H) + (t, $CH_3CH_2CH_2-O-$ , 3H) 1,35: m, $CH_3CH_2CH_2CH_2-O-$ , 2H 1,48: m, $CH_3CH_2CH_2CH_2-O-$ , 2H 1,52: m, $CH_3CH_2CH_2-O-$ , 2H 2,15: s, $-OH$ , 1H $\approx$ 3,55: (t, $CH_3CH_2CH_2CH_2-O$ , 2H) + (t, $CH_3CH_2CH_2-O$ , 2H)
<b>C</b>		0,98: t, $CH_3CH_2CH_2-O-$ , 3H 1,13: d, $CH_3CH_2-O-$ , 3H 1,50: m, $CH_3CH_2CH_2-O-$ , 2H 2,05: s, $-OH$ , 1H $\approx$ 3,57: (t, $CH_3CH_2CH_2-O-$ , 2H) + (q, $CH_3CH_2-O-$ , 2H)

**Figure 2** - Spectres  $^1H$  RMN des précurseurs A, B et C obtenus par addition de  $H_2O/iPrOH$  (20/80 v/v) à un mélange de  $Zr(OPr)_4/Ti(OR)_4$  (0,052 /0,048 mol/mol) à 20°C, analysés après filtration, séchage-lyophilisation.

En premier constat, cela confirme bien que les ligands alkyles ( $-OR$ ) ne sont que partiellement remplacés par des groupe hydroxyles ( $-OH$ ) à température ambiante lors de l'hydrolyse douce par la

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

solution eau/isopropanol (à 20%). La spectroscopie RMN permet certes une analyse qualitative mais également quantitative à l'aide des intensités chiffrées (ou surfaces intégrées) de tous les signaux révélant indirectement des protons de même nature qui résonnent à une même fréquence donnée. Des signaux aliphatiques représentatifs pris en référence pour chaque précurseur sont reportés dans le **tableau 1** qui précise les données utiles (déplacements chimiques  $\delta$  et intensités relatives  $I$  des signaux) représentatives des différents groupements porteurs de proton(s). Précisons que le terme « normalisée » signifie que toutes les valeurs d'intégration brutes des signaux représentatifs ont été recalculés proportionnellement par rapport au signal caractéristique des groupements -OH dont la valeur est fixée ici à 1 unité.

Précurseur mixte A		Précurseur mixte B		Précurseur mixte C	
$\delta$ ppm	$I$ normalisée	$\delta$ ppm	$I$ normalisée	$\delta$ ppm	$I$ normalisée
0,97	$I_{OPr} = 0,22189$	1,35	$I_{OBu} = 0,40545$	0,98	$I_{OPr} = 0,20547$
1,19	$I_{OiPr} = 0,22175$	1,52	$I_{OPr} = 0,23746$	1,13	$I_{OEt} = 0,47195$
1,95	$I_{OH} = 1$	2,15	$I_{OH} = 1$	2,05	$I_{OH} = 1$

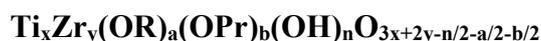
**Tableau 1** - Intensités relatives des groupements OR, OPr et OH pour chaque signal détecté sur les spectres  $^1H$  RMN des précurseurs A, B et C

D'un point de vue théorique, le nombre de pont oxo ( $n_o$ ), issus des réactions de polycondensation et/ou de réticulation à l'origine de la structure du précurseur mixte, correspond au remplacement de 2 groupements hydroxyles ( $2n_o$ ). Si on considère le maximum de liaisons OH que les atomes Ti et Zr peuvent accepter et que l'on lui retranche les groupes aliphatiques ainsi que les ponts oxo, le nombre de groupement hydroxyles présents au sein du précurseur doit correspondre à la relation suivante :

$$\frac{\text{Atomes \& Groupements}}{\text{Distribution molaire}} \quad \left| \begin{array}{c|c|c|c|c|c} \text{Ti} & \text{Zr} & \text{-OR} & \text{-OPr} & \text{(M)-O-(M)} & \text{-OH} \\ n_{Ti} & n_{Zr} & n_{OR} & n_{OPr} & n_o & n_{OH} = 6n_{Ti} + 4n_{Zr} - 2n_o - n_{OPr} - n_{OR} \end{array} \right.$$

La quantité théorique de ponts oxo ( $n_o$ ) au sein d'un réseau de précurseur mixte découle donc de l'expression de  $n_{OH}$ , soit :  $n_o = 3n_{Ti} + 2n_{Zr} - n_{OH} / 2 - n_{OPr} / 2 - n_{OR} / 2$

La formule générale pour les précurseurs A, B ou C mettant en évidence les groupements organiques intégrés à leur structure peut donc ainsi s'écrire comme suit :



A l'aide de cette formule générale et des données expérimentales et spectrales, la distribution molaire des atomes et groupements pour chaque précurseur analysé a pu être calculée. L'utilisation des

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

intensités spectrales (tableau 1) a permis d'estimer les proportions molaires groupements OH et OR. Des Analyses Thermiques Gravimétriques ont permis de confirmer entre autres que les masses récupérées de précurseurs mixtes ne possèdent plus d'eau libre après séchage. Les données mesurées en  $^1\text{H}$  RMN liquide au sein de chloroforme deutérié ( $\text{CDCl}_3$ ) sont donc exploitables car l'intensité du signal hydroxyle pris en référence n'est pas surestimé par la présence éventuelle d' $\text{H}_2\text{O}$  (signaux souvent confondus avec ceux des hydroxyles). Le **tableau 2** réunit les répartitions molaires évaluées pour chaque précurseur mixte A, B et C :

Précurseur	$n_{\text{Ti}}$	$n_{\text{Zr}}$	$n_{\text{OH}}$	$n_{\text{OiPr}}$	$n_{\text{OPr}}$	$n_{\text{O}}$	$n_{\text{A}}$	$n_{\text{O}}/n_{\text{A}}$	$n_{\text{orga}}/n_{\text{A}}$
	A	0,04802	0,05203	0,08865	0,01966	0,01967	0,18413	0,41216	44,7%
Précurseur	$n_{\text{Ti}}$	$n_{\text{Zr}}$	$n_{\text{OH}}$	$n_{\text{OBu}}$	$n_{\text{OPr}}$	$n_{\text{O}}$	$n_{\text{B}}$	$n_{\text{O}}/n_{\text{B}}$	$n_{\text{orga}}/n_{\text{B}}$
	B	0,04802	0,05204	0,10371	0,04205	0,02463	0,16295	0,43339	37,6%
Précurseur	$n_{\text{Ti}}$	$n_{\text{Zr}}$	$n_{\text{OH}}$	$n_{\text{OEt}}$	$n_{\text{OPr}}$	$n_{\text{O}}$	$n_{\text{C}}$	$n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$	$n_{\text{orga}}/n_{\text{C}}$
	C	0,04800	0,04201	0,09497	0,04482	0,01951	0,16837	0,42768	39,4%

**Tableau 2** - Bilan des distributions molaires (en mole) déduites pour chaque précurseur mixte A, B et C. Estimation des pourcentages de ponts oxo et de ligands organiques résiduels au sein des édifices moléculaires A, B et C.

Pour rappel, les substances A, B et C ont été préparées rigoureusement dans les mêmes conditions opératoires, en ne variant uniquement que la structure des ligands de l'alcoolate de titane  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  mis en mélange initialement avec  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$  avant l'étape de pré-hydrolyse menée à température ambiante. Par ce choix d'études expérimentales, la mise en évidence de différences de structure intrinsèques est vérifiée et constitue un premier pas important dans cette démarche démonstrative, à la lecture du tableau 2.

Le précurseur mixte A se distingue clairement de ses homologues B et C par sa composition : il possède un plus faible taux de groupements organiques résiduel ( $n_{\text{orga}}/n_{\text{A}} < 10\%$ ), et un meilleur degré de polycondensation, exprimée par la capacité à former globalement plus de ponts oxo ( $n_{\text{O}}/n_{\text{A}}$  estimé à près de 45%). En comparaison, B et C ont tous deux des compositions très proches et différentes de celle de A, avec de faibles variations de distribution molaire autour des atomes de Ti et Zr, et une proportion en ligands organiques résiduels quasi-identique de 15%.

### *Interprétation des résultats :*

Ces constats reflètent les différences de réactivité relatives des alcoolates utilisés et l'apparition d'encombrements stériques intrinsèques au cours de la construction des édifices moléculaires. Pour comprendre l'origine de ces constats expérimentaux, il convient de préciser les différents points de vue qui apportent des précisions fondamentales propre à la Chimie Organique et macromoléculaire :

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

### *D'un point de vue réactivité :*

Les alcoolates sont réputés sensibles à la substitution nucléophile. Ainsi, les molécules d'eau (dites nucléophiles) remplacent progressivement les ligands nucléofuges OR (groupements dits « partants ») liés au métal (M) pour former des groupements hydroxydes (M)-OH. Sous contrôle cinétique, à température ambiante, plus le volume des ligands OR est encombrant, plus la réaction de substitution (appelée ici hydrolyse) est facilitée. C'est le cas des groupements ramifiés isopropylates OiPr attachés au titane, réputés très nucléofuges, qui s'hydrolysent plus vite que ses homologues OBU et OEt. C'est pourquoi le précurseur A présente moins de ligands organiques résiduel que B et C, dans des conditions d'hydrolyse identiques. On vérifie également dans le cas du précurseur A que la formation de ponts (M)-O-(M) est aussi facilitée pour les mêmes raisons car met en jeu des substitutions nucléophiles à l'origine de condensations entre deux entités (ex :  $(M)-OH + (M)-OiPr = (M)-O-(M) + iPrOH$ ).

### *D'un point de vue cinétique :*

Les alcoolates s'hydrolysent avec une vitesse de réaction (du type SN<sub>2</sub> ;  $V=k(M)(H_2O)$ ) qui dépend à la fois de la concentration en précurseurs et de la concentration en eau utilisée. Pour empêcher la précipitation brutale (floculation rapide) de l'hydrolysate mixte, il faut donc travailler avec une moindre concentration en eau (ajustée dans l'isopropanol). En conséquence, la vitesse globale d'hydrolyse est ralentie et les différences de réactivité entre les précurseurs plus marquées, au profit d'entités porteuses de ligands OiPr plutôt que de ligands OEt par exemple.

### *D'un point de vue construction moléculaire : vers un réseau tridimensionnel*

A partir d'une certaine quantité de (M)-OH formée, des réactions de polycondensation se déclenchent parallèlement aux réactions d'hydrolyses des alcoolates de titane et de zirconium qui cohabitent en solution alcoolique (formation successive de liaisons oxo (M)-O(M)). Cette étape permet de lier de façon covalente les deux différents métaux par croissances de chaînes copolymères à séquences aléatoires (-Ti-O-Ti-O-Zr-O-Ti-O-). Dès que les chaînes sont suffisamment nombreuses pour être en contact et commencent à s'entremêler, des réactions de pontage, qui s'apparentent à la réticulation d'un thermoplastique en élastomère au sein de la solution, sont possibles par condensation des (M)-OH latéraux. Ces édifices tridimensionnels croissent en se réticulant avant même que l'étape initiale d'hydrolyse ne soit complètement achevée, et deviennent de plus en plus insolubles au fur et à mesure qu'ils grossissent dans la solution aqueuse (précipitation progressive).

Les édifices adoptent probablement très vite par ces processus une forme spatiale préférentielle liée à des rotations gênées ou non permises des atomes liés entre eux, à cause de la présence avérée de ligands organiques, plus ou moins encombrants en volume. Ces derniers deviennent plus difficiles à transformer en hydroxyde à l'intérieur de la matrice en construction où l'eau y est probablement plus rare.

**Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques**

**B-3) Modélisation des précurseurs bimétalliques Zr/Ti obtenus**

Sur la base des distributions molaires présentées précédemment pour chacun des précurseurs mixtes A, B et C, il est possible de construire divers modèles moléculaires représentatifs en respectant les règles de valence des atomes constitutifs. A l'échelle microscopique, en respectant la formule générale établie pour ces précurseurs, 10 atomes de titane suffisent à construire un édifice conséquent, de formule  $Ti_{10}Zr_{11}(OiPr)_4(OPr)_4(OH)_{18}O_{39}$  dans le cas du précurseur A, avec une masse molaire supérieure à 2800 g/mole, donc réaliste vis-à-vis de l'insolubilité et de la précipitation observée expérimentalement dans l'eau sous forme de suspensions fines. Pour résumer le travail de modélisation que j'ai entrepris, divers modèles macromoléculaires ont été construits en 3D (via ChemOffice v8) avec un total d'atomes constitutifs d'au moins 150. Le **tableau 3** vise à comparer les trois types de modèle obtenus.

Type	Modèle 3D des précurseurs mixtes préparés	Formules générales $n_{Ti}=10$	$E_{SB}$ kcal/mol	$E^{\circ}_{SB}$ kcal/mol	$\Delta E$
A		Avec 9,5% de ligands organiques : $Ti_{10}Zr_{11}(OiPr)_4(OPr)_4(OH)_{18}O_{39}$	-22,14		-7,08
		0% de ligands organiques : $Ti_{10}Zr_{11}(OH)_{26}O_{39}$		-15,06	
B		Avec 15,4 % de ligands organiques : $Ti_{10}Zr_{11}(OBu)_9(OPr)_5(OH)_{22}O_{34}$	-18,90		-11,04
		0% de ligands organiques : $Ti_{10}Zr_{11}(OH)_{36}O_{34}$		-7,86	
C		Avec 15 % de ligands organiques : $Ti_{10}Zr_{11}(OEt)_9(OPr)_4(OH)_{20}O_{35}$	-9,10		-1,65
		0% de ligands organiques : $Ti_{10}Zr_{11}(OH)_{33}O_{35}$		-7,45	

**Tableau 3** Comparaison des modèles représentatifs de A, B et C – Variation des énergies de tension des liaisons ( $E_{SB}$ ) au sein d'un précurseur mixte Zr/Ti donné (avec ligands organiques résiduels) et son homologue théorique où tous les groupes organiques auraient été totalement remplacés par des groupes hydroxyles ( $E^{\circ}_{SB}$ ).

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

L'intérêt de construire des modèles 3D en accord avec les constats expérimentaux est multiple. Principalement, ils permettent de vérifier qu'il existe une influence du volume des groupements organiques résiduels (-OR) sur la distribution spatiale des atomes de Zr et Ti au sein du précurseur mixte. D'autre part, la modélisation permet de prédire l'énergie de tension des liaisons associée à une conformation donnée (via des méthodes Ab Initio de Chimie Quantique) et de simuler les évolutions de forme permises de ces réseaux au cours d'une montée en température. La première colonne du **tableau 3** rassemble les modèles représentatifs des précurseurs A, B et C (Ti=10, Zr=11) dans leur conformation la moins gênée et la plus probable à température ambiante (à énergie de torsion quasi-nulle). Ce tableau précise également les écarts d'énergie de tension des liaisons (stretched-bend energy  $E_{SB}$ ) entre l'édifice partiellement hydrolysé (avec ses ligands organiques résiduels) et son homologue totalement hydrolysé (tous les ligands organiques OR résiduels ont été remplacés par des groupes OH). Les variations d'énergie  $\Delta E$  reportées au tableau 3 sont assimilables à un supplément d'énergie apporté par l'encombrement stérique générés par la présence de groupements alcoolates dans l'édifice par rapport à un homologue, réticulé de la même façon mais exempt de ces groupements organiques.

### *Comparaison des édifices 3D et interprétations :*

Alors que les précurseurs B et C contiennent la même proportion en organiques résiduels (environ 15%), les différences entre ces deux édifices sont évidentes : il apparaît cohérent qu'entre B et C, le surplus d'énergie ( $\Delta E$ ) du précurseur C soit le plus faible, les ligands OEt étant beaucoup moins encombrants que les groupements OBu portés par B. En conséquence, les édifices B et C, tous deux de forme relativement sphérique, ont des volumes très différents : B (à groupements organiques volumineux) apparaît nettement plus volumineux et donc moins dense que C. Le précurseur A, certes un peu moins riche en ligands organiques que les précurseurs B et C, adopte une conformation spatiale déployées « en V » pour limiter les gênes stériques imposées par les groupements latéraux OiPr. En effet, nous savons qu'au cours de la préparation de A, les groupements OiPr, bons nucléofuges, facilitent les croissances de chaînes par polycondensation (environ 5% de plus en liaisons (M)-O-(M)) par rapport à B et C). Toutefois, les réactions parallèles de gélification (pontage de chaînes en contact) sont moins rapides dans le même temps (au profit de la croissance des chaînes) à cause de fréquentes répulsions entre chaînes porteuses de ces groupements latéraux volumineux. En conséquence, la structure spatiale de A ne peut adopter une forme de sphère plus ou moins compacte comme B et C. On observe plutôt un édifice prenant une orientation privilégiée par relaxation des contraintes volumétriques.

### *En conclusion :*

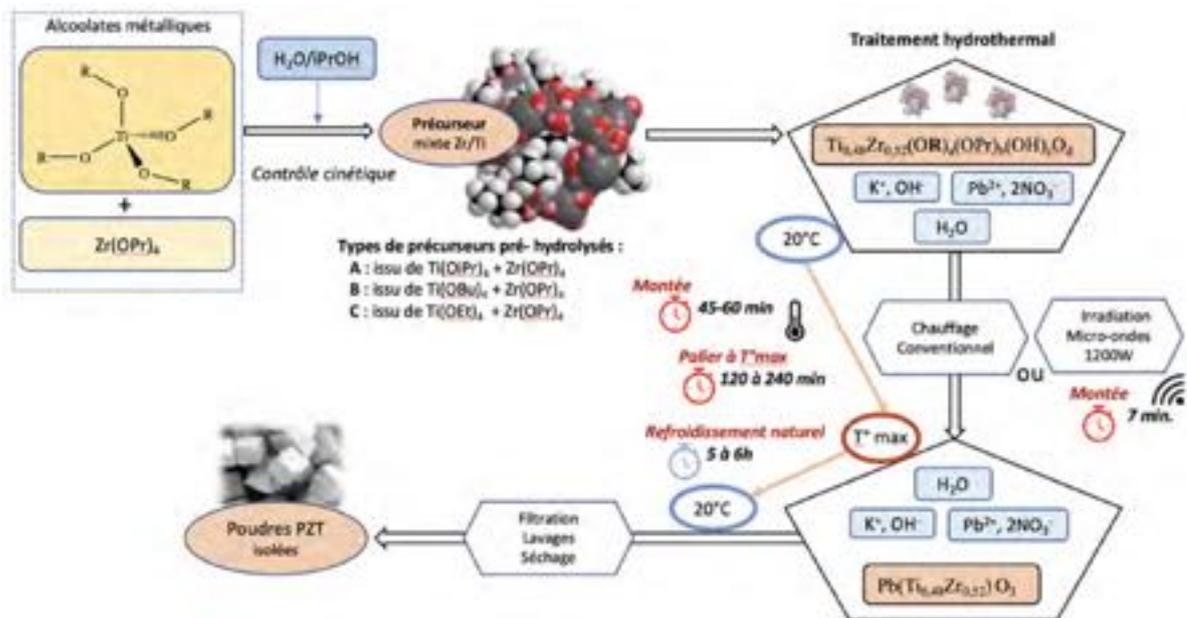
Dans le cadre de la préparation de précurseurs mixte Zr/Ti pré-hydrolysé, destinés à former par la suite des poudres céramiques de PZT par voie hydrothermale, il est possible de contrôler la structure

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

spatiale de leurs édifices moléculaires. Sous contrôle cinétique à température ambiante, l'addition progressive d'une solution hydro-alcoolique (20% H<sub>2</sub>O / 80% isopropanol) dans un mélange d'alcoolates Ti(OR)<sub>4</sub>/Zr(OPr)<sub>4</sub> forme des structures amorphes insolubles dans l'eau, possédant jusqu'à 15% de groupements alkoxy résiduels dans leur composition. Ces groupements induisent une conformation particulière de ces édifices amorphes formés, selon la nature de R choisi initialement pour l'alcoolate de titane Ti(OR)<sub>4</sub>. Nous avons pu montrer que grâce à cette hydrolyse cinétiquement contrôlée, les précurseurs mixtes obtenus présentent une conformation isotropique, relativement sphérique lorsque les R=Bu ou R=Et, tandis qu'ils présentent une conformation anisotropique à directions préférentielles si R=OiPr.

### B-4) Mise en évidence de l'impact des précurseurs sur les propriétés finales des poudres PZT

La démarche expérimentale présentée à la **figure 3** vise ici à démontrer notre postulat de départ, à savoir vérifier et évaluer l'impact supposé d'une prédisposition spatiale de précurseurs mixtes pré-hydrolysés (édifice moléculaire), sur certaines propriétés des poudres finales.



**Figure 3** – Schéma de la démarche expérimentale mis en œuvre pour transformer les précurseurs modèles A, B et C en poudres PZT par traitement hydrothermal à T<sub>max</sub> (210°C ou 265°C) en autoclave selon deux modes chauffage en comparaison : le chauffage conventionnel (contenant en zirconium de 2L) et le chauffage micro-ondes (bombes en téflon 100mL).

Cette démarche proposée engage nos précurseurs mixtes « à façon » obtenus avec une grande reproductibilité sous contrôle cinétique, dans un processus hydrothermal défini. La plupart des essais ont été menés par chauffage conventionnel. Nous verrons qu'il est bénéfique de mener le traitement

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

thermique au sein d'un four micro-ondes qui réduit le temps de montée en température et de palier de la solution réactive. Au cours de la montée en température, quelque part entre 20°C et  $T_{\max}=265^{\circ}\text{C}$ , les précurseurs mixtes Zr/Ti agités en milieu potassique, deviennent de moins en moins insoluble et intègrent aisément les ions plus ou moins réactifs  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{OH}^{-}$  ou  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$  au sein de leur réseau amorphe. Il est probable que ces édifices dont les atomes conservent leur prédisposition spatiale initiale jusqu'à une certaine température efficace ( $T^{\circ}$  de thermolyse), s'effondrent en cristallites ou germes d'oxydes PZT plus stables thermodynamiquement, par départ des groupements hydroxyles excédentaires du réseau. Des mécanismes de croissance granulaire peuvent alors opérer.

A noter que pour lever toute ambiguïté dans cette étude comparative et démonstrative, les précurseurs ont rigoureusement subi les mêmes conditions expérimentales (quantités initiales de réactifs, montée en température, températures fixées, cycles de rinçage, type de séchage...).

Le protocole détaillé de synthèse utilisé à l'aide d'un réacteur (*Autoclave Engineer, France*) à résistances électriques et pilotant la montée en température par chauffage conventionnel est le suivant :

**Protocole** (adopté pour démontrer l'impact de la conformation des précurseurs sur les propriétés des poudres finales)



Le solide amorphe A, B ou C est dispersé sous les conditions atmosphériques dans une solution aqueuse molaire d'hydroxyde de potassium (1L) sous agitation magnétique avant d'y ajouter progressivement le nitrate de plomb en poudre (0,13 mol). Le mélange est traité thermiquement sous autoclave sous agitation mécanique vigoureuse (200 rpm) à 210 ou 265°C sous une pression auto-générée de 20 ou 55 bars respectivement. Le réacteur, porté à sa température de palier pendant 2h ou 4h, est refroidi naturellement après arrêt en maintenant l'agitation. La phase solide est séparée de la phase liquide par flash-filtration, et la fraction solide est lavée sur son filtre successivement avec de l'eau distillée (2x100mL), une solution aqueuse d'acide acétique (100mL, 30%) pour rincer l'éventuelle présence de nitrate de plomb résiduel, et à nouveau avec de l'eau distillée (2x100mL). Les poudres PZT, séchées sur filtre pendant 1h en étuve à 100°C, sont récupérées avec un rendement massique variant entre 95 et 98%.

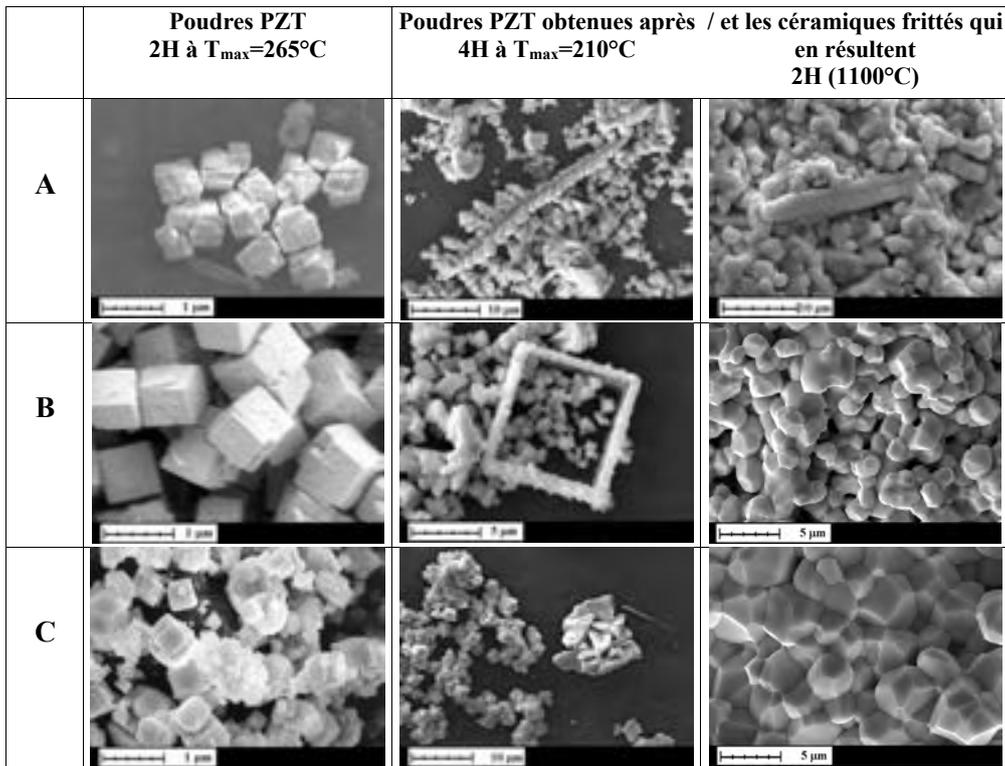
Dans ces conditions hydrothermales, la vitesse de cristallisation des poudres étant thermo dépendante, elle est d'autant plus rapide que la température est élevée. En pratique, la pression sécuritaire acceptable permettant de ne pas endommager l'autoclave est de 55 bars, revient à chauffer la solution aqueuse à 265°C. A cette température, le temps de palier minimal est de 2h pour assurer la cristallisation complète des poudres PZT à produire selon notre protocole (avec quantité modérée de

**Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques**

(KOH) fixée à  $1\text{mol.L}^{-1}$ ). En opérant à  $210^\circ\text{C}$ , (soit 35 bars de moins qu'à  $265^\circ\text{C}$  !), il convient de doubler le temps de palier (4h au lieu de 2h) pour assurer un même niveau de cristallinité des poudres qu'à  $265^\circ\text{C}$ .

Présentées à la **figure 4**, les poudres PZT obtenues par chauffage conventionnel, selon deux conditions de palier thermique différentes (2h à  $265^\circ\text{C}$  et 4h à  $210^\circ\text{C}$ ), ont systématiquement une densité mesurée proche de la densité théorique attendues ( $8\text{g.cm}^{-3}$ ). Tous les diffractogrammes (DRX) de ces poudres présentent bien un mélange de pics (rhomboédrique et tétragonal) caractéristique de la composition morphotropique  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,48}\text{Zr}_{0,52})\text{O}_3$  attendue.

D'autre part, les poudres PZT de la figure 4 ont été obtenues en quantités suffisantes pour fabriquer systématiquement des pastilles en céramiques par frittage naturel (2h à  $1100^\circ\text{C}$ ) des poudres après pressage classique. Avant de les commenter, notons que les densités relatives de ces matériaux céramiques varient entre 92 et 96%, le matériau le plus dense étant celui préparé à partir des poudres provenant du traitement hydrothermal (4h,  $210^\circ\text{C}$ ) de C.



**Figure 4** – Clichés MEB de grains PZT obtenus par voie hydrothermale à partir du précurseur mixte A, B ou C, pour deux traitements thermiques différents :  $265^\circ\text{C}$  pendant 2h et  $210^\circ\text{C}$  pendant 4h; Clichés de pastilles céramiques obtenues après pressage et frittage naturel de chaque type de poudres synthétisées.

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

### *Interprétation des résultats :*

- *Morphologie des poudres : un effet du précurseur sous conditions plus douces*

#### ***Sous conditions « sévères » à 265°C :***

Nous vérifions qu'il n'y a pas de différences morphologiques visibles, quel que soit le précurseur mixte utilisé si le traitement thermique est mené à 265°C. Les grains formés bien cristallisés sont tous de forme cubique (arêtes bien définies) et bien facettés, ce qui confirme que les PZT cristallisés étaient très insolubles dans la solution réactive. Les précurseurs se solubilisent complètement dans ces conditions sévères et dégradent ainsi rapidement leurs spécificités de conformations spatiales au profit de la formation de nombreux germes initiateurs de croissance. En termes de mécanismes, on a probablement une dissolution-précipitation à partir du gel qui fournit un certain nombre de germes. Ces germes formés engagent alors un processus de dissolution-précipitation à partir de l'oxyde formé pour croître jusqu'à ce qu'ils atteignent leur taille critique en cubes insolubles. En s'interrogeant plus finement sur cette étape clé : *le taux de germination varie-t-il selon le type de gel précurseur ?*

Théoriquement, avec un taux de conversion vérifié systématiquement supérieur à 95% quel que soit le précurseur utilisé, et des conditions de traitement hydrothermal rigoureusement identiques, si A, B et C induisent un même taux de germination, alors la taille moyenne des grains finaux doit être constante et commune dans chacun des cas (selon un murissement d'Oswald). En pratique, sur la base de mesures granulométriques, il apparaît que les tailles moyennes des populations de grains obtenues sont certes du même ordre de grandeur, mais sensiblement différentes selon les types de précurseurs utilisés : 0,76µm via A, de 0,61µm via B, de 0,45µm via C. En considérant que plus le taux de germination est important, plus la taille des grains finaux sera petite, le précurseur C apporte donc plus de germes en solution que B et A dans les mêmes conditions de thermolyse à 265°C.

A plus basse température, les gels n'ont théoriquement pas les mêmes propriétés de solubilité. *Dans des conditions hydrothermales plus modérées : la structure du précurseur conditionne-t-elle davantage le taux de germination à l'origine de la taille des grains finaux ? Le caractère semi-soluble de ces structures colloïdales sont-elles préservées suffisamment longtemps pour jouer un rôle au cours de la croissance granulaire ?*

***Sous conditions « douces » à 210°C :*** à la température la plus basse permettant d'assurer la cristallisation des poudres PZT, 4 heures permettent d'atteindre des densités comparables à celles des poudres obtenues à 265°C durant 2h. D'après les clichés observés, la nature du précurseur utilisé préconditionne la morphologie des poudres cristallisées.

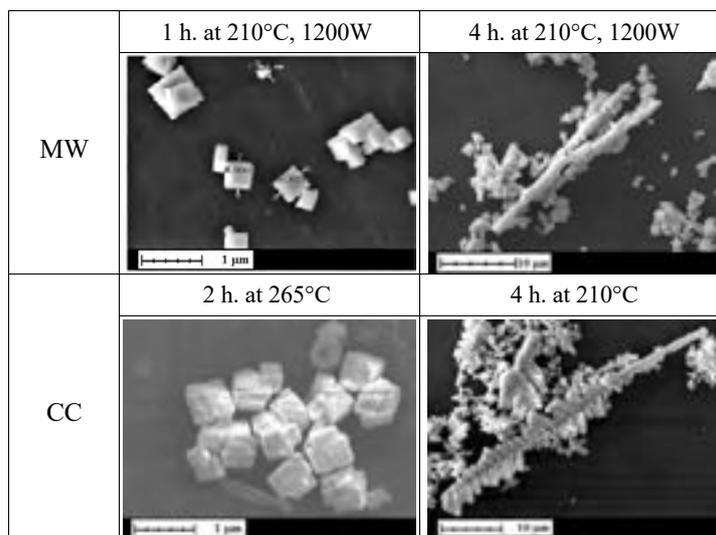
## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

En effet, si dans chacun des cas la présence de cubes nous indique un mécanisme de croissance par dissolution-précipitation classique, il est apparu une population de grains à morphologie inattendue. Les cristaux PZT issus de la thermolyse du gel A sont majoritairement sous forme de **dendrites** de grande taille (entre 10 et 20 $\mu\text{m}$ ), alors que B ou C ne produisent jamais de dendrites. Nous constatons aussi expérimentalement (figure 4) des nucléations secondaires des PZT formés plus spécifiquement dans le cas de la thermolyse de A.

**Origine des dendrites ?** Nous savons, par les études de modélisation 3D, que l'encombrement induit par les groupements organiques autour des cations métalliques décroît de A à C. Au cours du traitement hydrothermal du précurseur A, sa « dissolution réactive » (solvolysé qui conduit à une germination en oxyde) doit être lente et progressive, grâce à sa conformation spécifique déployée, à ligands organiques très structurants et hydrophobe. Ainsi, une fraction des germes déjà formés en solution restent intimement en contact avec les édifices colloïdaux préservés (gel précurseur peu ou pas encore solvolysé). Ces véritables réservoirs d'atomes prédisposés au contact des germes naissants assistent une germination/croissance rapide, à direction privilégiée. Les nucléations secondaires peuvent probablement être initiées selon le même principe dès que des germes se déposent ou naissent à la surface des PZT à formes aciculaires obtenues.

### ○ Assistance micro-ondes / Chauffage conventionnel

Le traitement sous micro-ondes des précurseurs conduit aux mêmes constats morphologiques qu'avec un chauffage conventionnel. Des différences granulométriques sont aussi observables, le chauffage micro-ondes accélérant la croissance des grains de PZT. A titre d'exemple, après 4h de chauffage micro-ondes à 210°C, la taille des grains atteint en moyenne 25 $\mu\text{m}$  au lieu de 10 $\mu\text{m}$  par voie conventionnelle (210°C, 4h).



**Figure 5** – Clichés MEB de grains de PZT obtenus à partir du **précurseur A**. Changement de la morphologie des cristaux selon le temps de traitement thermique sous micro-ondes (MW) ou chauffage conventionnel (CC)

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

Côté morphologique, la **figure 5** confirme l'apparition de croissance monodirectionnelle en dendrite exclusivement via le précurseur A, pour un temps suffisamment long de chauffage à 210°C quel que soit le mode de chauffage. En particulier, la croissance nettement plus rapide sous micro-ondes des dendrites semble limiter fortement les nucléations secondaires constatées sous chauffage conventionnel.

### III) Conclusions générales

Bien que les mécanismes de précipitation hydrothermale unanimement reconnus soient liés à un faible nombre de paramètres, tous faciles à maîtriser expérimentalement (température, temps, distributions molaires, concentration en minéralisateur), la modification de ces paramètres standards ne permet pas de modifier significativement la morphologie des poudres obtenues. Nos investigations expérimentales ont permis de lever ce verrou scientifique, et de poser un certain nombre d'hypothèses théoriques par un « *concept de Gel précurseur* », inducteur de propriétés morphologiques des oxydes formés au cours d'un *procédé hydrothermal modéré* (pression autogénérée <40 bars, (KOH)=1 mol.L<sup>-1</sup>) sous chauffage conventionnel ou non. En particulier, il est vérifié que la morphologie des poudres de PZT dépend fortement de la nature des ligands alkoxy -OR qui impose une structure tridimensionnelle spécifique du précurseur bimétallique initialement formé, à condition que la température soit suffisamment basse (ici, 210°C) pour en bénéficier. La thermodépendance de la solubilité du gel colloïdal en solution aqueuse, accentuée par son caractère polymérique, module le mécanisme de germination. Pour généraliser, le mécanisme de précipitation des oxydes peut être attribué à la dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation des formes oxydes insolubles. Ainsi, toutes les contraintes diminuant la cinétique de dissolution (contraintes stériques autour des espèces cationiques, conditions hydrothermales moins sévères) favorisent une étape de germination-croissance probablement « assistée » par la forme du gel précurseur, au regard de l'apparition de dendrites dans le cas d'une conformation spatiale (du type A) ajustée par des ligands isopropylates. Il est donc possible d'adapter les précurseurs pour modifier la forme des grains finaux. Dans le cas de PZT, plus Zr et Ti sont entravés par des groupes organiques, plus l'on privilégie une orientation préférentielle au cours de la germination-croissance sous conditions douces. Les PZT de forme dendritique qui en résultent pourront être des constituants de départ pour la fabrication de céramiques PZT texturées améliorées. Cela a permis d'initier l'idée d'une thèse de doctorat soutenue en 2005 (Stéphanie Devemy), que j'ai encadré pour la synthèse de grains PZT de formes aciculaires et/ou allongées (dendrites notamment). Leur intégration dans des barbotines de PZT dédiées à un procédé de coulage en bandes visait à provoquer une orientation granulaire privilégiée (texturation) préservée après déliantage et frittage pour exalter les propriétés piézoélectriques de ces couche céramiques épaisses de PZT.

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

En utilisant des précurseurs modifiés « à façon » par le choix de ligands alcoolates adaptés en amont, une nouvelle voie de recherche a été trouvée, ouvrant de nombreuses perspectives en synthèse chimique pour mieux contrôler la morphologie de poudres céramiques. Les travaux de thèse qui en ont découlés, et sur lesquels j'ai participé activement au LMCPA, ont en commun d'exploiter ce concept dans l'espoir de fabriquer des poudres céramiques de formes originales et à haute surface spécifique, peu ou non accessibles à ce jour, par le contrôle de la structure du gel formé initialement. Sur la base de ce concept, la voie hydrothermale a été étudiée sur d'autres thèses dans les conditions nettement plus douces, à des températures inférieures à 150°C sur des temps plus long, afin de privilégier ou exalter ce type de contrôle mis en évidence.

### IV) Présentation et commentaires sur les articles publiés en lien avec cette thématique

Ce paragraphe vise à présenter et à analyser deux articles <sup>[TH01], [TH02]</sup> (voir *Supplément partie 1 – page 21*) qui concernent mes premières collaborations dans l'équipe « Synthèse de poudres » de type pérovskites dont les conditions de synthèse difficiles à maîtriser au sein d'un four constituent une problématique propre aux céramiques.

Il est important que les poudres utilisées aient une capacité à induire un frittage optimal (en particulier à des températures de frittage modérées) avec une homogénéité chimique des cations majoritaires (Zr, Ti) et des dopants. Dans cette problématique, l'échelle de précision chimique dans les céramiques est probablement nanométrique, et il y a peu ou pas de sonde d'analyse présentant cette résolution. Cependant, les propriétés finales des céramiques structurées en domaines (électriques, piézoélectriques et ferroélectriques) sont très sensibles à ces états nanométriques. Il est tentant de les relier avec la qualité de la synthèse.

Le premier article **[TH01], page 22**, concerne une approche de la détermination des fluctuations en  $Zr^{4+}$  et  $Ti^{4+}$  dans les céramiques PZT. Pour cela, différents protocoles de synthèse (par voie solide et voie hydrothermale) sont comparés :

- (1) *Par voie solide*, la solution solide PZT est obtenue par diffusion à l'état solide lors de la synthèse de la poudre : il doit rester une certaine amplitude de fluctuation en  $Zr^{4+}$  et  $Ti^{4+}$  qui perdure après frittage dans la céramique. Ces fluctuations sont probablement plus faibles après synthèse hydrothermale mais perdurent également après frittage. En effet, si le mouvement des joints de grains associé à la croissance de la microstructure, participe positivement à l'homogénéisation de composition lors du frittage, cette dernière n'est pour autant pas parfaite.
- (2) *Par voie hydrothermale*, la difficulté repose sur les très grandes différences de réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse/condensation des alcoolates de titane et de zirconium. Mal maîtrisée, cela peut conduire à une partition chimique à l'échelle micrométrique dans le gel. Par analogie avec le cas

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

du titanate de baryum, le gel obtenu consiste en un oxy-hydrate complexe d'ions tétravalents ( $\text{Ti}^{4+}$  pour BT,  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  pour PZT) sur lequel sont adsorbés/absorbés les ions bivalents ( $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ ). Ces derniers sont relativement labiles : le protocole de synthèse est à optimiser (lavages après synthèse, ajouts quantifiés d'excès de  $\text{Ba}^{2+}$  ou de  $\text{Pb}^{2+}$ ) pour obtenir finalement la stœchiométrie désirée. Dans le cas particulier de PZT, il semble que le mécanisme de synthèse soit essentiellement un mécanisme *in-situ*. Ce qui sous-entend que le précurseur gélifié avec toutes ses imperfections se condense/déshydrate sur lui-même sans faire appel à un mécanisme de dissolution-précipitation. Dans ce cas, le réarrangement cationique est donc limité et la partition chimique initiale (du précurseur gélifié) n'est donc que partiellement diminuée au cours du processus de synthèse. En tout état de cause, une partition chimique en  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  dans le gel ne peut être totalement résorbée par le traitement hydrothermal. En comparaison, pour la voie solide, il est possible d'obtenir de très bonnes qualités d'homogénéité chimique à condition d'augmenter significativement les temps de traitement de chamottage, au détriment de la réactivité des poudres (grossissement des grains, agglomération) et d'un risque de perte de plomb.

Des analyses par STEM-EDS permettent de quantifier ces fluctuations à l'échelle nanométriques. Parallèlement, l'état d'homogénéité est apprécié par analyse des profils de raies obtenus par DRX. Il est supposé que l'élargissement des raies de diffraction sont majoritairement dépendantes de ces fluctuations. Cela revient à supposer que les tailles apparentes des cristallites, dans ce cas spécifique, sont majoritairement définies par ces seules fluctuations. Cette hypothèse a été vérifiée et présentée dans cet article. Il y est clairement montré *l'effet bénéfique de la voie hydrothermale* sur l'état d'homogénéité en cations tétravalents dans le PZT.

Le deuxième article [TH02], page 29, concerne une complexification de la synthèse hydrothermale de céramiques PZT. Il s'agit ici de la doper (dopants de structure qui vont modifier les caractéristiques piézoélectriques de la phase pérovskite, et agents de frittage qui permettent d'abaisser la température de frittage). Sur les poudres, la qualité des compositions en dopants et en éléments majoritaires sont appréciés par ICPAES. Le protocole de synthèse hydrothermale a pu être optimisé pour obtenir l'intégration des dopants. L'état d'homogénéité chimique est ici apprécié par DRX selon le protocole décrit dans l'article précédent.

Là encore, il est clairement montré l'effet bénéfique de cette synthèse hydrothermale, non seulement en homogénéité en  $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$  mais aussi en homogénéité des différents dopants. Cet état amélioré des poudres conduit à des frittages à plus basses températures et à des pièces céramiques améliorées d'un point de vue piézoélectrique.

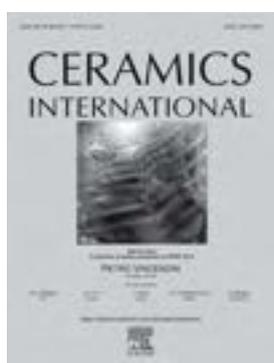
Dans chacun des cas, le plus important se passe dès l'étape d'attaque des précurseurs alcoolates, comme discuté dans cette première partie du mémoire. Le design des précurseurs organométalliques est bien l'étape première et nécessaire pour le développement de ces matériaux.

## Supplément partie 1

### Articles co-écrits et publiés

Sur le thème :

Synthèse hydrothermale de poudres pour la confection de matériaux piézoélectriques PZT à phase morphotropique, dopés ou non



*Ceramics International*  
Impact Factor: 3,45



*Materials Letters*  
Impact Factor: 3,02



*Journal of European Ceramic Society*  
Impact Factor: 4,03

[TH01] “STEM-X-EDS analysis of morphotropic PZT ceramics. Analysis of Zr/Ti + Zr values fluctuation depending on microstructure and synthesis route of powders”

C. Courtois, J. Crampon, P. Champagne, C. Cochrane, N. Texier, and A. Leriche  
*Ceram. Int.*, vol. 32, no. 7, 2006.....22

[TH02] , “Hydrothermal synthesis of doped PZT powders: Sintering and ceramic properties”

N. T. Mandoki, C. Courtois, P. Champagne, and A. Leriche  
*Mater. Lett.*, vol. 58, no. 20, 2004.....29

[TH01]



Ceramics International 32 (2006) 767–773

CERAMICS  
INTERNATIONAL

www.elsevier.com/locate/ceramint

## STEM-X-EDS analysis of morphotropic PZT ceramics Analysis of Zr/Ti + Zr values fluctuation depending on microstructure and synthesis route of powders

Christian Courtois <sup>a,\*</sup>, Jacques Crampon <sup>b</sup>, Philippe Champagne <sup>a</sup>,  
Cedric Cochran <sup>c</sup>, Nathalie Texier <sup>a</sup>, Anne Leriche <sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire Matériaux et Procédés, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambésis,  
Zone Ind. du Champ de l'abbesse 59600 Maubeuge, France*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, UMR-CNRS 8008, Bâtiment C 6,  
Université des Sciences et Technologies de Lille 59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France*

<sup>c</sup> *ENSAIT 9, rue de l'Ermitage, BP 30329, 59056 Roubaix Cedex 01, France*

Received 14 March 2005; received in revised form 30 April 2005; accepted 19 May 2005  
Available online 12 September 2005

### Abstract

A TEM-EDS analysis technique is applied to estimate dopant incorporation and Zr/Zr + Ti fluctuation in morphotropic PZT ceramics starting from powders synthesized by two routes. A solid-state synthesis route leads to less reactive powders requiring severe conditions to reach full densification. The hydrothermal route leads to more reactive powders that can be fully densified at lower temperature. In addition, the influence of Ni addition was analyzed.

Zr/Zr + Ti fluctuations were estimated by the standard deviation of concentrations carried out by chemical analyses.

It was shown that there is no significant partitioning of Zr and Ti inside a grain or in the ceramic. Each PZT material appears to be homogenous with a constant value of standard deviation of Zr/Zr + Ti ratios. The obtained values depend mainly on the presence or not of Ni addition whatever the nature of the chosen synthesis route. Standard deviation values of Zr/Zr + Ti ratios appear to be in accordance with literature values estimated by high temperature X-ray diffraction broadening. Results are also discussed relatively to some piezoelectric properties and more particularly to the quality mechanical factor.

© 2005 Published by Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.

**Keywords:** A. Powders; chemical preparation; B. Electron microscopy; B. X-ray methods; D. PZT

### 1. Introduction

Lead zirconate titanate with general formula  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) exhibits a complete solid solution between lead titanate  $\text{PbTiO}_3$  (PT) and lead zirconate  $\text{PbZrO}_3$  (PZ) [1] at room temperature. The ferroelectric region of the phase diagram consists mainly of two different regions: a Zr-rich rhombohedral region and a Ti-rich region; they are separated by a phase boundary which is nearly independent of the temperature. It is now well established that the

tetragonal phase in the titanium-rich side of the binary system and the rhombohedral one in the zirconium-rich side are separate by a monoclinic phase around  $x = 0.48$  [2]. The stable monoclinic phase recently discovered in the PZT system close to the morphotropic phase boundary (MPB) acts as a link between the rhombohedral and the tetragonal phase explaining the high piezoelectric activities usually observed around this MPB composition.

Many authors have tried to understand the nature of the MPB and of the phase stabilized around this specific composition. Several experimental difficulties explain why this transition is not clearly understood or why it is so difficult to compare results from one author to another.

\* Corresponding author. Tel.: +33 3 2753 1669; fax: +33 3 2753 1667.  
E-mail address: christian.courtois@univ-valenciennes.fr (C. Courtois).

# Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

768

C. Courtois et al. / *Ceramics International* 32 (2006) 767–773

In PZT ceramics, experimental data concerning evidence of this MPB are based on the observation of specific X-ray diffraction pattern measured generally at ambient temperature.

The X-ray diffraction patterns are not easy to analyze. The occurrence of MPB is made obvious through the coexistence of a mixture of specific diffraction peaks (generally T + R, and for some M). But the exact positions of these peaks depend on strains, composition of each phase, whereas the shape and the broadening depends on microstrains, crystallite size and more specifically for this solid solution on chemical fluctuations  $\Delta x$  leading on  $d$ -spacing fluctuation and so multiple and additional broadening effects  $\Delta x$  in each phase. These multiple contributions affect the diffraction diagram in a complex way explaining why some discrepancies can be observed in the literature. They concern the position (in composition) of the MPB, the nature of the stabilized phases (in nature and in composition) and their homogeneities (in chemical composition (Zr/Ti + Zr) and microstrains distributions).

Concerning chemical fluctuations, it can be admitted that some remain in the ceramic form as they are frozen in during the elaboration of the ceramic. These remained chemical fluctuations (in term of Zr and Ti location) perturb the ambient diffraction diagram. Some distributions of  $d$ -spacing, caused by these fluctuations, incite to a broadening of diffraction peaks. Cross and other authors [3,4] have proposed a model of PZT ceramics describing them as an aggregation of monophasic grains. It is assumed that the grain boundary motion, during the thermal treatment corresponding to the sintering step, flattened the chemical fluctuations in each grain. As a consequence, the chemical fluctuation amplitude is related to coarsening during sintering. Some dependence between grain growth and chemical fluctuation amplitude has been pointed out and experimentally verified. These results are based on the interpretation of the ambient X-ray diffraction pattern of prepared ceramics. The MPB is described as a mixture of rhombohedral and tetragonal phases; each phase having a specific composition. By means of XRD refinement, the composition of each phase and their amount are calculated. It is shown that the gap of composition of R and T phases (interpreted in terms of MPB width) decreases as the grain size increase. The dependence follows the relation  $\Delta x \approx G^{-3}$ . From an experimental point of view, the inverse dependency of the apparent composition gap, and therefore of the MPB width, on the quality of synthesis of PZT (powder synthesis routes, amplitude of pre-thermal treatment in oxide powder synthesis routes, sintering conditions ...) has been clearly shown. But their interpretation in terms of chemical fluctuations and apparent MPB width is linked to a hypothesis postulated for the interpretation of X-ray diffraction pattern and to the quality of refinement. More accurate experimental and interpreted results are probably those from Noheda et al. [2]. The X-ray diffraction pattern is registered at temperatures higher than the Curie transition

temperature. The X-ray diffraction pattern consists of isolated cubic peaks. Their width (broadening) is explained in terms of  $d$ -spacing fluctuations resulting from chemical fluctuations. In addition, this analysis demonstrates the existence of a monoclinic phase. In that case, internal chemical fluctuations, for the pure PZT ceramics are very low  $\Delta x \approx 0.003$  in the MPB range.

All these interpretations are dependent on the quality of X-ray diffraction registration and their refinement. Therefore, it would be interesting to have another way to measure those internal chemical fluctuations.

This is precisely the objective of this paper. We propose to estimate the amplitude of the chemical fluctuations directly by X-ray EDS analysis during TEM measurements.

We dispose of several doped PZT ceramics obtained starting from different powder sources. A first one consists of a solid-state synthesis route leading to not very reactive powders. In order to reach an almost full densification, the sintering conditions are quite severe. A second one consists of a chemical/hydrothermal synthesis route, leading to a more reactive powder. The sintering conditions are drastically lowered and permit the synthesis of dense ceramics. All these ceramics are multidoped in the same manner and exhibit at room temperature a complex X-ray diffraction pattern, characteristic for MPB.

These ceramics were very closely analyzed in terms of global chemical composition by means of X-ray fluorescence for  $x = (\text{Zr}/\text{Ti} + \text{Zr})$  ratio and ICP-AES for doping elements. On the other hand, some piezoelectric characteristics have been determined and could be useful for ultimate interpretation.

For this work, additional chemical analyses were done locally with a TEM-EDS equipment in the STEM mode using beam diameters of about 5 nm and allowing to compare (Zr/Ti + Zr) ratios and doping element concentrations, from one grain to another, by crossing throughout a grain and from one ferroelectric domain to another. The results are compared with the literature data.

## 2. Experimental

### 2.1. PZT ceramics

Two powders synthesis routes, described in detail in [5], have been used, a solid-state synthesis one (ceramics labeled C) and a hydrothermal one (ceramics labeled H). Their stoichiometric composition corresponds to the formula:  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.51})_{0.94}(\text{Mn}_{0.0252}\text{Sb}_{0.0192}\text{W}_{0.0156})\text{O}_3$ . Four ceramics were analyzed: with and without 0.8758 mol% of nickel addition for both oxide and hydrothermal routes.

The nominal and global compositions of these ceramics have been determined and are presented in Table 1.

The main steps of solid-state synthesis route are as follows: (i) mixing of oxide powders, de-agglomeration in alcohol suspension; (ii) calcination at 820 °C, 5 h; (iii) final

# Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

C. Courtois et al. / Ceramics International 32 (2006) 767–773

769

Table 1  
Composition of the different powders used in this work as starting materials for the realization of ceramics

	Composition (at.%) <sup>a</sup>				$x^b$
	Mn	Sb	W	Ni	
Target values	0.504	0.384	0.312	0.175	0.49
Powders					
C	$0.504 \pm 4.10^{-3}$	$0.372 \pm 0.012$	$0.340 \pm 2.10^{-3}$	–	0.50
C–Ni	$0.510 \pm 0.01$	$0.378 \pm 0.01$	$0.342 \pm 4.10^{-3}$	$0.185 \pm 6.10^{-3}$	0.49
H	$0.544 \pm 4.10^{-3}$	$0.386 \pm 4.10^{-3}$	$0.344 \pm 4.10^{-3}$	–	0.50
H–Ni	$0.534 \pm 4.10^{-3}$	$0.400 \pm 0.01$	$0.328 \pm 4.10^{-3}$	$0.192 \pm 0.01$	0.48

<sup>a</sup> Determined by means of ICP-AES All numbers are significant.

<sup>b</sup>  $x = ([Zr])/([Zr] + [Ti])$ , [Zr] and [Ti] are determined by X-ray fluorescence. All numbers are significant.

de-agglomeration. Hydrothermal synthesis was conducted as follows: (i) mixing in alcohol of  $Ti(PrO)_4$  and  $Zr(PrO)_4$  in stoichiometric amount; (ii) hydrolysis with a 80–20 vol.% mixture of water + alcohol; (iii) filtration, dispersion in water, addition of lead nitrate (30 mol% excess) and KOH up to  $[KOH] = 1$  M in the final product; (iv) hydrothermal treatment at 265 °C, 45 bar, 2 h; (v) washing and drying.

Depending on the synthesis route, different sintering conditions were chosen. This procedure enables us to produce various fully densified PZT ceramics with and without Ni addition and with different grain sizes. The sintering conditions and some of the characteristics are presented in Table 2.

## 2.2. X-ray diffraction measurements

High temperature X-ray diffraction measurements were carried out at 550 °C using a Siemens D5000, on powders obtained by crushing sintered samples and annealing at 800 °C for 12 h. In this state, the powders are supposed free of thermal microstrains. Therefore, the broadening effect can be interpreted in terms of crystallite size and specific microstrains linked to chemical fluctuations. XRD measurements at 550 °C were carried out with a step of 0.002° and with a counting time of 10 s.  $BaF_2$  was taken as an internal standard.

## 2.3. TEM-EDS procedure

After cutting and polishing and dimpling, 30- $\mu$ m thick samples were Ar ion-milled (Gatan) to electron transparency at 5 kV, with an incident beam angle of 12°. The thin foils

were coated with a thin carbon layer to promote electrical charge conduction. Microstructure was investigated with a transmission electron microscope (TEM) Philips CM30, operating with a  $LaB_6$  filament at 300 kV. Quantitative chemical analyses were collected using an X-EDS (X-ray energy dispersive spectroscopy) attachment in the STEM mode (scanning TEM) using beam diameters of about 5 nm. X-rays were detected using a Si detector (Noran) with an ultra-thin window. Relative concentrations were obtained using a Vantage<sup>®</sup> software (version 2.3.2). K-factors for Zr and Ti were experimentally determined by the parameterless method [6] using oxide standards. Theoretical density of samples were taken at 8.00 g cm<sup>-3</sup>. The thickness determination of the analyzed area for the absorption correction procedure was based on the principle of electro-neutrality valid for ionic and stoichiometric compounds [7]. When recording the concentration profiles performed across domain boundaries, care was taken to obtain compositions with minimum overlap effects by orienting the interfaces parallel to the electron beam.

## 3. Results

### 3.1. X-ray diffraction

Peak broadening for the four powders versus diffraction angle is presented at Fig. 1. It can be seen that the broadening is dependent on diffraction angle meaning that  $d$ -spacing fluctuations depend on crystallographic orientation. It is therefore doubtful that from this broadening effect we could extract more information about chemical fluctuations.

Table 2  
Sintering conditions and some characteristics of the as obtained ceramics

Sintered materials	Powder synthesis route	Sintering conditions	Relative density <sup>a</sup> (%)	Grain size <sup>b</sup> ( $\mu$ m)	$Q_m^c$
C	Oxide	1150 °C 2 h	96.6	$3.3 \pm 0.5$	$90 \pm 10$
C–Ni	Oxide	1150 °C 2 h	92.2	$7.9 \pm 0.7$	$1207 \pm 134$
H	Hydrothermal	950 °C 4 h	95.0	$4.1 \pm 0.1$	$2472 \pm 115$
H–Ni	Hydrothermal	950 °C 4 h	95.5	$6.5 \pm 0.7$	$1579 \pm 112$

<sup>a</sup> Theoretical value is taken at 8.00 g cm<sup>-3</sup>.

<sup>b</sup> By SEM observations on etched ceramics: of intercepted line method on 80–150 grains.

<sup>c</sup> Mechanical quality factor.

# Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

770

C. Courtois et al. / Ceramics International 32 (2006) 767–773

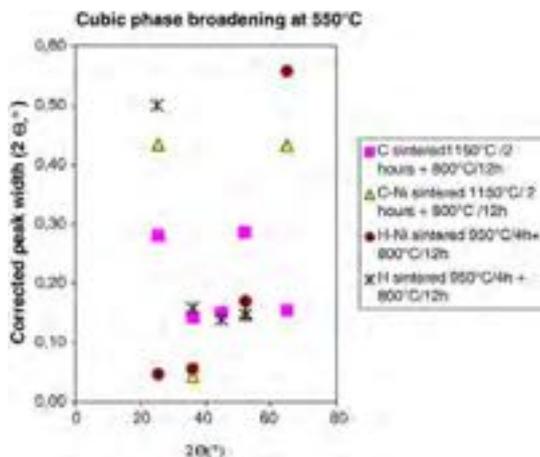


Fig. 1. Corrected peak width of the four powders vs. diffraction angle.

### 3.2. TEM and EDS analysis

#### 3.2.1. Incorporation of dopants

Local analyses were carried out on the four ceramics. All the ceramics appear to be homogeneously doped. For each one, several local analyses were carried out on a grain, some at boundaries and by comparing several grains. No significant segregation of dopants is observed. Whatever the ceramic analyzed, they appear to be homogeneously doped. Some precipitates are observed in sample C–Ni. Local analysis confirmed them as almost pure zirconia. As an example, we show on Figs. 2 and 3 TEM observation of ceramics H–Ni and C–Ni. For each one, the grain boundary appears to be almost pure. Ferroelectric domains are observed inside grains. Specific precipitation of zirconia is pointed out in ceramic C–Ni.

#### 3.2.2. Chemical composition homogeneity

During the same experiments, Zr and Ti concentrations were measured. Results are presented in Table 3. Different sets of analysis were carried out. We have chosen specific grains (small ones, big ones, in order to be representative for the whole microstructure). In each of these grains, several analyses were made. Conversely, we also have made one analysis by grain but in several ones chosen stochastically.

These values have been analyzed from a statistical point of view (variance analysis).

From this analysis, it is shown that, for a specific ceramic, whatever the localization of the set of analysis (in a specific grain, in another, randomly, across a grain), the mean values of Zr/Zr + Ti ratio are comparable with a confidence interval higher than 95%. Testing the accuracy of a set of measurements, it is shown that they are comparable with a confidence interval higher than 95%.

Bulk chemical compositions are in agreement with the X-ray fluorescence analyses ( $x = 0.50$  for C and H,  $x = 0.49$  for



Fig. 2. STEM observation of ceramic H–Ni.

C–Ni,  $x = 0.48$  for H–Ni). These values are in the same order of magnitude, but show same trend: for C and H samples the Zr/Ti composition is weakly larger than for the C–Ni and H–Ni samples.

On the other hand, for each sample, the chemical fluctuations amplitude do not significantly differ whether measured from one grain to another, from random analyses or through a grain.

So, it can be concluded that no significant difference exists in a ceramic, concerning the mean values of Zr/Zr + Ti ratios and the width of their distribution. If we consider that these distributions are mainly limited by chemical fluctuation of Zr and Ti concentrations, this means that these chemical fluctuations do not depend of the nature of the grain, the localization of the measurements and are comparable to the mean values of the whole ceramic.

As it has been demonstrated that these ceramics consist of matter without substructure of Zr and Ti, let us compare them in a global manner.

These results are listed in Table 3. For each ceramic, the mean values of Zr/Zr + Ti and deviation from the mean



Fig. 3. STEM observation of ceramic C–Ni. Specific precipitation of zirconia is identified.

# Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

Table 3  
Results for the four ceramics expressed as mean values of  $x = (Zr/Ti + Zr)$  ratio and deviation from the mean of atomic ratio  $x = (Zr/Ti + Zr)$

Ceramics	Grain 1	Grain 2	Grain 3	Randomly	Across a grain	Mean value	Pooled estimate of standard deviation
C						0.4810	0.0148
$x$	0.498	0.465	0.482	0.483			
$\sigma_{(Zr/Zr + Ti)}$	0.013	0.016	0.014	0.015			
X ICP-AES = $0.50 \pm 10^{-2}$	3 analyses	4 analyses	2 analyses	3 analyses			
C–Ni						0.4780	0.0093
$x$	0.486	0.478	0.478	0.478	0.475		
$\sigma_{(Zr/Zr + Ti)}$	0.008	0.011	0.008	0.009	0.010		
X ICP-AES = $0.49 \pm 10^{-2}$	4 analyses	2 analyses	3 analyses	6 analyses	10 analyses		
H						0.4840	0.0104
$x$	0.481			0.488			
$\sigma_{(Zr/Zr + Ti)}$	0.013			0.004			
X ICP-AES = $0.50 \pm 10^{-2}$	4 analyses			3 analyses			
H–Ni						0.4750	0.0096
$x$	0.475	0.477		0.489	0.472		
$\sigma_{(Zr/Zr + Ti)}$	0.016	0.004		0.014	0.008		
X ICP-AES = $0.48 \pm 10^{-2}$	3 analyses	3 analyses		3 analyses	14 analyses		

(pooled estimate of standard deviation) are calculated. Mean values are comparable with a probability higher than 95%.

Conversely, if we compare the accuracy of these measurements from a global ceramic point of view (expressed here by the pooled estimate of standard deviation), these values differ significantly in some cases. They are comparable for ceramics containing Nickel addition whatever the nature of powder synthesis route. The value of this standard deviation is 0.009. The accuracy of the measurements are significantly different, with a confidence interval higher than 95%, if we compare the ceramic with and without Ni addition, whatever the process chosen for the synthesis of the powders. The value of this standard deviation is 0.012. Note that thermal treatment of sintering has no specific effect of the width of Zr/Zr + Ti distribution. Hydrothermal synthesized powders are sintered at lower temperature. The thermal treatment leads to the same ceramic from a chemical point of view. PZT ceramics are more homogenous with Ni addition and less homogeneous without Ni addition.

### 3.2.3. Compositional profiles across ferroelectric domains

Compositional profiles across ferroelectric domains have been recorded, for C–Ni and H–Ni ceramics. The domains measured were limited to those tilted in a way such that domain wall planes were parallel to the electron beam direction. Results are given in Fig. 4a and b and Table 4, and in Fig. 5a and b and Table 5, for C–Ni and H–Ni, respectively.

If we analyze these results, it can be concluded that average values of Zr/Ti + Zr ratio of bright and dark areas are identical (>95%). The same conclusion can be taken concerning standard deviation.

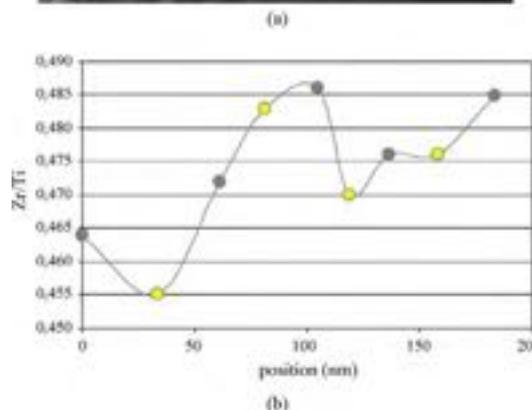
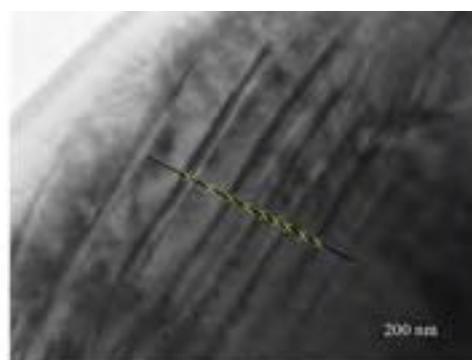


Fig. 4. Ceramic C–Ni (a) local analyses in a grain across ferroelectric domains; (b) results of analyses (grey points correspond to domains in dark contrast and the other to ones in bright contrast).

# Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

772

C. Courtois et al. / Ceramics International 32 (2006) 767–773

Table 4  
Experimental values of Zr/Ti + Zr composition ratio determined as localized in Fig. 2a

Mean values of Zr/Ti + Zr (9 analyses)	0.474
Mean values of Zr/Ti + Zr on dark areas (5 analyses)	0.477
Mean values of Zr/Ti + Zr on bright areas (4 analyses)	0.471
Deviation from the mean (total)	0.010
Deviation from the mean (dark areas)	0.009
Deviation from the mean (bright areas)	0.012

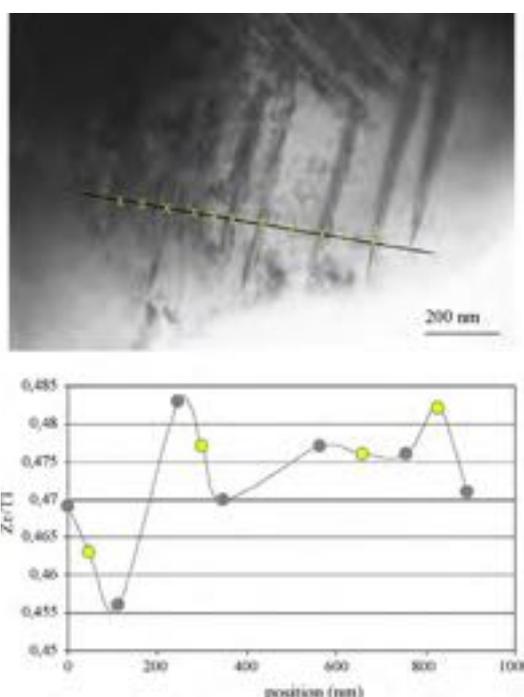


Fig. 5. Ceramic H–Ni (a) local analyses in a grain across ferroelectric domains; (b) results of analyses (grey points correspond to domains in dark contrast and the other to ones in bright contrast).

Therefore, it is obvious that no significant composition gradient or clear composition modulation of Zr/Ti + Zr ratio was detected, for the spatial resolution achieved in the present analytical STEM examination, by comparing the value of one ferroelectric domain to an adjacent one.

Table 5  
Experimental values of Zr/Ti + Zr composition ratio determined as localized in Fig. 3a

Mean values of Zr/Ti + Zr (11 analyses)	0.473
Mean values of Zr/Ti + Zr on dark areas (7 analyses)	0.472
Mean values of Zr/Ti + Zr on bright areas (4 analyses)	0.475
Deviation from the mean (total)	0.008
Deviation from the mean (dark areas)	0.008
Deviation from the mean (bright areas)	0.008

If we compare the two ceramics with their global composition, pooled estimate of standard deviations (i.e. indicative chemical fluctuations) for C–Ni and H–Ni samples, are comparable. It is confirmed that there is no significant partitioning of Zr and Ti in the ceramics. As they both contain Ni addition, standard group deviation of Zr/Zr + Ti is comparable.

## 4. Discussion and conclusion

Ni addition effect can be estimated by comparing both hydrothermal and solid state synthesized powders. Ni acts as a sintering aid and promotes grain growth during sintering. We have shown [5] that for solid-state synthesized powders, Ni addition favors densification and decreases the sintering temperature range by 100 °C. For hydrothermal powders, Ni addition does not affect significantly the sintering temperature range. The powders are intrinsically reactive wherever they are doped with Ni or not. For solid-state synthesized powder, the mean grain size is increased by 2.3 (3.3–7.9 μm) if Ni is added. As Ni is less effective for hydrothermal powders, but also as the sintering conditions (950 °C/2 h) for these more reactive powders are lower, the mean grain size is only increased by 1.6 (4.1–6.5 μm). These conditions are likely to promote densification prior to grain growth. If we analyze Ni addition effect with respect to the quality factor  $Q$ , Ni addition has a strong and positive effect on ceramic C and a slight and negative one on ceramic H. It seems that Ni addition has a dual and contradictory effect. On the one hand, it favors densification and promotes grain growth. This effect is very positive to mechanical factor and is predominant in presence of a less reactive powder, i.e. a solid state synthesized one. On the other hand, Ni addition seems intrinsically detrimental to the mechanical factor, but at a lower level. This second effect is overtaken by the sintering aid effect with solid-state synthesized powders. For hydrothermal powder, as there is a negligible sintering aid effect, presence of Ni acts as a detrimental. If trying to link  $Q$  values with estimated chemical fluctuation (pooled estimate of standard deviation of Zr/Ti + Zr ratios), it appears that there is no. Ni addition is beneficial on  $Q$  values for solid-state synthesized powders, and is detrimental for hydrothermal ones. On the contrary, Ni addition is beneficial on chemical fluctuation on both the two routes.

At this state of work,  $Q$  value seems not to be related to a low value of Zr/Zr + Ti fluctuation; in our case, the experimental area corresponds to relatively low values of chemical fluctuation. The best  $Q$  values should be obtained starting from very reactive powders without nickel addition. At the same time, this ceramic does not exhibit the lower value of Zr/Zr + Ti fluctuation ratio.

It seems that the lowest compositional fluctuations  $\approx 0.009$  obtained for our ceramics are an upper limit. It is not evident that homogeneity can be enhanced by sintering at upper temperature and/or for longer dwell time as it is

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

C. Courtois et al. / *Ceramics International* 32 (2006) 767–773

773

demonstrated by the non-effect of Ni addition (and grain growth) for hydrothermal powders. Noheda et al. [2] have estimated chemical fluctuation by means of high temperature X-ray diffraction. Their value raises  $\pm 0.003$ , which is lower than our observation. Let us remark that both results are in the same order of magnitude, demonstrating the accuracy of the estimation of internal chemical fluctuation starting from the broadening of diffraction peaks. The differences between these two values can be related either with the imperfect state of sintering of our ceramics and with their doping or either with the statistical approach of our results. On another hand, our powder diffraction peak broadening is not independent of crystallographic orientation, preventing us to perform any estimation of chemical fluctuation. This shows that results reported in the literature of have to be analysed very carefully, and a very fine approach is necessary as this of Noheda et al. [2].

Our main results consist in the impossibility to observe some significant internal composition fluctuations between ferroelectric domains neither between grains. The local analyses were chosen hazardously whatever the size of the grain. At the level of the used spatial resolution, grains appear as monophasic as the entire ceramic. The magnitude of the grain boundary motion is not, in our case, the cause of flattening of internal fluctuations. The dependence of internal fluctuation with grain growth  $\Delta x \approx G^{-3/2}$  observed by Soares et al. [4] has been observed for higher values of

internal fluctuations than in our case. We can conclude that flattening of internal fluctuations occurs by means of grain boundary motion as long as internal fluctuation remains at a high level (more than 0.012). The model proposed by Cao and modified by Soares [3,4] is valid. Below, flattening occurs by volume diffusion and is independent of grain growth.

### References

- [1] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London, 1971.
- [2] B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.E. Park, D.E. Cox, G. Shirane, A tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ , *Phys. Rev. B* 61 (2000) 8687.
- [3] W. Cao, L.E. Cross, Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate–lead titanate solid solution, *Phys. Rev. B* 47 (9) (1993) 4825–4830.
- [4] M.R. Soares, A.M.R. Senos, P.Q. Mantas, Phase coexistence in PZT ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1865–1871.
- [5] N. Texier-Mandoki, C. Courtois, P. Champagne, A. Leriche, Hydrothermal synthesis of doped PZT powders: sintering and ceramic properties, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2489–2493.
- [6] E. Van Cappellen, The parameterless correction method in X-ray microanalysis, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 1 (1990) 1–22.
- [7] E. Van Cappellen, J.C. Doukhan, Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds, *Ultramicroscopy* 53 (1994) 343–L349.

[TH02]



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT<sup>®</sup>

Materials Letters 58 (2004) 2489–2493

materials letters

[www.elsevier.com/locate/matlet](http://www.elsevier.com/locate/matlet)

## Hydrothermal synthesis of doped PZT powders: sintering and ceramic properties

N. Texier Mandoki, C. Courtois\*, P. Champagne, A. Leriche

Lab. Matériaux Avancés et Céramiques LAMAC, Hainaut-Cambrais, Université de Valenciennes et du UPHC, Zone Ind. du Champ de l'Abbeuse, F-59600 Maubeuge, France

Received 16 January 2003; received in revised form 5 March 2004; accepted 16 March 2004  
Available online 10 May 2004

### Abstract

We present here the sintering behaviour, the ceramic characteristics and the electrical properties of PZT prepared from new hydrothermal powders. These results are compared with classical calcined ceramic properties. PZT powders are doped corresponding to the formula  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.51})_{0.94}\text{Mn}_{0.0252}\text{Sb}_{0.0192}\text{W}_{0.0156}\text{O}_3 + 0.2 \text{ wt. \% NiO}$  with or without 0.8758 mol% Ni.  
© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Piezoelectric materials; Microstructure; Perovskite; Ceramic; PZT; Hydrothermal powders; Sintering; Electrical properties

### 1. Introduction

The volatility of PbO during sintering of PZT powders can be quite serious, which leads the properties of ceramics to deteriorate and to pollute the environment. In that way, it is appropriate to develop more reactive powders to allow the making of dense and homogeneous PZT ceramics at low temperature. Hydrothermal synthesis is an effective method for the production of reactive oxide powders. Generally, PZT powders are synthesised via a calcination route followed by a desagglomeration step [1,2]. High temperatures (above 1200 °C) are needed to densify PZT ceramics. At these temperatures, the volatility of PbO during sintering is quite serious, which leads the properties of ceramics to deteriorate. That is why the lowering of the PZT ceramic sintering temperature has been studied by many authors. Different methods are reported: the use of additives to form liquid phases [3,4] and the development of the chemical powder process [1] like sol-gel [5], coprecipitation [6], hydrothermal [7,8] route which lead to fine reactive and homogeneous powders.

The aim of this work is to produce PZT ceramics at low temperature for actuator applications starting from optimised

chemically synthesised powders. The composition  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.51})_{0.94}\text{Mn}_{0.0252}\text{Sb}_{0.0192}\text{W}_{0.0156}\text{O}_3 + 0.2 \text{ wt. \% NiO}$  presents a high mechanical quality factor ( $Q_m$ ) and a high piezoelectric constant ( $d_{31}$ ) [9] which are necessary for actuators. In a previous work [10], we have optimised the calcined route for this kind of products. The properties of the materials were determined and considered as a reference for the following. The sintering behaviour of the hydrothermal powders is presented here. Fully densified ceramics are obtained by sintering these powders; their electrical properties are determined and compared with the reference.

### 2. Experimental procedure

#### 2.1. Hydrothermal synthesis

A clear solution of mixed titanium isopropoxide, zirconium propoxide and antimony ethoxide is prepared in isopropanol. Once hydrolysed, the tungsten chloride solution is added and the suspension is mixed for 2 h. The precipitate is filtered to eliminate alcohol. The fresh precipitate is then redispersed in water. Aqueous solutions of lead nitrate, with an excess of 30%, and manganese nitrate are added. KOH pellets are then introduced, final KOH concentration is 1 mol l<sup>-1</sup>. In such a basic media, soluble  $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2-}$  species remains and does not react to form PZT, a 30% excess is

\* Corresponding author. Tel: +33-3-2753-1660; fax: +33-3-2764-6654.

E-mail address: [christian.courtois@univ-valenciennes.fr](mailto:christian.courtois@univ-valenciennes.fr) (C. Courtois).

# Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

2490

N. Texier Mandoki et al. / Materials Letters 58 (2004) 2489–2493

Table 1  
Powders theoretical composition

Name	Powder composition
A–B–C–D	$\text{Pb}((\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.51})_{0.94}\text{Mn}_{0.0252}\text{Sb}_{0.0192}\text{W}_{0.0156})\text{O}_3 + 0.8758 \text{ mol}\% \text{ Ni}$
E	$\text{Pb}((\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.51})_{0.94}\text{Mn}_{0.0252}\text{Sb}_{0.0192}\text{W}_{0.0156})\text{O}_3$

necessary. Hydrothermal treatment is performed for 2 h at 265 °C, under an autogenerated pressure of  $\approx 45$  bars. After the treatment, the powder is filtered and washed. The aqueous solution of nickel nitrate is then added; the suspension is mixed for 10 min and oven dried. Two kinds of powders have been prepared (with and without nickel adding), compositions are noted in Table 1.

## 2.2. Sample preparation

The powders are pressed isostatically at 300 MPa. Dilatometric characterisation are performed at  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , from 20 to 1300 °C, under a protective atmosphere to prevent lead volatilisation. The ceramics are sintered at the temperature corresponding to the maximum of densification rate for various dwell times. PZT powder is used as an atmosphere buffer. For electrical measurements, pellets are sampled from the heart of the ceramic, with thickness of 1 mm, then, polished and cleaned in acetone. Silver pastes are coated to form electrodes on both sides of the sample, and fired at 650 °C for 30 min. The samples are polarised under 3.5 kV/mm applied voltage at 80 °C in an oil bath for 1 h.

## 2.3. Characterisations

The powder compositions are systematically controlled by ICP-AES analyses (Jobin Yvon JY38S). Grain size distributions are determined using laser granulometer (Master sizer2000, malvern). Bulk densities of sintered samples are determined by the Archimedes method. The homogeneity of the PZT solid solution is determined for sintered samples by means of high temperature X-ray diffraction measurements (Siemens D5000  $\theta$ - $\theta$ ) described in a previous work [11]. The microstructures are analysed on chemically etched samples by SEM (Hitachi S-3500N). The mean grain size was determined by the linear intercept method. TEM preliminary analysis is realised on ionic thinned ceramics (JEOL JEM-200CX).

Table 2  
ICP-AES results for dopant incorporation

Powder	ICP-AES results (mol%)				Mean grain size (Sauter diameter, $\mu\text{m}$ )
	Powder	Powder	W	Ni	
Theoretical composition	2.52	1.92	1.56	0.88	
A	$2.67 \pm 0.02$	$2.00 \pm 0.05$	$1.64 \pm 0.02$	$0.96 \pm 0.05$	1.85
B	$2.72 \pm 0.03$	$1.92 \pm 0.05$	$1.71 \pm 0.02$	$0.79 \pm 0.05$	1.79
C	$2.65 \pm 0.02$	$1.94 \pm 0.05$	$1.57 \pm 0.03$	$0.88 \pm 0.03$	2.15
D	$2.72 \pm 0.02$	$1.93 \pm 0.05$	$1.55 \pm 0.03$	$0.91 \pm 0.05$	2.40
E	$2.72 \pm 0.02$	$1.93 \pm 0.02$	$1.67 \pm 0.02$	–	2.44

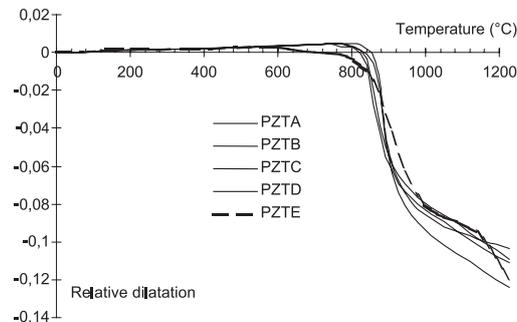


Fig. 1. Sintering behaviour for powders A, B, C, D and E.

## 2.4. Electrical measurements

Dielectric measurements are performed using a 4192A Hewlett Packard Impedance Analyser at room temperature at 1 kHz, 0.2 V. The piezoelectric properties of the samples are measured after being polarised and stabilised for 24 h, and electromechanical characteristics are calculated from the resonance measurements.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Powder composition and granulometry

The results of dopant incorporation in hydrothermal PZT powders determined by ICP-AES results are given in Table 2. Average grain sizes are also noted.

For the five powders, the dopant incorporation is totally realised for all four dopants. However, some variations in dopant incorporation are observed. They are probably due to the little volume of reaction and the filtration step. It is hoped that, by increasing batch volume, as in an industrial process, such variations will disappear. The dopant incorporation in hydrothermal doped PZT powders is achieved.

### 3.2. Sintering behaviours

Sintering behaviours for hydrothermal powders are presented in Fig. 1.

## Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

N. Texier Mandoki et al. / Materials Letters 58 (2004) 2489–2493

2491

Table 3  
Hydrothermal ceramic densities after sintering ( $d_{\text{theoretical}}$ : 8.00)

Sintering times at 950 °C (h)	2	4	6	12
PZT name	Ceramics densities (% $d_{\text{theoretical}}$ )			
PZT A	94.9	95.5	–	96.8
PZT B	95.3	–	96.3	97.0
PZT C	94.9	96.2	96.6	96.9
PZT D	94.1	95.8	96.0	96.5
PZT E	93.9	94.1	95.0	96.1

Table 4  
Hydrothermal ceramic grain sizes after sintering

Sintering time at 950 °C (h)	2	4	6	12
PZT names	Grain size ( $\mu\text{m}$ )			
PZT A	$5.0 \pm 0.4$	$6.5 \pm 0.7$	–	$7.0 \pm 0.6$
PZT B	$5.3 \pm 0.4$	–	$5.5 \pm 0.2$	$5.9 \pm 0.7$
PZT C	$5.2 \pm 0.3$	$6.0 \pm 0.7$	$5.9 \pm 0.3$	$6.5 \pm 0.3$
PZT D	$5.5 \pm 0.2$	$6.4 \pm 0.4$	$6.6 \pm 0.2$	$7.1 \pm 0.3$
PZT E	$3.8 \pm 0.2$	$3.9 \pm 0.1$	$4.1 \pm 0.1$	$4.0 \pm 0.6$

For all hydrothermal powders, sintering occurs at nearly 950 °C. Nickel adding does not influence the sintering temperature. In a previous work [11], we have shown that the calcined powders, with or without nickel adding, are fully densified at 1150 °C. The use of hydrothermal powders allows the sintering of PZT ceramics at lower temperature. The temperature gain is of about 200 °C. In the following, PZT ceramics will be prepared at 950 °C for different sintering times. Their electrical properties will be determined and compared with the properties obtained previously for calcined ceramics densified at 1150 °C.

### 3.3. Ceramics characteristics

The densities for the sintering hydrothermal samples are given in Table 3 and grain sizes in Table 4. PZT A, B, C and D and all hydrothermally synthesised in the same conditions,

and correspond to the formula  $\text{Pb}((\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.51})_{0.94}\text{Mn}_{0.0252}\text{Sb}_{0.0192}\text{W}_{0.0156})\text{O}_3 + 0.8758 \text{ mol\% Ni}$ . They differ slightly due to some lack in dopant incorporation during hydrothermal synthesis (see Table 2). All PZT ceramics with nickel adding (PZT A, B, C and D) are fully densified after sintering at 950 °C for 4 h. The PZT E (without nickel adding) needs a longer sintering time. After 6 h at 950 °C, this PZT ceramic is fully densified. The use of hydrothermal powders for the preparation of dense PZT ceramics at low temperature is successful.

The chemical fluctuations  $\Delta x$  for the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  solid solution were determined for sintered samples after crushing and thermal annealing at 800 °C during 12 h. This treatment is performed for strain relaxation. For all hydrothermal ceramics, the chemical fluctuations are of about 0.05 which is in the range of measure incertitude. With this result, we can consider that hydrothermal ceramics have good homogeneity after sintering treatment. In comparison, for calcined ceramics [11], the chemical fluctuations  $\Delta x$  after sintering at 1150 °C during 2 h are about 0.15, which is significant. The sintering temperature gain is more than 200 °C. The resultant ceramics exhibit very low chemical fluctuations despite being sintered at very low temperature, showing their high degree of reactivity. By using such a low sintering temperature, it is probable that lead volatilisation is significantly reduced.

For calcined ceramics [11], the grain size is about 3.5  $\mu\text{m}$  for composition without nickel adding and is about 8  $\mu\text{m}$  for nickel-doped PZT ceramics. It is shown that NiO addition enhance grain growth for hydrothermal and calcined ceramics. The microstructures presented in Fig. 2 confirm this result.

Nickel adding has a complex effect on PZT ceramic microstructure evolution. In a first TEM analysis, we have focused on the grain boundary characteristics.

The TEM pictures are presented in Fig. 3 for PZT A and in Fig. 4 for nickel-undoped PZT E. These ceramics have been sintered at the same temperature (950 °C) for 4 h for PZT A and 6 h for PZT E. Some microstructure differences are observed. In both ceramics, some secondary phases are observed. For the ceramic PZT E, crystallised precipitates

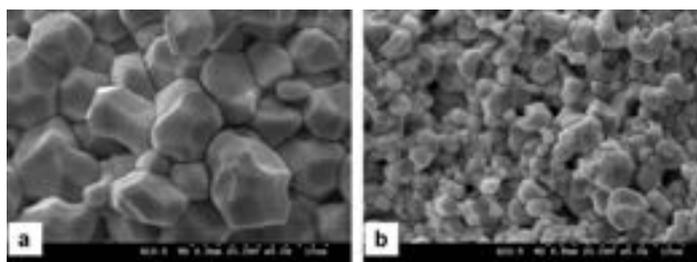


Fig. 2. Microstructure of (a) PZT B and (b) PZT E sintered at 950 °C during 6 h.

**Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques**

2492

*N. Texier Mandoki et al. / Materials Letters 58 (2004) 2489–2493*

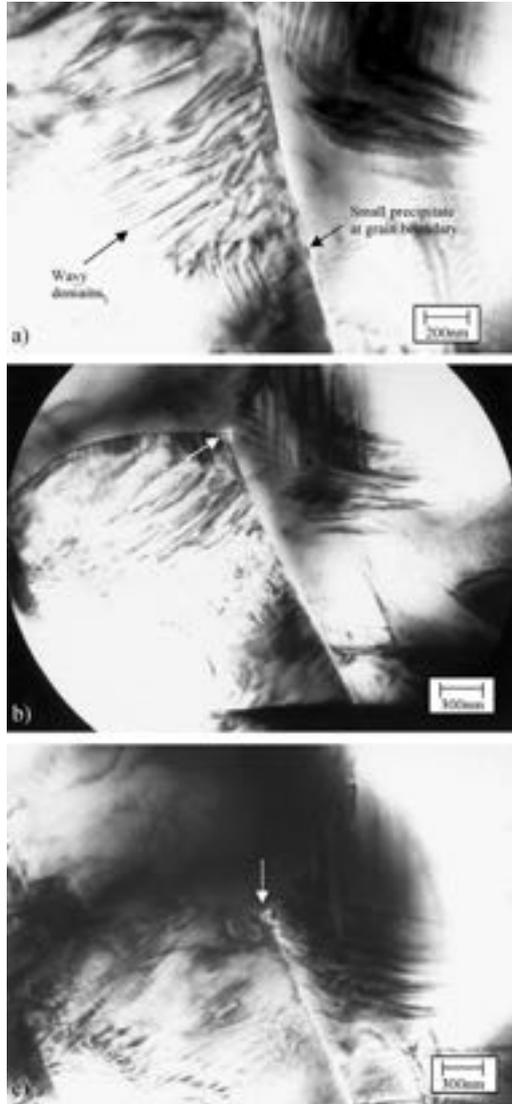


Fig. 3. TEM pictures of PZT A. (a) Grain boundary, (b) amorphous phase at triple point, (c) crystallised phase at a triple point.

are observed in large vitreous phases. These amorphous phases are localised at the grain boundaries and at the triple point. For the ceramic PZT A, the vitreous phases are smaller and only localised at the triple point. Some crystallised precipitates are observed. The observed larger amount of glassy phase in PZT E cannot be related to a powder synthesis difference in term of lead amount. Likely, the longer dwell time used to sinter PZT E play a role. Nickel adding has a clear influence on the ceramic microstructure evolution but its effect is not totally understood yet. New

TEM and STEM analyses are in progress to elucidate this behaviour.

*3.4. Electrical properties*

Electrical properties for calcined and hydrothermal ceramics are given in Table 5.

In a previous work [11], we have shown that the best results for calcined ceramics are obtained with nickel add-

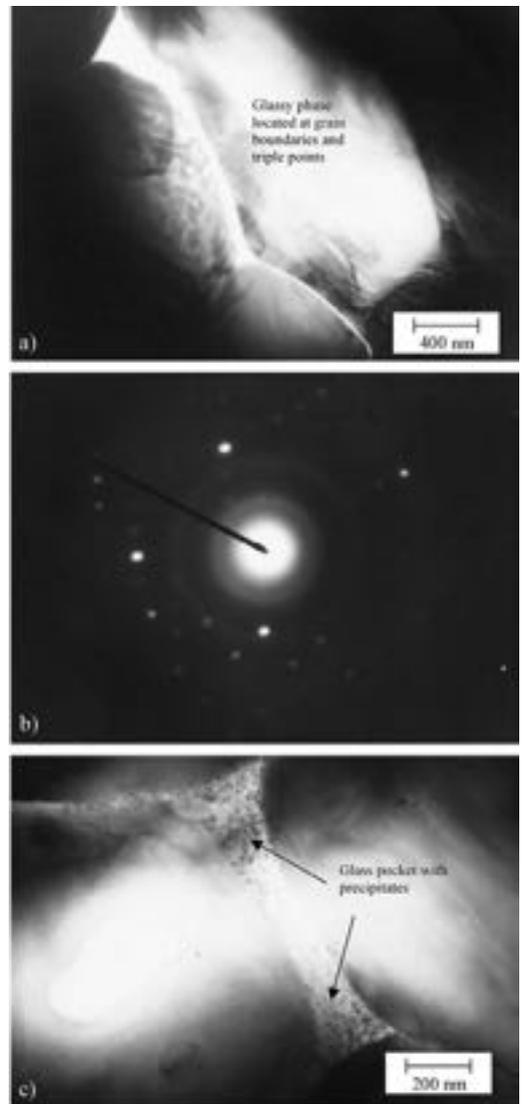


Fig. 4. TEM picture of PZTE. (a) Glassy phase is located in grain boundaries, (b) diffraction pattern of this area, (c) some precipitates are observed in the glassy phase.

# Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques

N. Texier Mandoki et al. / Materials Letters 58 (2004) 2489–2493

2493

Table 5  
Dielectric and piezoelectric properties of ceramics

Powder process	Nickel adding	$\epsilon_r$	$\tan\delta$ (%)	$d_{33}$ (pC/N)	$k_p$	$Q_m$
Hydrothermal	with	1100	0.5	300	0.52	1400
	without	850	0.5	190	0.38	2500
Calcination	with	1050	0.5	350	0.51	1200
	without	1000	3.5	130	0.29	240

ing ( $Q_m \approx 1200$ ,  $k_p \approx 0.51$ ,  $d_{33} \approx 350$  pC/N,  $\epsilon_r \approx 1050$   $\tan\delta \approx 0.5$ ) and sintering at 1150 °C for 2 h. For hydrothermal ceramics, the best results are obtained after 4 h sintering time at 950 °C with nickel addition ( $Q_m \approx 1400$ ,  $k_p \approx 0.52$ ,  $d_{33} \approx 300$  pC/N,  $\epsilon_r \approx 1100$   $\tan\delta \approx 0.5$ ) and after 6 h for composition without nickel addition ( $Q_m \approx 2500$ ,  $k_p \approx 0.38$ ,  $d_{33} \approx 190$  pC/N,  $\epsilon_r \approx 850$   $\tan\delta \approx 0.5$ ). The first interesting result is that the hydrothermal ceramics prepared at the lowest temperature have the same order of electrical properties as those sintered at high temperature. The second interesting point is the high electromechanical properties obtained for the hydrothermal composition without nickel adding. Furthermore, the sample polarisation is difficult and the loops have a propeller shape typical of hard PZT. The other electrical properties are inferior but are probably influenced by this non-totally polarised state. The high  $Q_m$  value of this sample is quite surprising. In calcined samples, nickel adding is essential for high electrical properties. In the case of hydrothermal samples, it seems that the best electromechanical properties are obtained for PZT without nickel adding. These NiO addition conflicting effects are probably, among other things, due to the difference of reactivity of powders. For pieces sintered at high temperature, NiO addition is beneficial for  $Q_m$ . For pieces sintered at low temperature, NiO addition does not seem to have a beneficial effect on electrical properties as it can be trust in acceptor doping. SEM and TEM microstructural characterisations are in progress to explain this behaviour.

## 4. Conclusion

The use of hydrothermal powders allows the preparation of dense and homogeneous PZT at lower temperature in comparison with calcined powders. The temperature gain is of about 200 °C and this new sintering temperature (950 °C) is interesting for lead volatilisation limitation. These new hydrothermal ceramics have the same kind of properties as the traditional ones and are of good interest for actuator applications which need homogeneous PZT and high electromechanical properties.

## Acknowledgements

This research is supported by the G.I.P. Ceramiques Fines (Maubeuge, France) and the regional council of Nord-Pas de Calais (France).

## References

- [1] P. Colomban, *Ind. Céram.* 792 (3) (1985) 187.
- [2] C. Galassi, E. Roncari, C. Capiani, F. Craciun, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1237.
- [3] D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko, M. Xiong, *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed.* 101 (10) (1993) 1090.
- [4] T. Hayashi, T. Inoue, Y. Akiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (9B) (1999) 5549.
- [5] S. Kim, M. Jun, S. Hwang, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2) (1999).
- [6] J. Fang, J. Wang, L. Gan, C. Chew, *Ceram. Int.* 24 (1998) 507.
- [7] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1033.
- [8] M. Traianidis, C. Courtois, A. Leriche, B. Thierry, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1023.
- [9] Kawano, Koichi, *EP 0722918A1* (1996).
- [10] N. Texier, C. Courtois, M. Traianidis, A. Leriche, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1499.
- [11] C. Courtois, M. Traianidis, N. Texier, V. Lefort, A. Tardot, RX 1999 Strasbourg Congress (1999).

**Partie 1 : Réflexions sur les opportunités de l'utilisation de précurseurs organométalliques pour la synthèse d'oxydes multicationiques**

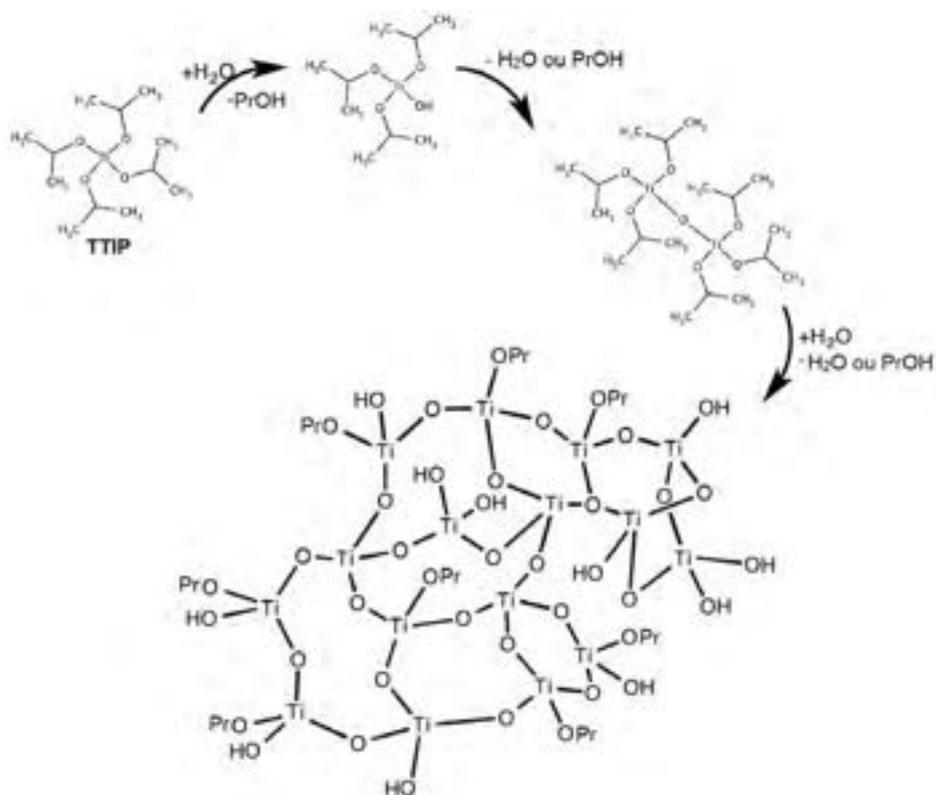
**Références bibliographiques**

**Partie 1**

- [1] S. Kim, G.S. Lee, T.R. ShROUT, S. Venkataramani, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 4411.
- [2] J.H. Choy, Y.S. Han, J.T. Kim, *J. Mat. Chem.* 7 (1997) 1807.
- [3] J. Schäfer, W. Sigmund, S. Roy, F. Aldinger, *J. Mat. Res.* 10 (1997) 2518.
- [4] H. Cheng, J. Ma, B. Zhu, Y. Cui., *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 625.
- [5] T.R.N. Kutty, R. Balachandran, *Mat. Res. Bull.*, 19 (1984) 1479.
- [6] M.M Lencka, A. Anderko, R.E. Riman, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2609.
- [7] K.C. Beal, in *Ceramic powders science, Advances in Ceramics series*, ed. Gary L. Messing et al. 21 (1987) 33.
- [8] H. Cheng, J. Ma, B. Zhu, Y. Cui, *J. Am. Ceram.* 75(5) (1992) 1123.
- [9] N. Texier, C. Courtois, M. Traianidis, A. Leriche, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21(10-11) (2001) 1499.
- [10] M. Traianidis, C. Courtois, A. Leriche, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20(16) (2000) 2713.
- [11] P. Pinceloup, C. Courtois, J. Vincens, A. Leriche, B. Thierry, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19(6-7) (1999) 973.
- [12] M. Traianidis, C. Courtois, A. Leriche, B. Thierry, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19(6-7) (1999) 2713.
- [13] Dinesh K Agrawal, *Current Opinion Solid State and Materials Science*, 3(5) (1998) 480.
- [14] T.R.N. Kutty, P. Padmini, *J. Mater. Chem.*, 7 (3) (1997) 521.

## Partie 2

Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes



## **Partie 2**

### ***Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes***

Cette partie rassemble et résume les travaux de recherche les plus représentatifs de mon parcours d'encadrant scientifique depuis 2001, sur le thème de la synthèse de céramiques par des voies liquides. En qualité de chimiste au sein d'une équipe pluridisciplinaire, je contribue à développer la mise en œuvre et la synthèse de poudres oxydes selon deux stratégies : la voie hydrothermale et la voie sol-gel. D'abord étudiées indépendamment, ces voies sont aujourd'hui exploitées de façon très complémentaires dans les projets d'élaboration que j'encadre dans le cas des revêtements céramiques multifonctionnels.

Depuis 2001, mes recherches sur la **voie hydrothermale** ont en commun de se structurer autour de l'étude des paramètres de cristallisation hydrothermale dans le but d'identifier les processus de cristallisation limitants et de contrôler ainsi les caractéristiques physicochimiques des poudres. Ces caractéristiques englobent la composition, la granulométrie et sa distribution, l'état de cristallisation et aussi leur réactivité (comportement au frittage : densification et développement de la microstructure). C'est l'application envisagée pour le matériau réalisé (massif ou en couche) à partir de ces poudres qui contraint le protocole d'optimisation des paramètres de synthèse. Ainsi, des poudres fines et non agglomérées seront recherchées pour la réalisation de composites à matrice céramique ou polymère. Des poudres de composition parfaitement maîtrisée et/ou privilégiant une morphologie particulière seront recherchées pour améliorer les propriétés ferroélectriques.

Depuis 2008, le champ d'exploitation des précurseurs céramiques au LMCPA s'est élargi en développant divers revêtements céramiques par **voie sol-gel**. Cette voie a été expérimentalement possible par le démarrage quasi-simultané de deux thèses, soumises à confidentialité, dès 2008. Nous verrons que ces travaux sont certes à caractère confidentiel (pas d'articles internationaux, quelques congrès permis) mais m'ont apporté une solide expérience pour la suite avec des cas concrets d'industrialisation (à l'échelle 1). L'élaboration de gels à base de polysiloxanes voire de polysilazanes applicables en couches, stabilisées par voie thermique, a permis et permet aujourd'hui de répondre à des cahiers des charges exigeants en termes de durabilité. Ces travaux sur les revêtements de pièces maîtresses industrielles se sont étendus à de nombreux substrats et ont initié des projets en cours plus fondamentaux.

Dans cette partie 2, je résumerai donc mes divers encadrements de thèse où les recherches investiguées portent sur les voies hydrothermale et/ou sol-gel. Tout d'abord, dans le cadre de la synthèse hydrothermale de poudres oxydes ferroélectriques, les paragraphes I), II) et III) préciseront les principaux résultats obtenus pour produire des poudres mixtes de PZT par voie hydrothermale, en comparaison avec des voies solides, pour le frittage de pièces massives ou de couches épaisses (PZT texturés et homologues

## Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes

sans plomb « lead free »). Le paragraphe IV) traitera plus particulièrement de l'élaboration de revêtements pour l'industrie à partir de gels pré-céramiques (via polysilazanes et polysiloxanes). Enfin, le paragraphe V) montrera deux cas concrets qui mettent en œuvre les voies de chimie douce discutées dans ce mémoire : en particulier, des travaux de thèse collaboratif à l'échelle régionale et nationale sur le développement de revêtements bactéricides, autonettoyants voire dépolluants à base de photocatalyseurs céramiques (TiO<sub>2</sub> ou ZnO).

### I) Utilisation des alcoolates pour la synthèse de poudres par voie hydrothermale pour matériaux piézoélectriques

#### 1-1) Développement de céramiques PZT texturées

##### a) Bilan et principaux résultats obtenus

Ce bilan s'appuie sur les travaux de thèse de Stéphanie Devey (oct 2005- juin 2008) menés au sein du LMCPA, première doctorante que j'ai suivi en tant que co-responsable scientifique en exploitant l'approche conceptuelle développée dans la partie 1 de ce mémoire :

Thèse soutenue le : <i>19 juin 2008</i>		Titre : « <i>Synthèse de céramiques PZT à Microstructure contrôlée</i> »
Encadrement personnel pendant la thèse		35%
Financement		100% Région Nord-Pas-de-Calais
<b>Production scientifique commune:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>▪ C. Courtois, <u>S. Devey</u>, <b>P. Champagne</b>, M. Lippert, M. Rguiti, A. Leriche, D. Chateigner, E. Guilmeau, "Comparison of two molten flux process for the elaboration of textured PZT thin plates," <i>J. Eur. Ceram. Soc.</i>, vol. 27, no. 13-15, <b>2007</b></li><li>▪ S. Devey, C. Courtois, <b>P. Champagne</b>, M. Lippert, G. Moreau, F. Petit, A. Leriche, "Textured PZT ceramics," <i>Powder Technol.</i>, vol. 190, no. 1-2, <b>2009</b></li><li>▪ S. Devey, C. Courtois, <b>P. Champagne</b>, G. Moreau, and A. Leriche, "Flux growth mechanisms of PZT cubic grains," <i>Powder Technol.</i>, vol. 208, no. 2, <b>2011</b></li></ul>		
<b>Conférences majeures :</b> <ul style="list-style-type: none"><li>▪ « Hydrothermal synthesis of Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> ceramics powders assisted by microwaves since alkoxides precursors », <b>P. Champagne</b>, P. Tronc, C. Courtois, Conference &amp; Exhibition of the Ceramic Society, <b>Istanbul (Turquie)</b>, 29 jui-3 juil. <b>2003</b></li><li>▪ « Synthèse hydrothermale de PZT: Influence des alcoolates sur la morphologie des poudres », S. Devey, <b>P. Champagne</b>, C. Courtois, G. Moreau, A. Leriche, Colloque Poudres et Matériaux Frittés (PMF), SF2M-GFC – Cherbourg, 18-20 mai <b>2005</b></li><li>▪ « From the powder synthesis to the final ceramic : developpement of a fabrication process for textured PZT thin plates », C. Courtois, <u>S. Devey</u>, <b>P. Champagne</b>, M. Lippert, M. Rguiti, A. Leriche, <i>Electroceramics Conference</i>, Toledo (Espagne) juin <b>2006</b></li></ul>		

Cette recherche concerne la texturation de la microstructure de céramiques piézoélectriques afin d'améliorer leurs propriétés intrinsèques. Cette texturation est recherchée par un

**Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes**

laminage préalable de poudres de PZT de forme non sphérique. Habituellement, la méthode de Templating Grain Growth (TGG) permet d'y répondre. Elle consiste en général à mélanger des semences (5 à 10% vol.) à une poudre beaucoup plus fine et d'orienter ces semences à cru selon une direction privilégiée par extrusion ou coulage en bande. Dans le cas des PZT, la synthèse de semences est un verrou à lever. Dans les travaux précédents, il avait été montré que la synthèse hydrothermale pouvait conduire à des grains de PZT de morphologie cubique. Les conditions de synthèse ne peuvent conduire qu'à des grains de taille micrométrique. Leur dimension est donc insuffisante pour espérer un laminage de ces grains par coulage en bande voire par laminage à chaud (40°C) supplémentaire de ces bandes.

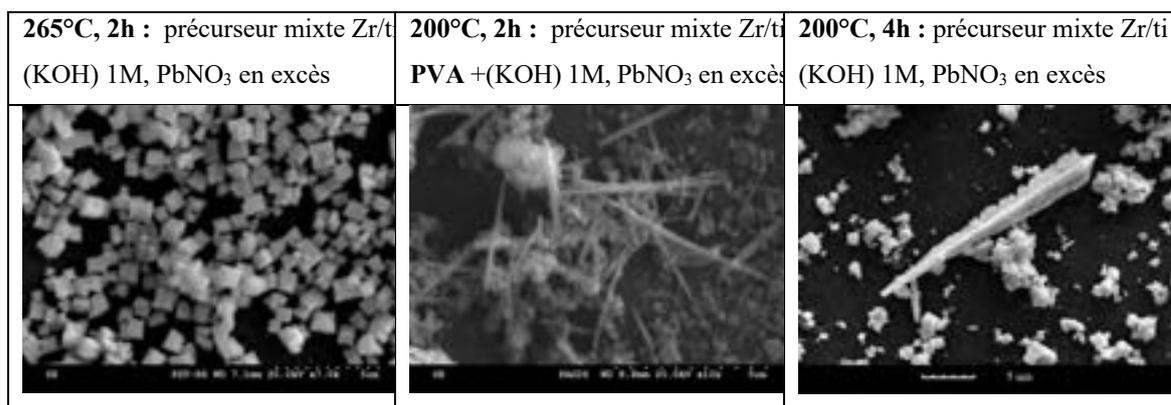
Dans un premier temps, nous avons tenté d'obtenir des grains non equiaxes (aiguilles) de PZT en modifiant certaines conditions de synthèse (ajout d'alcool polyvinylique dans le gel précurseur). L'objectif était de renforcer la précipitation de ces aiguilles, lesquelles pouvant servir par la suite de semences directrices qui, si elles se développent au détriment de la matrice granulaire non equiaxe, devraient conduire à une texturation de l'ensemble du matériau au cours du frittage.

• **Synthèse hydrothermale et résultats marquants :**

La synthèse de dendrites et/ou d'aiguilles PZT, de taille supérieure à 10µm, a impliqué des ajustements des conditions de synthèse hydrothermale en testant différentes solutions :

- Coprécipitation préalable des alcoolates  $Ti(OiPr)_4$  et  $Zr(OPr)_4$  par hydrolyse progressive avant traitement hydrothermal à basse température (210°C) pour favoriser des dendrites
- Ajout ou non d'alcool polyvinylique (PVA) dans la solution réactive contenant le coprécipité avant traitement hydrothermal à basse température (200°C) pour favoriser des aiguilles.

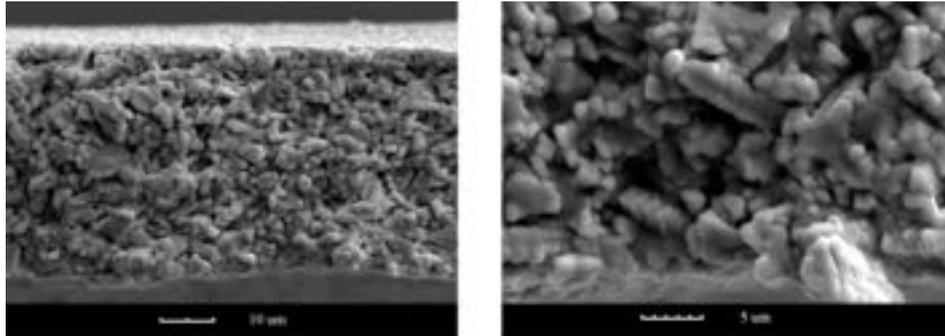
La **figure 6** présente quelques exemples de semences PZT à forme allongée obtenues après traitement hydrothermal (avec ou sans PVA), en comparaison avec un lot de poudres cubiques.



**Figure 6** - Comparaison de clichés représentatifs des semences PZT obtenues par traitement hydrothermal (T°, t) selon différentes conditions opératoires (concentrations en réactifs initialement identiques ; vitesse d'agitation = 675 trs/min)

## Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes

La synthèse hydrothermale de ces semences synthétiques nous a conduit à une limite qualitative et quantitative : soit elles sont de taille insuffisante, soit pour les plus grandes, elles sont produites en quantité insuffisante, soit enfin, des aiguilles de taille correcte sont certes obtenues en grand nombre, mais métastables (géométrie non préservée après frittage). Parallèlement, il a été développé un autre procédé conduisant dans cas à une précipitation dendritique. Ces populations perdurent au cours du frittage, mais le taux de production est insuffisant. Les dendrites résistent au cisaillement induit par l'étape de coulage en bande mais sont peu orientées (**figure 7**).



**Figure 7 - Micrographies** sur la tranche d'un coulage de dendrites de PZT

Cette approche s'est donc révélée être une impasse technologique. Il a donc été choisi de tenter une texturation monodirectionnelle par l'utilisation d'une poudre PZT facettée et cubique. Nos résultats préalables par synthèse hydrothermale ont montré que ce procédé conduit à la précipitation de tels grains facettés. Cependant, leur faible taille ne permet pas leur orientation spécifique par coulage (le laminage ne peut conduire à une orientation privilégiée des grains cubiques pour de telles épaisseurs de bande, à savoir de l'ordre de 30 à 200 $\mu$ m). Pour contrecarrer cela, nous avons été amenés à investiguer une voie de synthèse plus apte à produire des grains de grande dimension : *la voie par flux*.

- **Synthèses par flux:**

Cette voie a permis l'accès à des grains d'oxydes mixtes  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  à structure pérovskite de grande taille. Deux types de synthèse ont été testées au cours de la thèse : une synthèse en flux pur de PbO et une synthèse en flux modifié de PbO (ajout de KF,  $PbCl_2$ ,  $B_2O_2$ ). En flux pur, les grains n'ont pas la morphologie la plus optimale mais cette méthode permet de réaliser des compositions cibles, dont la composition morphotropique  $Pb(Ti_{0,48}Zr_{0,52})O_3$ . En flux modifié, la morphologie est meilleure (gros grains bien facettés d'environ 1mm<sup>3</sup> obtenus) mais de composition non morphotropique. Des céramiques structurées ont bien été obtenues après coulage en bande, laminage et pressage à chaud.

- **Principales conclusions:**

La synthèse hydrothermale peut conduire à la formation d'aiguilles PZT de très grande taille en présence de chaînes polymériques (PVA), mais cristallographiquement instables au cours du

frittage. Une autre stratégie a été de développer des dendrites par un procédé hydrothermal adapté qui s'appuie sur mes travaux préliminaires commentés dans la partie 1 de ce mémoire (via exploitation de précurseurs mixtes pré-hydrolysés). La forme de dendrite, phase constatée stable au cours d'une opération de frittage, reste difficile à former exclusivement par voie hydrothermale. L'optimisation de leur formation, qui reste à approfondir, est lié principalement à la préparation d'autres types alcoolates mixtes, dont les ligands possèderaient davantage de centres chiraux, plus aptes à imposer une orientation privilégiée des grains de PZT après traitement hydrothermal.

Les résultats de synthèse par flux entrepris sont plus encourageants que la voie hydrothermale, en termes d'accès à des semences adaptées à un procédé texturant par coulage en bande. Ces céramiques texturées restent très difficiles à densifier toutefois. Cet aspect de réalisation doit être optimisés ainsi que leur fonctionnalisation (cycle de polarisation). Le principe de texturation à partir d'une poudre de grains PZT de morphologie cubique a été validé et constitue une avancée importante. Cependant, par synthèse par flux, il n'est pas possible de précipiter la composition cible (morphotropique) sans éviter une démixtion (précipitation de zircone). Les céramiques texturées sont donc éloignées de la composition la plus piézoélectrique. Ainsi, la texturation significative obtenue n'a pas pu compenser la baisse d'activité piézoélectrique de cette phase perovskite éloignée de la zone morphotropique. Fort de ces résultats, la communauté scientifique s'oriente vers des techniques de TGG classiques (exemple : Equipe de G. Messin – USA) à partir d'hétérosemences non equiaxes.

### ***b) Commentaires sur les articles publiés en lien avec cette thématique***

Pour rappeler les points durs de cette recherche, il est certes possible de favoriser des croissances dendritiques du PZT par nucléation/croissance secondaire mais d'une façon limitée. En nombre insuffisant, fragiles, les dendrites de PZT ne peuvent être laminées lors du coulage en bande. De plus, il n'a pas été mis en évidence une croissance secondaire au cours du frittage alimentée par la matrice granulaire non equiaxe. L'optimisation du gel initial et de sa structure imposée par l'aspect des précurseurs organométalliques choisis (discuté dans la partie 1 du mémoire) montre donc ses limites en termes de rendement. Les croissances dendritiques restent insuffisantes en nombre, ce qui correspondait pourtant à l'objectif de ce travail de thèse. Nous avons ainsi changé notre approche en cours de thèse et développé la recherche sur l'obtention de grains cubiques de PZT de grande taille. Cette taille élevée doit permettre une lamination par coulage en bande et laminage à chaud. Il s'agit ici de provoquer une texturation globale de la matière en laminant les cubes de PZT parallèlement à la surface de laminage. La texturation sera monodirectionnelle. A la date de cette recherche, cette approche n'avait jamais été faite et était particulièrement originale.

En termes de publication, les résultats présentés ont été plutôt consacrés à la voie solide. Si les conditions de synthèse hydrothermale n'ont pas été suffisantes pour provoquer des grossissements granulaires élevés et la précipitation de gros grains cubiques de PZT, la synthèse par flux a levé le

problème. Plus apte, cette méthode a conduit, par ses conditions de sursaturation et ses températures plus élevées, à des croissances granulaires importantes (deux types de flux ayant été testés). Pour le meilleur flux, de gros grains facettés de PZT ont été obtenus, les poudres laminées puis frittées et une texturation en fibre, limitée mais caractéristique, a pu être montrée. Le principe novateur de cette approche a pu être démontré.

Cependant, cette synthèse par flux s'est heurtée à l'instabilité de la solution solide PZT au voisinage de la zone morphotropique. Le zirconium, pour les conditions de synthèse par flux, atteint rapidement sa limite de solubilité lorsqu'on s'approche trop de cette zone recherchée : en tentant d'augmenter le taux de zirconium dans la solution solide, on obtient un domaine biphasé zircone et PZT appauvri en zirconium. Il est ainsi montré un domaine de métastabilité du PZT morphotropique pour ces températures de synthèse. Par synthèse conventionnelle (voie oxyde à haute température), ce domaine de métastabilité n'existe pas : le PZT morphotropique peut ainsi être synthétisé à haute température, sans se décomposer par diffusion à la descente en température. De même, par synthèse hydrothermale à plus basse température, ce domaine de métastabilité n'est pas atteint. Des PZT morphotropiques sont donc produits et n'ont pas ensuite le temps ou les moyens de se décomposer au cours d'un frittage classique.

Cette recherche a donc apporté des avancées significatives, lesquels ont fait l'objet de plusieurs publications et présentation à des congrès (S. Devemy et al.). Les 3 articles co-écrits [TH03], [TH04],[TH05] présentés ci-après dans **le supplément au paragraphe 1-1 (page 41)**, exposent ces difficultés et avancées scientifiques :

Les travaux se focalisent sur l'optimisation de la texturation des céramiques PZT pour des compositions stables, c'est à dire appauvries en zirconium et donc légèrement éloignées de la zone morphotropique. Les paramètres de lamination/post-lamination/frittage ont été optimisés et ont conduit à une texturation *in fine* significative (Cf Figures de Pôle [TH05]). Cependant, malgré cette texturation, à cause de l'appauvrissement en zirconium au sein de leur composition, les céramiques texturées présentent des caractéristiques piézoélectriques améliorées par rapport à leurs homologues de même composition mais finalement non améliorées par rapport à des céramiques aléatoires de PZT morphotropiques.

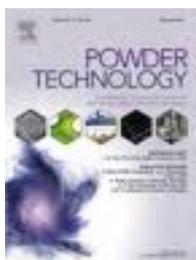
Pour conclure sur ces travaux pour les deux approches étudiées (favoriser la précipitation de dendrites de PZT par voie hydrothermale ou favoriser la synthèse de gros grains cubiques par synthèse par flux), nous avons montré que celles-ci constituaient des impasses pour l'élaboration de céramiques PZT texturées. Ceci constitue intrinsèquement une avancée scientifique constructive. Depuis, la communauté scientifique s'est appuyée sur ces résultats pour trouver d'autres voies permettant l'élaboration de telles céramiques texturées. Les difficultés ont été contournées en utilisant des technologies de texturation exploitant des semences non equiaxes qu'il est facile d'obtenir pour d'autres compositions à structures perovskites. Ainsi, par frittage réactif des hétéro-templates, mélangés à une matrice granulaire de composition différente, on favorise la croissance orientée de la matrice.

## Supplément au paragraphe 1-1)

### Articles co-écrits et publiés

Sur le thème :

#### *Développement de céramiques PZT texturées*



*Powder Technology*  
Impact Factor: 3,41



*Journal of the European Ceramic Society*  
Impact Factor: 4,03

#### [TH03] “Textured PZT ceramics”

S. Devemy, C. Courtois, P. Champagne, M. Lippert, G. Moreau, F. Petit, A. Leriche  
*Powder Technol.*, vol. 190, no. 1–2, **2009**..... 42

#### [TH04] “Flux growth mechanisms of PZT cubic grains”

S. Devemy, C. Courtois, P. Champagne, G. Moreau, and A. Leriche  
*Powder Technol.*, vol. 208, no. 2, **2011**..... 47

#### [TH05] “Comparison of two molten flux process for the elaboration of textured PZT thin plates”

C. Courtois, S. Devemy, P. Champagne, M. Lippert, M. Rguiti, A. Leriche, D. Chateigner, E. Guilmeau  
*J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, **2007**..... 51

[TH03]

Powder Technology 190 (2009) 141–145



Contents lists available at ScienceDirect

Powder Technology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/powtec](http://www.elsevier.com/locate/powtec)



## Textured PZT ceramics

Stéphanie Devemy<sup>a,\*</sup>, Christian Courtois<sup>a</sup>, Philippe Champagne<sup>a</sup>, Marc Lippert<sup>a</sup>, Gérard Moreau<sup>a</sup>, Fabrice Petit<sup>b</sup>, Anne Leriche<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des matériaux et Procédés, ZI du Champ de l'Abbesse, 59600 Maubeuge, France

<sup>b</sup> Belgian Ceramic Research Center, 4, avenue Gouverneur Cornez, 7000 Mons, Belgium

### ARTICLE INFO

Available online 9 May 2008

#### Keywords:

Textured  
Flux  
Sintering  
Densification  
PZT

### ABSTRACT

The purpose of this study is to make a textured PZT ceramic starting from tape cast sheet in order to improve their piezoelectric properties. PZT powders with cubic morphology are synthesized by flux growth. XRD and X-EDS analysis show that the obtained grains have a size which can reach 70 μm and present an tetragonal structure, with the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56})\text{O}_3$  composition. The slurry made from these particles is tape cast on a « Doctor Blade » bench. The last stage consists in densifying the samples. Reorganization of large-size grains during sintering being difficult, the densification turns out to be delicate to operate by natural sintering. More sophisticated methods as hot pressing are used to improve the densification.

Both techniques, natural sintering and hot pressing, are compared. The realized samples are characterized by SEM, X-ray diffraction, specific surface area and density measurements, and piezoelectric coefficient  $d_{33}$  measurements.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Lead Zirconate Titanate (PZT) is a material usually used for its very good piezoelectric properties and its large range of working temperatures. This material is industrially widely developed and appears in very different applications which use the direct effect, inverse effect, or both.

It was recently proved, on several types of ferroelectric and piezoelectric materials such as PMN-PT [1], BT-PZT [2],  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  [3] and  $\text{BaTiO}_3$  [4], that their properties could be optimized thanks to a preferential crystalline orientation. One technique applied to texture these materials is the method of Templated Grain Growth (TGG). It consists in realizing large anisotropic grains, then to mix them with a population of fine and reagent grains. The thermal cycle is optimized so as to facilitate the development of the matrix with a topotaxial way texture. During the heat treatment, the material develops an oriented microstructure and structure. The concentration in seeds, their shape and sizes, and the sintering conditions are the most important parameters which control the texturation behavior. This process can be done starting from a mixture of homogeneous powder (matrix and seeds of same composition), or starting from an

heterogeneous mixture (seeds and additional grains different in terms of shapes and compositions).

In this work, we developed a method to procure a texturation by lamination of large cubic grains of PZT following by their sintering. The lamination is done thanks to a tape casting. These tapes are then densified. During sintering, the orientation of the grains in the tapes should be preserved, and it is hoped that grain growth phenomenon enhances the texturation state. As only large and cubic PZT grains are used, this technique would allow to avoid the use of heterogeneous seeds ( $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$ ) which establish a structure implying lower characteristics than those of the PZT from a piezoelectric point of view. In our case, it is hoped that the coarsest grains play a role as seeds and the finest as the matrix.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. PZT powders synthesis

All the powders used for the texturation of PZT ceramic are synthesized by the method of flux grain growth in  $\text{PbO}$ . This technique consists in warming, in a temperature range permitting the  $\text{PbO}$  melting, a mixture of the  $\text{PbO}$  (Massicot, MERCK),  $\text{ZrO}_2$  (Baddeleyite, HUELS AG, >95%) and  $\text{TiO}_2$  (Anatase, LABOSI, >99%) with a large excess of  $\text{PbO}$  in a platinum crucible. The mixture is then slowly cooled until room temperature to make the nuclei

\* Corresponding author.

E-mail address: [stephanie.devemy@univ-valenciennes.fr](mailto:stephanie.devemy@univ-valenciennes.fr) (S. Devemy).

**Table 1**  
Composition of the slurry realized for the textured PZT tape-casting

Type of additives	Used compounds	% weight/ weight of PZT
Solvent	MEK/ethanol 67/33	19
Dispersing agent	phosphoric ester	0.7
Binder	Polyvinyl Butyral	4.5
Plasticizing	Dibutyl-Phtalate	4.5

growth. The PZT grains are then extracted from the flux by hot acetic acid washing.

The following flowchart (Fig. 1) summarizes the procedure of PZT synthesis:

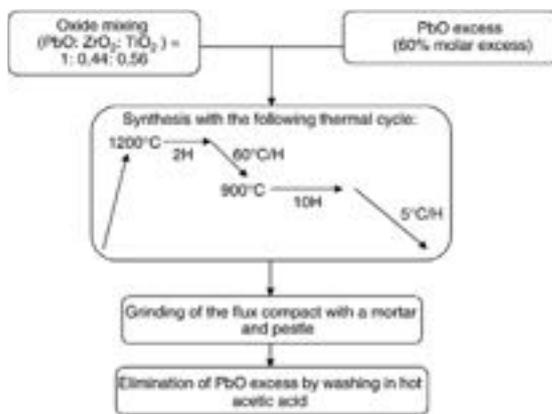


Fig. 1. Procedure of flux growth of PZT grains.

## 2.2. Tape-casting

This technique permits, thanks to the lamination operated by blades during tape-casting, to realize fine ceramic layers while introducing the texturation. The obtained tapes are moldable and easy to shape.

The flux synthesis produces PZT grains with a broad size distribution. The powder contains many fine and nearly cubic shape grains, and some large cubic grains are present. So, despite the presence of large grains in the flux production, the powder is easy to disperse in organic media. The composition of the slurry is described in Table 1:

The as-prepared slurry, after various planetary milling, is tape-cast on a « Doctor Blade » with heights of knives of 600 and 200 µm. After drying, the obtained tapes have a thickness about 90 µm.

Small parts are then cut and stacked up to obtain, in the end, a part with enough thickness (minimum of 500 µm). These parts have to be large enough in order to be easily handled and characterized.

## 2.3. Natural sintering

After stacking in green state, the parts are moreover laminated with an alumina roller to amplify the texturation (Fig. 9). The as-obtained PZT stacks are placed on a alumina plate and covered with a PZT powder. The samples are sintered at 1100 °C between 6 and 10 h.

## 2.4. Uniaxial hot pressing

Stacks of green PZT tapes (without the additional lamination step), are hot forged in air. A debinding ramp without press is operated at 400 °C with the aim of eliminating organic constituents, then a pressure between 20 and 30 MPa is applied until the end of the thermal cycle. The sample sinterings have been carried out at temperatures between 1000 and 1150 °C with a 1 h dwell time.

## 2.5. Characterizations

The quality of the powders crystallization as well as the estimation of the green and sintered ceramic texturation are appreciated by X-rays diffraction (RIGAKU Miniflex diffractometer, parametrized in a speed of 1 s by step of 0,01°).

Sample photographs are obtained thanks to a scanning electron microscope HITACHI S-3500N.

Specific surface area of the PZT powder realized in this study is estimated by the B.E.T. method (MICROMERITICS Flowsorb II 2300), and its density by helium pycnometry (QUANTACHROME Ultrapycnomètre 1000).

Density of green and sintered ceramics is measured by hydrostatic weighing.

The piezoelectric coefficient  $d_{33}$  is measured by Piezotest piezometer (Piezometer SYSTEM).

## 3. Results

### 3.1. PZT grains obtained by PbO flux

The obtained powder presents cubic grains, some can reach 70 µm in size and with a large grain size distribution (Figs. 2 and 4).

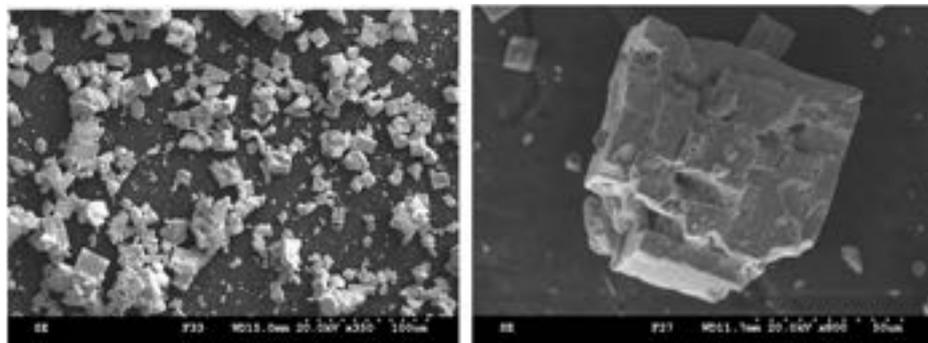


Fig. 2. SEM photographs of PZT powder.

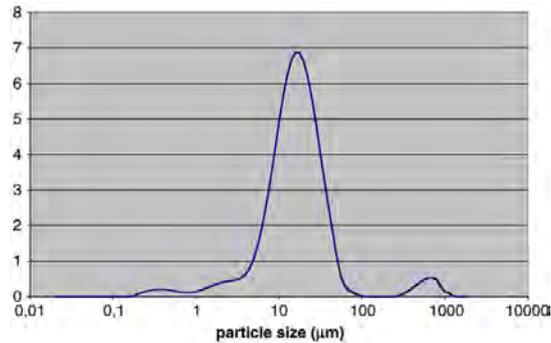


Fig. 3. Granulometric distribution of PZT powder obtained by flux.

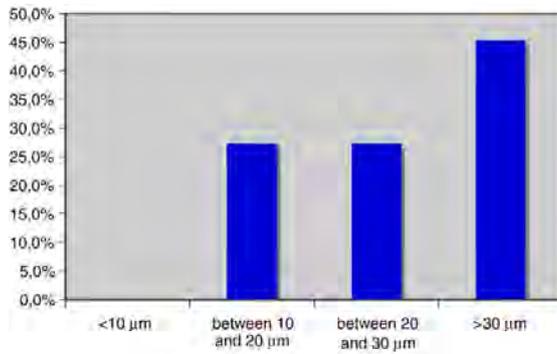


Fig. 4. Granulometric dispersion of the powder.

The grain size analysis has been done by using two different techniques:

- a measurement with a laser granulometer (cubes are described as their equivalent spherical particles, Fig. 3)
- a direct measurement thanks to SEM micrographies (Fig. 4).

As the PZT grains present a cubic shape, the spherical hypothesis adopted by the laser measurement is wrong and the as-obtained grain size values are therefore very approximative (Fig. 3). We observe the presence of three distinct populations: very fine in low volume percent, a large fraction of intermediate particles and some very large grains.

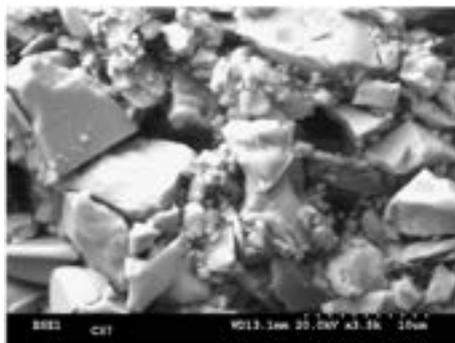


Fig. 5. Micrography of a green tape of PZT.

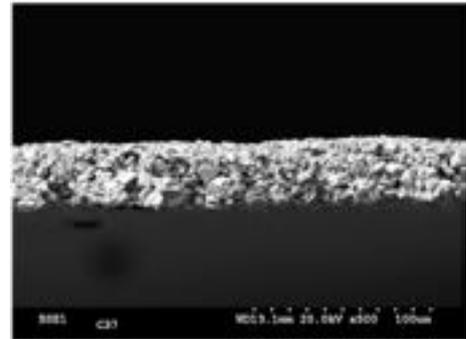


Fig. 6. Green tape of cubic PZT.

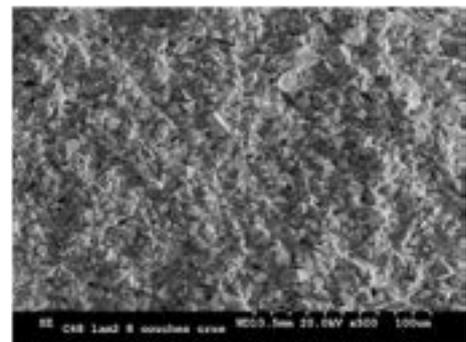


Fig. 7. Laminated pile of 8 tapes of cubic PZT.

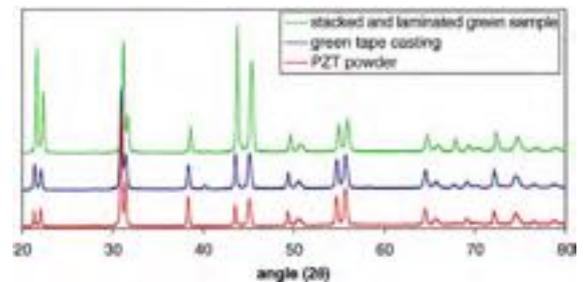


Fig. 8. X-ray diagrams of synthesized powder, tape cast powder, stacked and laminated PZT tapes.

A specific surface area of  $0,169 \text{ m}^2/\text{g}$  and a density of  $7,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  have been measured on these powders.

### 3.2. Green tape-casting of textured PZT

The tape casting procedure, as defined previously, permits the elaboration of dense green tapes. A tape rupture facies is presented in Fig. 5.

Table 2  
Logtering factor evolution after every stage of the textured ceramic realization

	Powder	Tape casting	Laminated pile	Hot pressing sintered sample
F	0,027	0,190	0,376	0,200

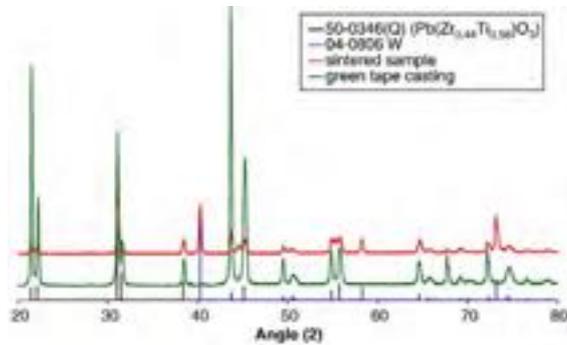


Fig. 9. X-ray diagrams of green and sintered tapes.

The stacking of the tape and the use of an additional lamination procedure permit the obtention of a dense part without any delamination (Figs. 6 and 7).

X-rays diffraction analysis indicates a well-crystallized powder, with a tetragonal structure which could be indexed by the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56})\text{O}_3$  (ICDD n° 50-0346) diagram.

The comparison between the X-ray diagrams of the as-synthesized powders, after tape casting and after stacking and lamination, is presented in Fig. 8. We observe an inversion of intensities on some peaks. Those corresponding to (001) plans are specifically enhanced.

Tapes and stacks present a fiber texturation following the (001) plans. This texturation results from the orientation and the stack face-

to-face of the PZT cubic grains during shaping. Large cubic grains are probably intrinsically textured or monocrystalline.

After stacking, laminated tapes present an increase of the texturation (Fig. 8).

This evolution could be quantified thanks to the calculation of the Lotgering factor  $f$  [5]. The  $f$  factor is defined as follows:

$$f = \frac{p-p_0}{1-p_0}$$

with  $p = \frac{\sum I_{(00l)}}{\sum I_{(hkl)}}$ ,  $I$  is the intensity of the diffraction peaks.

$p_0$  is defined as the  $p$  factor for a ceramic without texture.

Results are presented in Table 2. It permits to follow step by step the texturation increase state:

### 3.3. Pressureless sintering

Green laminated samples keep their texturation after sintering (Fig. 9). We notice the slight decrease of the (h00)/(001) intensities ratio.

SEM micrographies show that there is no delamination of tapes after sintering. Moreover, it is obvious on these photographs that the sample is poorly dense. We observe many porosities, no reorganization of grains and no evidence of grain growth (Fig. 10). The grain sizes are estimated. Two populations: one close to 10  $\mu\text{m}$  and the other one with an average size of 60  $\mu\text{m}$ .

Confirming the poor quality of densification state, density measurement gives a relative density of 78% with regard to the powder realized by flux growth. Several tries have been made by

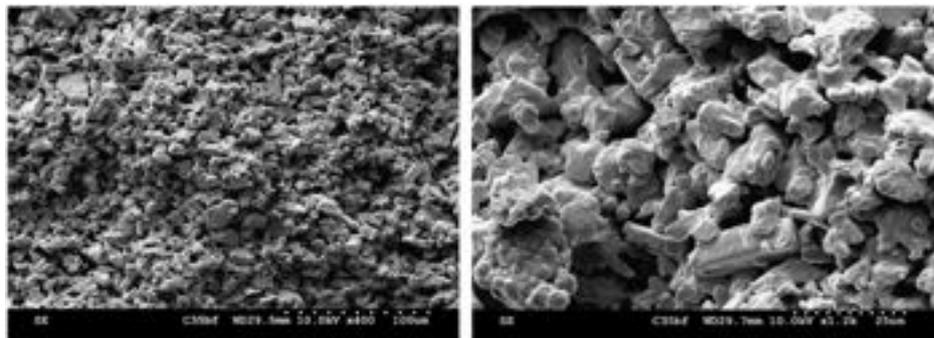


Fig. 10. SEM micrographies of a pressureless sintered tape-cast part.

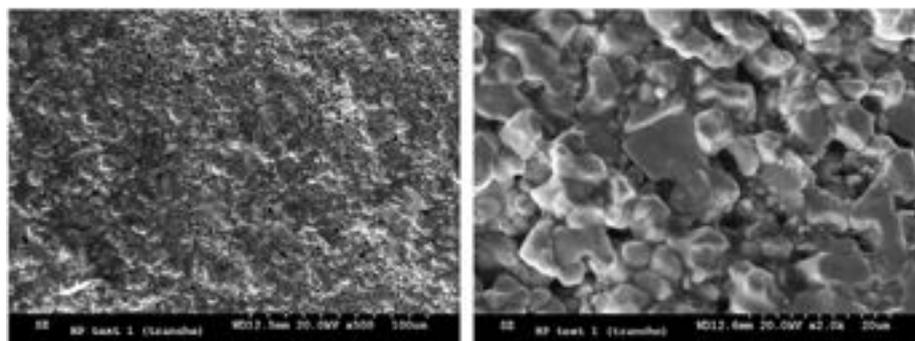


Fig. 11. SEM micrographies of a hot pressed sample.

**Table 3**  
d<sub>33</sub> measures on a hot forging sample

Tension (kV)	Polarization times (hours)	d <sub>33</sub> (pC/N)
2	1	36
4	1	48
6	1	102
8	1	110
10	1	110
12	Straining	////////////////////

increasing the dwell time for 1 to 6 h. No significant improvement was observed.

### 3.4. Hot pressing

A sintering realized at 1050 °C during 1 h with a pressure of 20 MPa gives very positive results regarding density. The apparent density is around 95 and 97%. In addition, SEM observations confirms the high state of densification (Fig. 11). The microstructure appears to be homogeneous, with no exaggerated and directionally growth of grains. Grain sizes are closed to those of unsintered parts. The observed texturation rate results probably from only the stack faces-to-faces of cubic grains during the grain state shaping. No enhancement of this texturation state due to the hot pressing is observed.

The observation of the X-ray diagrams and the calculation of the Lotgering factor indicate a good stabilisation of the texturation and do not show significant increase (Table 2).

### 3.5. Piezoelectric results

To quantify the influence of the sample texturation on their piezoelectric response, the hot forging tapes are electrodated and polarized under electric field. The value of d<sub>33</sub> coefficient is determined and compared with the value measured on a same ceramic without texturation. The tetragonal character of this textured ceramic makes it difficult to polarize. Details of the procedure and d<sub>33</sub> values are presented on Table 3.

Measurements realized on a random ceramic of the same composition (Pb(Zr<sub>0.44</sub>Ti<sub>0.56</sub>)O<sub>3</sub>) give a d<sub>33</sub> value reaching up to 50pC/N. We can thus conclude from these results that the texturation brings an important gain on the piezoelectric characteristics of the ceramic.

## 4. Conclusion

PZT powders with cubic morphology and large grain size were synthesized thanks to a flux growth method. Tapes of 90 μm thickness of oriented stacks were realized by tape casting. The final ceramic is obtained by stacking and lamination of about fifty tapes, followed by a pressureless sintering or hot pressing.

The low rate of densification state obtained after pressureless sintering is explained by the absence of reorganization of grains after the melting of the liquid phase and without any coarsening. To obtain a texturation before sintering, grains have to be of cubic and large shape, that is incompatible with the reactivity necessary for the pressureless densification. It is intended to overcome this intrinsic incompatibility by using a PbO vitrification approach.

Only a hot pressing allows to correctly densify this ceramic. The first experiments permit to achieve density more than 96% that allowed to make possible the polarization of these samples and their electrical characterization. The determined piezoelectric coefficient d<sub>33</sub> value, compared to the untextured ceramic with the same composition, shows a significant increase of the piezoelectric response. For the future work, it is intended to modify the powder composition to closely approach the morphotropic phase boundary, and to dope them in order to facilitate the polarization.

## Acknowledgements

This work was financed by the Direction Régionale à la Recherche et à la Technologie de la Région Nord-Pas-de-Calais\_FRANCE.

## References

- [1] H. Hemery, Céramiques Orientées Hautes Performances: PMN-PT par Croissance Interfaciale, thèse de doctorat soutenue à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [2] H. Muramatsu, T. Kimura, Effect of PZT composition on crystallographic texture in PZT composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2231–2234.
- [3] C. Genevois, J.-M. Missian, F. Robaut, F. Grillon, C.P. Carry, Development of a morphological texture in relation with the crystallographic texture during sintering of strontium hexaferrites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 719–728.
- [4] H. Junjie, W. Xiaohui, C. Renzheng, G. Zhilun, L. Longtu, Preparation of textured bismuth titanate ceramics using spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (7) (2004) 1404–1406.
- [5] F.K. Lotgering, Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9 (1959) 113–123.

[TH04]

Powder Technology 208 (2011) 351–354



Contents lists available at ScienceDirect

Powder Technology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/powtec](http://www.elsevier.com/locate/powtec)

## Flux growth mechanisms of PZT cubic grains

S. Devemy\*, C. Courtois, P. Champagne, G. Moreau, A. Leriche

Université Lille Nord de France, F-59000 Lille, France  
UVHC, LMP, F-59600 Maubeuge, France

### ARTICLE INFO

Available online 25 August 2010

#### Keywords:

Flux  
PZT  
Mechanism  
Texture  
Growth

### ABSTRACT

Growth in a PbO flux is an appropriate method to synthesize large cubic grains of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . An application could be PZT-based piezoceramics texturation. In order to optimize this synthesis, the flux synthesis has to be understood. In this study, water quenches of PbO flux synthesis were realized at every stage of the thermal cycle including 6 steps. The oxide powders ( $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ ) were mixed and quickly heated up to 1200 °C for 2 h. The flux was then slowly cooled down to 900 °C for 10 h. Further cooling down to 750 °C was followed by a natural cooling to room temperature. SEM observations, X-EDS analysis and X-ray diffraction were performed on the PZT powders after each quench showing several specific growth sequences.

Crown Copyright © 2010 Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Lead zirconate titanate (PZT) ceramics are materials usually used for their good piezoelectric properties. The PZT properties optimization by adding doping agents is well known [1]. At this stage, to further increase the piezoelectric response, it is possible to develop a preferential crystalline orientation into the ceramic. Such a microstructure can be obtained by both the synthesis in large and faceted grains and a tape-casting procedure [2–4].

Many works have shown that the PbO flux method is an appropriate process to synthesize large and faceted grains. This synthesis allowed to obtain large and cubic-like shaped grains of several types of perovskite structures as PT [5–7] or PMN-PT [3,8,9] using a PbO flux. More recently, grains of PZT have been synthesized in a PbO flux method [10–12].

The PZT solid solution presents a morphotropic phase transition near the  $X=0.53$  with  $x=\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  composition for which very good piezoelectric properties are observed. By using a flux method, we have shown [12] that it was not possible to synthesize cubic shape and coarse grains with the morphotropic composition. Nevertheless, it was demonstrated that such shaped grains can be obtained in the tetragonal area. It is expected that better piezoelectric response may be obtained by texturing the ceramic despite of a composition out of the morphotropic one and in the tetragonal one. These grains exhibited a cubic shape and a size between 50 and 70  $\mu\text{m}$ . Size and shape were not good enough to enhance sufficiently their specific orientation during tape-casting. In order to optimize this synthesis

route, we propose to investigate it by performing quenching at different steps of the synthesis protocol followed by appropriate observations and characterizations of the product. At the end, it is expected to clarify some of the precipitation mechanisms.

The thermal cycle consists in 6 steps: a quick heating up to 1200 °C, a first dwell at this temperature during 2 h, a cooling down to 900 °C (60 °C/h) followed by a second dwell during 10 h, and a slow cooling down to 750 °C at a rate of 5 °C/h. The crucible is then cooled to room temperature. The target composition was  $X=0.44$ . Between each step of the thermal process, the synthesis was abruptly stopped by water quenching. Grains were extracted from the solid melt and characterized SEM observations, X-EDS analysis and X-ray diffraction measurements.

### 2. Experimental procedure

The raw materials are reagent-grade PbO (Massicot, MERCK),  $\text{TiO}_2$  (Anatase, LABOSI, >99%) and  $\text{ZrO}_2$  (Baddeleyite, ALDRICH, >99%). Weighed powders were mixed using a planetary mill and then put in a platinum crucible. Molar composition and flux ratio are as follow:  $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})=0.44$ , Flux/equivalent PZT=60/40. For the following it is verified that  $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})=1$  in the synthesized perovskite grains whatever their structural form.

For quenching process, the crucible was taken up of the furnace and immersed as quick as possible in cold water. The different quenching temperatures are presented in Table 1.

After quenching, the powder was milled with an agate mortar and pestle, washed with diluted acetic acid and dried at 100 °C for 12 h.

Scanning electron micrographs of the powders were obtained on a HITACHI S-3500 N SEM, followed by a microanalysis with an X-EDS detector. Crystallization quality is analyzed by X-ray diffraction using a RIGAKU Miniflex diffractometer, parameterized in a speed of 1 s by

\* Corresponding author. UVHC, LMP, F-59600 Maubeuge, France.  
E-mail address: [stephanie.devemy@univ-valenciennes.fr](mailto:stephanie.devemy@univ-valenciennes.fr) (S. Devemy).

**Table 1**  
Studied steps for flux growth of PZT.

Label	Quenching temperatures
F1	1200 °C before the first dwell at 1200 °C
F2	1200 °C after the first dwell at 1200 °C (precursors dissolution and first germination)
F3	900 °C before the second dwell at 900 °C
F4	900 °C after the second dwell at 900 °C (second germination (?) and growth)

step of 0.02° on powder. Grains are ground in a mortar prior to analysis in order to obtain small grains with size values close to 1 μm thus assuming that all crystallographic plans were randomly oriented.

### 3. Results

#### 3.1. SEM observations

Obtained water-quenched powders micrographs of the are presented Fig. 1.

At 1200 °C, before dwell-time (F1), grains are roughly cubic-shaped and exhibit a smooth surface, without any visible porosity. They present rounded angles indicating a slight solubility in the flux. Some plate-like grains are stuck on the big faces. It seems that secondary little plates have grown on the first grain population. Rounded angles of the initial grains are characteristic of some limited solubility of this precipitated phase in the flux. On the contrary, as the second population of grain (plate-like) is jagged, it appears that it is not soluble in the melt. It shows, likely, that these grains are different from the first ones in nature and/or in crystallographic form. After the

first dwell (F2), little plates are still growing on the larger grains without covering them, resulting in better-defined faces. Cubic-shape morphology of final grains appears at this stage.

During cooling at 900 °C (F3), a significant growth of the PZT grains occurs. After the previous step, their size was close to 10 μm and at 900 °C, the grains are 20 μm-large Cubic-shape facet grains of are well defined with dense, smooth grain surfaces without any porosity.

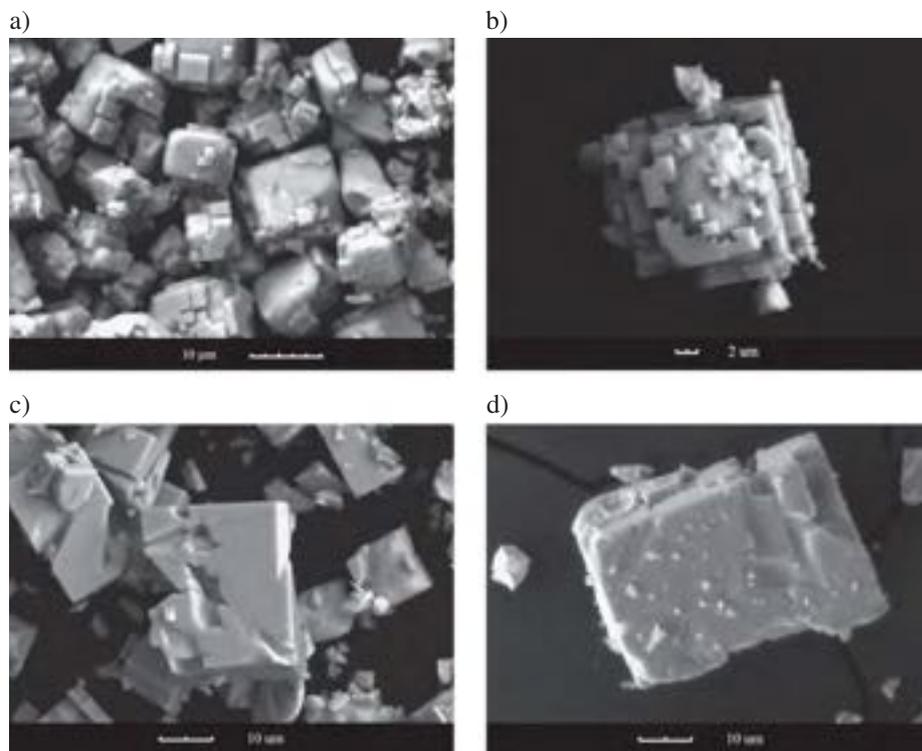
After the second dwell at 900 °C (F4), PZT grains exhibit their final shape. The obtained powder is constituted of cubic-shaped grains, with passable facets. Their average size is around 30 μm. The cubic-shaped grains growth is due to the thermal well. When the thermal process is complete, the grains are 70 μm-large.

#### 3.2. X-EDS analysis

Several X-EDS analyses were performed in order to determine the composition variation during each germination and growth sequence. X = Zr/(Zr + Ti) ratio variations were determined on as-quenched grains. For most of the cases, grains are large enough to allow an analysis one by one thus permitting estimation of chemical fluctuation from one grain to another.

For the next part, note that the reagents are weighted in order to synthesize target composition  $x = 0.44$ . For all powders, no fluctuation of Pb content is observed,  $Pb/(Zr + Ti) = 1$ .

At 1200 °C, before the first dwell, if comparing one grain to another the composition is very inhomogeneous. X ratio fluctuates between 0.37 and 0.66. Large grains with rounded angles are Zr-rich and the little plates stuck on their faces are Ti-rich. At this stage, it was not possible to estimate the exact compositions as the plates are too small to be analyzed separately from the first synthesized grains. The X ratio range does not change just straight the first dwell (quenching after



**Fig. 1.** SEM observations of the PZT powders synthesized in a PbO flux with quenchings at different temperatures a) F1, b) F2, c) F3, and d) F4).

the first dwell at 1200 °C), but as grain growth has occurred, plates are then large enough to be analyzed:  $X = 0.63$  on first large grains, and  $X = 0.35$  on plates. Large grains are then Zr-richer than the initial flux (0.44); plates are still Ti-richer than the flux. So, likely, a core-shell structure in term of X ratio is developed.

Previously to the second dwell at 900 °C, the inner grains cannot be observed anymore; the plates covering them are thick enough to be sure that X-EDS probe do not analyze also the inner first grain. X ratio on those laminated structures is still stable at 0.58 whatever the grain. As X ratio decreases with the progressive covering of the first grains by plates, it is then proved that the entire grain presents a composition gradient from the core to the shell. After 10 h at this temperature, plates expand. Assuming that plates are thick enough, composition only refers to them. The calculated X ratio at this stage is equal to 0.44, which is the target composition.

### 3.3. X-ray diffraction

The X-ray diffraction patterns performed on the PZT powders at every step of the thermal cycle are shown Fig. 2. Note that these analyses are realized after powder grounding down to 1 µm. So, depending of the chosen quenching, one can observe the initial zirconium enriched grains or/and the second titanium enriched grains. All phases can be attributed to the tetragonal phase of PZT (ICDD n°50-0346), and/or rhombohedral phase (ICDD n°73-2022).

X-ray diffraction analysis confirms previous analysis: the F1 and F2 patterns can be indexed by the 2 phases, result of the coexistence of 2 previously described types of grains. It is remarkable that peaks are quite broad, due to some microstrains and crystallite size effects, but specifically for this solid solution some chemical fluctuations leading in a dispersion of cell parameters. Moreover, any residual oxide peaks are observed. Oxide raw materials are then totally dissolved at this early step of synthesis.

At 900 °C, peaks are better-defined and the structure is only tetragonal. Except this, no main structural evolution is observed. So the second dwell has a beneficial effect on the powder crystallinity only, but does not change the nature of the second precipitated phase (tetragonal). After the second dwell, no rhombohedral phase is detectable. It is doubtful that at this temperature, diffusion mechanisms are great enough to ensure the total elimination of the initial zirconium excess inside the grain. The core-shell structure is likely maintained. This initial phase remains but not in a sufficient amount to be detected (Fig. 3).

### 4. Conclusion

PZT powders with cubic-shape morphology and large grain size can be synthesized thanks to a flux growth method.

In this work, we show that various sequences of formation of these grains occur. Firstly, precipitation of a PZT phase with high zirconium

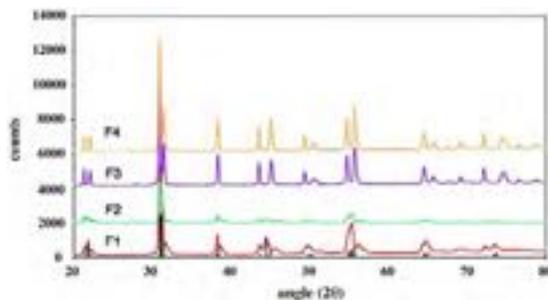


Fig. 2. X-ray diffraction patterns realized on PZT powders: F1 (abrupt stop at 1200 °C), F2 (1200 °C after the first dwell), F3 (900 °C), and F4 (900 °C after the second dwell).

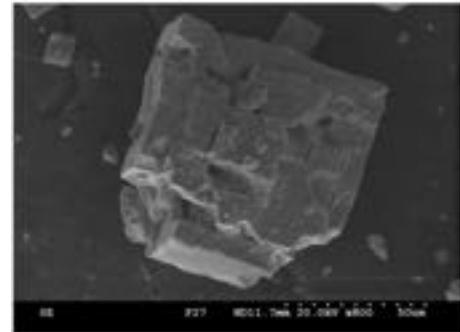


Fig. 3. PZT grain synthesized by PbO flux method (complete thermal cycle).

content and almost cubic-shaped morphology occurs. This first step of nucleation and growth likely starts during the first temperature ramp and continues during the dwell at 1200 °C. It is not obvious that during this sequence, initial oxides are not totally dissolved and probably, the flux is enriched in zirconium thus leading on a precipitation of rhombohedral structure. As grains precipitate, the flux becomes more enriched in titanium leading to the precipitation of tetragonal phase in form of plates around the first rhombohedral grains. Progressively, these plates cover the initial grains and promote the total covering of the initial grains and the realization of flat faces.

It is then proved, that dissolution of initial oxide and precipitation occurs quite simultaneously during the chosen thermal treatment. A core-shell structure is obtained in terms of both composition and crystallographic structure. If the core (rhombohedral) is present in a sufficient amount relatively to the shell (tetragonal), the powder exhibits an apparent morphotropic X-ray diagram. But this is only due to chemical variation. Rhombohedral and tetragonal phases with the same composition do not coexist as they should do in the morphotropic area.

The well faceted grain is done by the nucleation and growth of enriched titanium tetragonal phase. We have shown that its composition is constant and corresponds to the initial melt composition. After the entire thermal treatment, the core-shell structure remains but the inner part of the grains represents a very small amount only compared to the outer one. Grains appear to be almost totally tetragonal. By the way, our other works have shown that it was not possible to precipitate well defined cubic-shaped morphology if working in the morphotropic composition. These results can be now interpreted. Rhombohedral phase is slightly soluble in the melt leading to rounded grains. On the contrary, tetragonal phase develops facets. So the only way to precipitate morphotropic and well shaped PZT is to get a core-shell structure composed of an inner Zr-rich part and an outer Ti-rich part. If this structure is obtained in good proportion, it is hoped that during the subsequent sintering thermal treatment at high temperature (1000–1150 °C), used for the realization of ceramic parts after shaping, diffusion mechanism will occur and promote inter-diffusion of zirconium and titanium thus conduct to the coexistence of rhombohedral and tetragonal phases with the same morphotropic composition.

### References

- [1] B. Jaffe, W.R. Cook Jr., H. Jaffe, Piezoelectric ceramics, Academic Press, N.Y., 1971.
- [2] T. Tani, Crystalline-oriented piezoelectric bulk ceramics with a perovskite-type structure, J. Korean Ceram. Soc. 32 (1998) 1217–1220.
- [3] H. Hémy, Céramiques orientées hautes performances :  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  par croissance interfaciale, PhD Thesis, INSA de Lyon, France, 2003.
- [4] S. Devémy, C. Courtois, P. Champagne, M. Lippert, G. Moreau, F. Petit, A. Leriche, Textured PZT ceramics, Powder Technol. 190 (2009) 141–145.
- [5] C.T.A. Suchicital, D.A. Payne, Flux growth of single crystal lead titanate, J. Cryst. Growth 104 (1990) 211–217.
- [6] K. Kakuta, T. Tsurumi, O. Fukunaga, Dielectric property of flux-grown  $PbTiO_3$  single crystal, Jap. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5341–5345.

- [7] C. Chou, C. Chen, D. Tseng, Domain arrangements in flux-grown  $\text{PbTiO}_3$  single crystals, *Mater. Chem. Phys.* 45 (1996) 103–107.
- [8] M. Dong, Z.G. Ye, High-temperature solution growth and Characterization of the piezo-/ferroelectric  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  [PMNT] single crystals, *J. Cryst. Growth* 209 (2000) 81–90.
- [9] H. Fan, L. Zhao, B. Tang, C. Tian, H. Kim, Growth and characterization of PMNT relaxor-based ferroelectric single crystals by flux method, *Mater. Sci. Eng. B99* (2003) 183–186.
- [10] R. Clarke, R.W. Whatmore, The growth and characterization of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  single crystals, *J. Cryst. Growth* 33 (1976) 29–38.
- [11] T. Hatanaka, H. Hasegawa, Dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  single crystals including monoclinic zirconia, *Jap. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 5446–5448.
- [12] C. Courtois, S. Devémy, P. Champagne, M. Lippert, M. Rguiti, A. Leriche, D. Chateigner, E. Guilmeau, Comparison of two molten flux process for the elaboration of textured PZT thin plates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3779–3783.

[TH05]

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 3779–3783

[www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc](http://www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc)

## Comparison of two molten flux process for the elaboration of textured PZT thin plates

Christian Courtois<sup>a,\*</sup>, Stéphanie Devemy<sup>a</sup>, Philippe Champagne<sup>a</sup>, Marc Lippert<sup>a</sup>,  
Mohamed Rguiti<sup>a</sup>, Anne Leriche<sup>a</sup>, Daniel Chateigner<sup>b</sup>, Emmanuel Guilmeau<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire Matériaux et Procédés, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambésis,  
ZI champ de l'abbaye, 59600 Maubeuge, France*

<sup>b</sup> *CRISMAT-ENSICAEN, Université de CAEN-Basse Normandie, 6 Bd. M. Jais, 14050 Caen, France*

Available online 6 April 2007

### Abstract

In this paper, we describe a new protocol for the elaboration of textured PZT thin plates. This protocol is based on three steps: (i) powder synthesis, (ii) tape casting/lamination in green state and (iii) sintering/densification.

Powder synthesis is operated through a specific molten flux method, which in optimised conditions allows the crystallisation of coarse and cubic shape grains of PZT. The powder is extracted from the flux by acidic attack, washing and filtration. It is used as raw material to elaborate a slip with organic media in order to achieve thick tapes that exhibit preferred orientations of the PZT phase. The crystallographic textures are measured on a four-circle X-ray diffractometer and determined using the so-called "combined approach" that uses Rietveld and orientation distribution function refinements.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** PZT; Microstructure profiling; Flux synthesis

### 1. Introduction

Lead zirconium titanate (PZT) ceramics are piezoelectric polycrystalline materials largely used for sensing and actuating applications. Their success is mainly based on their good piezoelectric properties that can be largely modulated by the addition of doping agents. These properties can be optimised if the ceramic exhibits crystallographic preferred orientation in order to benefit of anisotropic properties of the crystals. For that, one way consists in favouring directional grain growth during sintering. If a template grain growth procedure is used, the precondition is the synthesis of crystal seeds.

The PZT solid solution presents congruent melting points only for the end-terms of the PT and PZ phase diagrams. For other compositions, and particularly near the morphotropic phase boundary (MPB), melting is incongruent and results in some segregation of compounds. It is then impossible to elaborate the needed seeds using crystal-pulling techniques. Many

works have been carried out to overcome this drawback by using flux growth or molten salt methods for the synthesis of as large as possible PZT single-crystals.<sup>1</sup> If flux growth is used, this melting behaviour results in different dissolution ratio of Zr and Ti in the PbO melt. However, large PT seeds are easily obtained. These ones have mainly been used for the synthesis of PT-PMN or PT-PZT textured mixtures by templating grain growth methods (TGG).<sup>2,3</sup> Considering the Zr-rich PZT solid solution, flux growth gives rise to precipitation of zirconia prior to PZT. Finally, a mixture consisting of zirconia and Zr-deficient PZT grains is obtained.<sup>4</sup>

The problem here is to overcome the preferential precipitation of Ti-enriched perovskite due to the lower Zr solubility in the PbO melt. This solubility difference is also at the origin of the PZT decomposition mechanism observed during the sintering of PZT: as a PbO loss occurs, free zirconia precipitates appear.<sup>5</sup> Modified lead flux should favour the precipitation of larger grains, potentially polluted. However, the use of a pure lead flux might result in the precipitation of smaller and pure grains. We investigate in this work, the modified flux and the pure PbO routes. In the first case, flux growth parameters are optimised in order to limit preferential precipitation of zirconia

\* Corresponding author. Tel.: +33 3 27 53 16 69.

E-mail address: [christian.courtois@univ-valenciennes.fr](mailto:christian.courtois@univ-valenciennes.fr) (C. Courtois).

and zirconium deficit in PZT. In the second case, pure Pb flux is used to precipitate large, cubic-like shaped grains with a sharp size distribution and controlled stoichiometry.

## 2. Experimental procedure

The flux synthesis of PZT cubic shape grains uses ZrO<sub>2</sub> (Baddeleyite, HUELS AG, >95%), TiO<sub>2</sub> (Anatase, LABOSI, >99%), PbO (Massicot, MERCK) raw materials, weighted, mixed and put in a closed platinum crucible. In some cases, a ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, PbO mixture is previously reacted by thermal treatment at 900 °C for 6 h. For the modified flux, PbCl<sub>2</sub> (FISHER), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FISHER), KF (ACROS ORGANICS, >99%) are added in various amounts. Flux growth thermal treatment consists of a rapid heating to 1200 °C, followed by several steps of decreasing temperature. Seeds are extracted by a slight crushing followed by a 70 wt% nitric or acetic acid attack at 60 °C for 5 h.

The tape casting and sintering steps are carried out by means of a doctor blade apparatus. The slip is elaborated in an organic medium with 70 wt% PZT of dry powder. The solvent is an azeotropic (ratio 34/66 vol%) ethanol/methyl-ethyl-ketone solution. The binder (4 wt% with respect to the powder) is polyvinyl

butyral plasticized at 100% in dibutyl phthalate. The thickness can be adapted between approximately 40 and 300 μm. All samples were sintered at 1100 °C for 6 h in a PZT powder bed.

Crystallisation quality was assessed by the sharp X-ray diffraction peaks (not shown here), of broadening close to the instrument resolution. Scanning electron micrographs of our powders are obtained on a Hitachi S-3500N microscope. The crystallographic textures are measured on green tapes and after sintering on a four-circles X-ray diffractometer,<sup>6</sup> and determined using the so-called “combined approach” that uses Rietveld and orientation distribution function refinements.<sup>7</sup>

## 3. Results

### 3.1. Modified PbO flux synthesis

Modified flux methods have been used for the synthesis of zirconia polluted PZT large grains.<sup>4</sup> In this work, we modified the flux/PZT ratio in order to improve the powder purity after synthesis. Using a target composition of Zr/Ti = 1, flux/PZT = 36/64 and 53/47 and a flux composition of PbO:KF:PbCl<sub>2</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2:1:2:0.5, large and well faceted cubic-

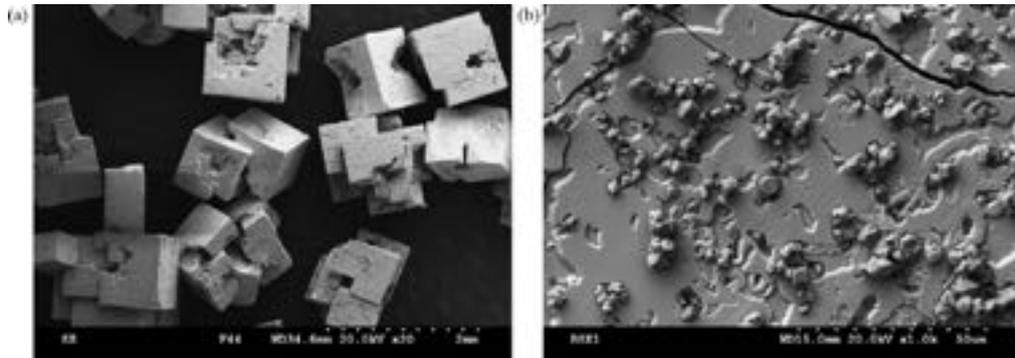


Fig. 1. SEM image of modified flux synthesised PZT grains: (a) general view and (b) surface details.

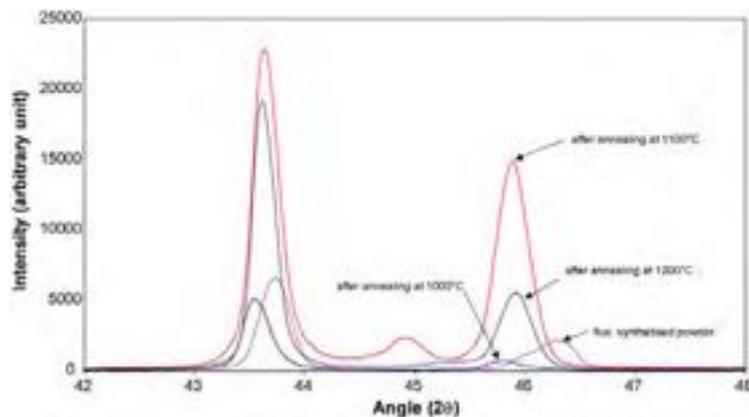


Fig. 2. X-ray diffractogram of a modified flux PZT powder. As synthesised (black), after 1000, 1100 and 1200 °C annealing in air.

Table 1  
Modified flux synthesis conditions, operated with PbO(flux)/PZT = 60/40

Starting powders Treatment label	Raw oxides 1	Raw oxides 2	Raw oxides 3	Planetary milled (2 h, 320 rpm) 4
Ramp 1	1200 °C/300 °C/h	1200 °C/300 °C/h	1200 °C/300 °C/h	1200 °C/300 °C/h
Dwell 1	1 h	1 h	2 h	2 h
Ramp 2	900 °C/60 °C/h	900 °C/60 °C/h	900 °C/60 °C/h	900 °C/60 °C/h
Dwell 2	900 °C, 10 h			
Ramp 3	20 °C/10 °C/h	750 °C/5 °C/h	750 °C/5 °C/h	750 °C/5 °C/h

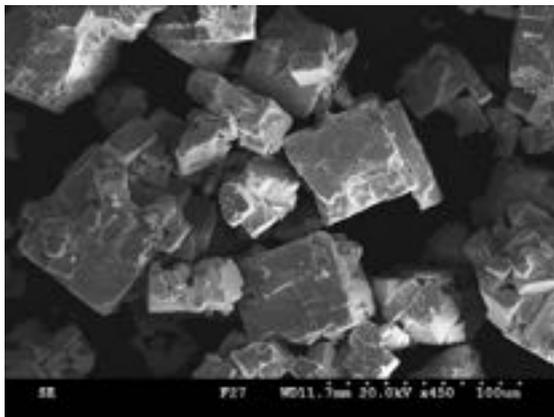


Fig. 3. SEM image of optimised pure PbO flux PZT powder.

like grains of about 1 μm edges are observed (Fig. 1). No significant differences in size are observed by changing initial flux ratio. However, an increase of flux invariably allowed easier grain extraction. SEM observation (Fig. 1) shows the presence of smaller and slightly embedded grains on the faces of the previous ones. These small grains have been identified as zirconia using X-EDS. We have not found any condition to directly avoid the precipitation of zirconia. However, a post-thermal homogenisation treatment of the cubes, consisting of an annealing in air buffered on a small PZT layer at 1000, 1100 and 1200 °C for 6 h, changes the powder composition and microstructure (Fig. 2). A quantitative phase analysis using the Rietveld approach shows that before annealing the major phase consists of tetragonal PT. Any attempt of declaring Zr in the PT structure gives rise to negative Zr occupation sites, indicating that Zr is absent or at a very low level in the grain structure. But the monoclinic zirconia peaks are detected to around 9 vol%. Since the initial Zr/Ti ratio introduced in the crucible was 50/50, we conclude that the majority of zirconia precipitates as a fine powder embedded in

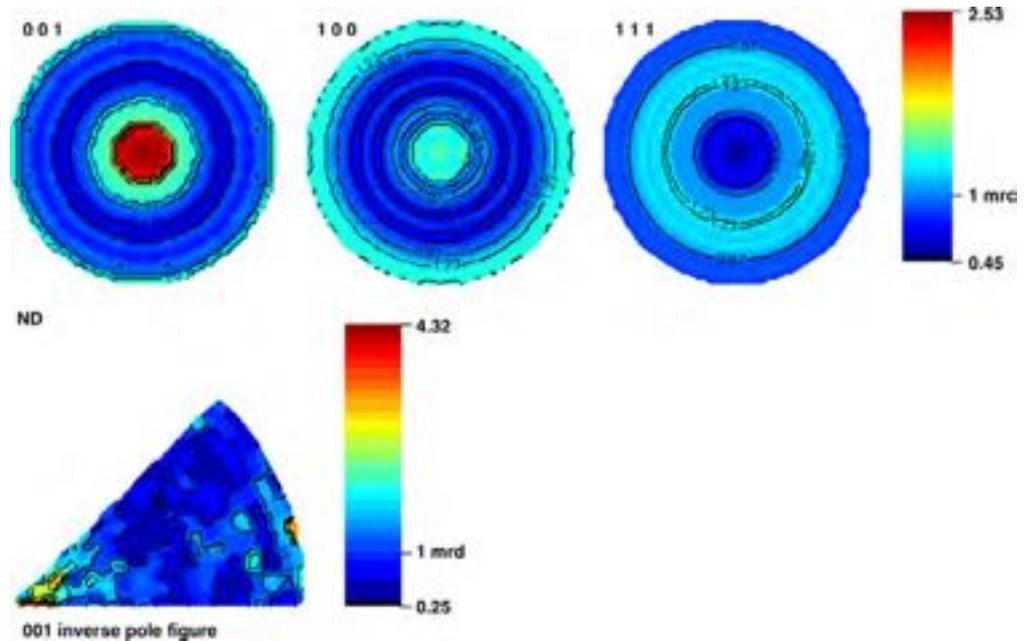


Fig. 4. {001}, {100} and {111} pole figures recalculated from the ODF refined by combined analysis, for the as-cast PZT sample synthesised by the PbO flux route.

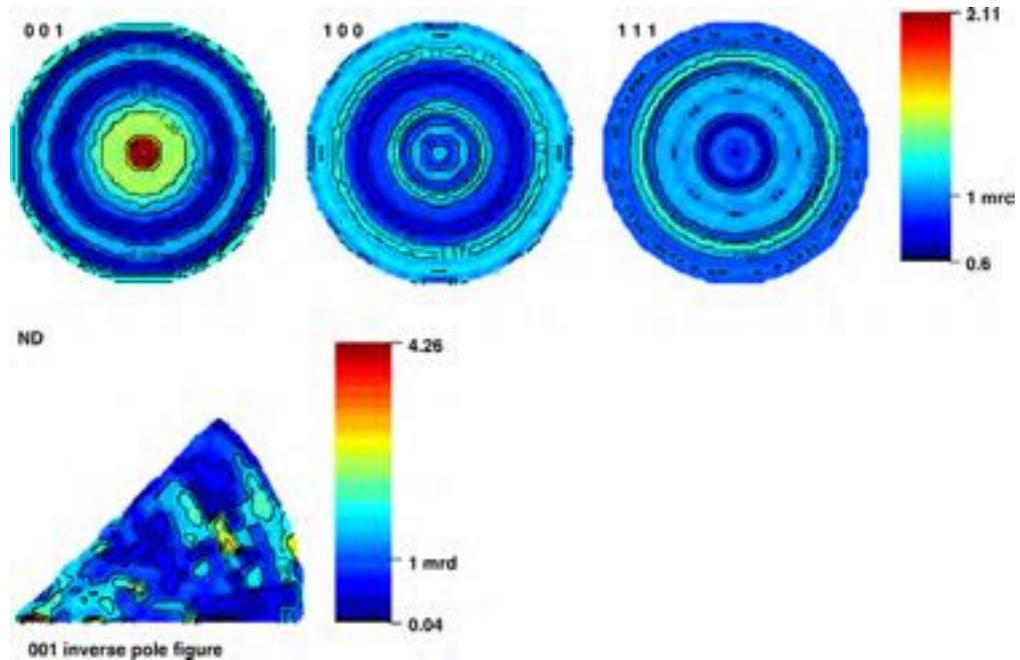


Fig. 5.  $\{001\}$ ,  $\{100\}$  and  $\{111\}$  pole figures recalculated from the ODF refined by combined analysis, for the cast and sintered PZT sample synthesised by the PbO flux route.

PbO melt and is likely eliminated during the different sieving and washing steps. Nevertheless, after the first treatment some slight peak modification are observed (Fig. 2). After treatment at 1100 °C, rhombohedral peaks appear, which proves Zr incorporation in the grain structure. Annealing at a higher temperature (1200 °C) makes the rhombohedral PZT peaks disappearing.

### 3.2. PbO flux synthesis

The pure PbO flux route, initially used by Clarke and Whatmore,<sup>1</sup> is used here for the elaboration of large PZT grains, in the conditions listed in Table 1. With a flux/PZT ratio fixed to 60/40 mol%, a first attempt using a morphotropic composition resulted in poorly shaped grains, while working in the tetragonal area of the phase diagram, the obtained grains are cubic, well faceted and larger. For the following, the composition was fixed to Ti/Zr = 56/44. SEM observations (Fig. 3) for the optimised conditions number 4 reveal large cubic-like grains with sizes ranging from 10 to 70 μm edges. The EDS analysis reveals a Zr content of  $0.47 \pm 0.05$ .

This optimised powder was tape cast and sintered. The texture (Fig. 4) of the as-cast tetragonal PZT sinter exhibits a maximum density for the  $\{001\}$  pole figure of around 2.5 times the value of a perfectly randomly oriented powder. This  $\langle 001 \rangle$  fibre texture component is moderate compared to texture strengths achieved in the literature, and one should not expect large anisotropy of the piezoelectric properties in our samples, as synthesised. However, the inverse pole figure calculated for the direction normal to the sample plane shows that the only texture component is the

$\langle 001 \rangle$  fibre. The sintered sample (Fig. 5) does not show a large modification of the texture except for a larger inverse pole figure graininess, probably due to partial recrystallisation of PZT grains during sintering.

### 4. Conclusion

Two routes were tested for the production of large PZT grains usable as primary particles for the development of a preferentially oriented microstructure after tape casting and sintering. The first route consisting in a modified flux method gives rise to zirconia polluted PZT grains, and to incorporation of some Zr in PZT after annealing at 1100 °C. However, this integration is accompanied by PbO loss. Nevertheless, the produced grains are very large, cubic-like and well faceted. The second route tested is a pure PbO flux method, resulting in closely cubic grains of smaller sizes (10–50 μm), but of better composition control. Well faceted grains are only obtained for the tetragonal side of the morphotropic phase boundary. The use of these grains in tape casting and sintering allows the achievement of  $\langle 001 \rangle$  fibre textured ceramics, with moderate texture strengths.

### References

1. Clarke, R. and Whatmore, R. W., The growth and characteristics of  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  single crystals. *J. Cryst. Growth*, 1976, **33**, 29–38.
2. Suchicital, C. T. A. and Payne, D. A., Flux growth of single crystal lead titanate. *J. Cryst. Growth*, 1990, **104**, 211–217.
3. Kakuta, K., Tsurumi, T. and Fukunaga, O., Dielectric properties of flux-grown  $\text{PbTiO}_3$  single crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**, 5341–5345.

4. Hatanaka, T. and Hasegawa, H., Dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  single crystals including monoclinic zirconia. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**, 5346–5348.
5. Fernandez, J. F., Moure, C., Villegas, M., Duran, P., Kosec, M. and Drazic, G., Compositional fluctuations and properties of fine-grained acceptor-doped PZT ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, **18**, 1695–1705.
6. Ricote, J. and Chategnier, D., Quantitative microstructural and texture characterisation by X-ray diffraction of polycrystalline ferroelectric thin films. *J. Appl. Crystallogr.*, 2004, **37**, 91–95.
7. Chategnier, D., Combined Analysis: structure-texture-microstructure-phase-stresses-reflectivity determination by X-ray and neutron scattering, 2004, p. 147. <http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf>.

### 1-2) Étude et synthèse de céramiques piézoélectriques à structure pérovskite sans Plomb

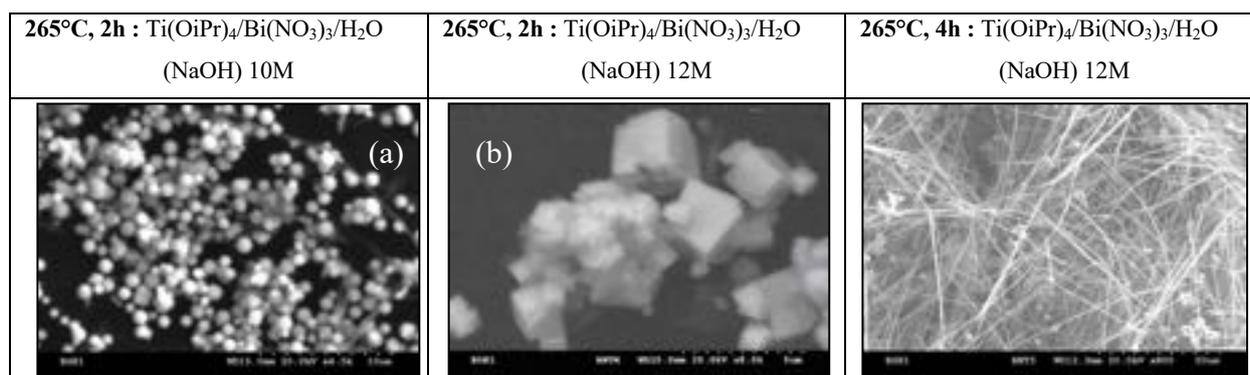
#### a) Bilan et principaux résultats obtenus

Ce bilan s'appuie sur les travaux de thèse de Jean-François Trelcat (oct 2007- juin 2010) menés au sein du LMCPA, doctorant que j'ai encadré sur la mise en place de protocoles chimiques adaptés. Ce travail porte en particulier sur le système  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT-BT-BKT), piézoélectrique « sans plomb », étudiés pour des raisons environnementales (matières premières à base de plomb à proscrire dans les procédés de fabrication).

Thèse soutenue le : 7 oct. 2010		Titre : « Synthèses par voies solide et hydrothermale de céramiques de type BNT-BT-BKT »
Encadrement personnel pendant la thèse		50%
Financement		Bourse MRT (Monitorat)
<p> Production scientifique commune :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>J.-F. Trelcat, S. d'Astorg, C. Courtois, <b>P. Champagne</b>, M. Rguiti, and A. Leriche, "Influence of hydrothermal synthesis conditions on BNT-based piezoceramics," <i>J. Eur. Ceram. Soc.</i>, vol. 31, no. 11, <b>2011</b>.</li> </ul> <p> Conférences majeures :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Influence of hydrothermal synthesis conditions on BNT based piezoceramics », JF. Trelcat, S.D'Astorg, C.Courtois, <b>P. Champagne</b>, M.Rguiti, <i>Electroceramics XII</i>, Trondheim, (Norvège), 13-16 juin <b>2010</b></li> </ul>		

Pour s'approcher au mieux de la composition optimale de ces substituts aux PZT, une première partie porte sur l'étude de ce système sur des poudres chamottées pour mieux définir le domaine morphotropique. Une deuxième partie repose sur l'étude de la synthèse hydrothermale de ce système. Pour espérer atteindre cette composition ternaire, le travail a porté en priorité sur la maîtrise des oxydes BT et BNT séparés.

Dans le cas de la synthèse hydrothermale de poudres pures de BNT, un contrôle morphologique remarquable a été constaté en fonction des paramètres du traitement hydrothermal. La **figure 8** ci-après présente quelques clichés MEB obtenus pour diverses conditions de synthèses en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium très concentrée et de deux précurseurs : un alcoolate de titane  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  associé à du nitrate de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . La formation conjointe de grains cubiques de BNT et de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  est la conséquence d'un temps de thermolyse prolongé en milieu fortement minéralisateur : ces conditions privilégient des réactions d'homopolymérisation de l'alcoolate de titane (-Ti-O-Ti-O-), au détriment d'un couplage attendu entre les cations bismuth et titane, avant transformation en oxydes.



**Figure 8** - Micrographies BNT selon temps de synthèse (2h ou 4h): (a) sphériques, (b) cubiques ; Nanotubes TiO<sub>2</sub>

L'accès direct au système ternaire recherché en une seule étape au sein de l'autoclave n'a pas été possible par voie exclusivement hydrothermale. La difficulté réside dans les trop fortes différences de réactivité des précurseurs initiaux mis en mélange qui amène à une précipitation sélective en phases oxydes individuelles. Il a été plus approprié de développer des systèmes ternaires par mélange des poudres oxydes synthétisées à part.

La synthèse hydrothermale directe d'une composition ternaire reste un enjeu à approfondir en termes d'amélioration de la précision chimique des composés BNT-BT-BKT et de caractéristiques piézoélectriques. Il conviendrait plutôt de concevoir une entité mixte sous contrôle cinétique sous la forme d'un précurseur pré-hydraté Ba/Ti pour espérer y intégrer plus intimement les cations bismuth en solution et favoriser au mieux une composition finale ternaire. Cette piste reste à creuser aujourd'hui.

### ***b) Commentaires sur les articles publiés en lien avec cette thématique***

Il ressort principalement de ces travaux un article publié [TH06] sur la synthèse hydrothermale de céramiques à base de BNT. Des poudres BNT ont pu être obtenues à 265°C pour des concentrations en NaOH (12M) élevées en favorisant la formation conjointe de nanotubes de TiO<sub>2</sub>. A plus basse température (160°C), ces nanotubes ne sont pas formés au profit d'une phase pure de BNT isolable où cohabitent des phases instables minoritaires. Ces dernières sont à l'origine des porosités présentes au sein des pièces céramiques obtenues par frittage de ces poudres. Pour améliorer la qualité des pièces céramiques et atteindre dès 1150°C un matériau fritté de BNT à taux de densification acceptable (>90%), des lavages acides (par HCl) sont nécessaires afin d'éliminer les phases instables des poudres synthétisées. Dépourvues de ces phases instables, les pièces céramiques présentent des propriétés piézoélectriques mesurables (de l'ordre de 60pC/N). L'article est consultable au **supplément du paragraphe 1-2 (p 58)**.

**Supplément au paragraphe 1-2**

**Article co-écrit et publié**

**Sur le thème :**

***Étude et synthèse de céramiques piézoélectriques  
à structure pérovskite sans Plomb***



*Journal of the European Ceramic Society*

Impact Factor: 4,03

**[TH06]** “Influence of hydrothermal synthesis conditions on BNT-based piezoceramics”

J.-F. Trelcat, S. d’Astorg, C. Courtois, P. Champagne, M. Rguiti, and A. Leriche

*J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 11, 2011.....59

[TH06]



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 1997–2004

ECERS

[www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc](http://www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc)

## Influence of hydrothermal synthesis conditions on BNT-based piezoceramics

Jean-François Trelcat\*, Sophie d'Astorg, Christian Courtois, Philippe Champagne, Mohamed Rguiti, Anne Leriche

*Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés, EA 2443, Université de Lille Nord de France, PECMA Z.I. Champ de l'Abbatte, 59600 Maubeuge, France*

Received 7 January 2011; received in revised form 6 April 2011; accepted 17 April 2011  
Available online 13 May 2011

### Abstract

The  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  perovskite (BNT) is a very promising lead-free candidate for piezoelectric applications. Nevertheless a low reproducibility is commonly reported for the solid state synthesized BNT. In this work, the hydrothermal synthesis was investigated to improve the BNT ceramics characteristics reproducibility. The synthesis conditions were studied in order to control more particularly the BNT grain size, crystallinity and stoichiometry.

Thanks to the slow hydrolysis of titanium isopropoxide with bismuth nitrate pentahydrate, well crystallized BNT-based powder was synthesized at 265 °C. Nevertheless this powder exhibited secondary amorphous phases. Such secondary phases synthesis was limited and prevented by both lowering the temperature synthesis down to 160 °C and optimizing the washing conditions of the powder. The BNT was finally made free of any amorphous phase by using a hydrochloric solution. The BNT sinterability was improved and BNT-based piezoceramics exhibiting a  $d_{33}$  as high as 60 pC/N were successfully produced.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Hydrothermal synthesis; BNT; Lead-free; Electrical properties; Piezoelectric properties

### 1. Introduction

Lead-based piezoelectric ceramics in a perovskite like structure ( $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ) present the most interesting piezoelectric properties near the morphotropic phase boundary and are used in many electronic and ultrasonic applications (sensors, actuators, transformers<sup>1–3</sup>). However, due to the effects of lead toxicity, considerable efforts were made recently to develop lead-free piezoelectric ceramics. According to 2002/95/EC and 2002/96/EC directives,<sup>4</sup> the exclusion of electronic parts including Pb-based compounds is restricted gradually and will be prohibited in a near future.

Unfortunately, alternative lead free materials do not exhibit the same piezoelectric characteristics as the PZT ones. Numerous works turn towards new promising lead free materials

to improve their piezoelectric properties in order to progressively replace PZT in piezoelectric devices. The most studied materials are  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiNa}_{1-x}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based systems.<sup>5</sup>

In terms of piezoelectric properties, BNT based ceramics have been reported to be interesting<sup>6</sup> but difficulties to obtain homogeneous and reproducible BNT powders were also reported.<sup>7,8</sup> To improve the powders characteristics, hydrothermal synthesis route has been investigated by Jing et al.<sup>9</sup> and Ma et al.<sup>10</sup> Nevertheless, piezoelectric properties of hydrothermally synthesized BNT piezoceramics have not been yet reported.

This study is focused on the influence of hydrothermal synthesis conditions on the piezoelectric properties of BNT ceramics. More precisely, the washing conditions were investigated to get pure BNT powder in order to improve its sinterability. The ceramics are characterized in terms of piezoelectricity. The piezoelectric properties of the as-obtained ceramics are correlated to the microstructure, the crystallinity and the chemical composition.

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [jeanfrancois.trelcat@yahoo.fr](mailto:jeanfrancois.trelcat@yahoo.fr), [Jean-Francois.Trelcat@unions.ac.be](mailto:Jean-Francois.Trelcat@unions.ac.be) (J.-F. Trelcat).

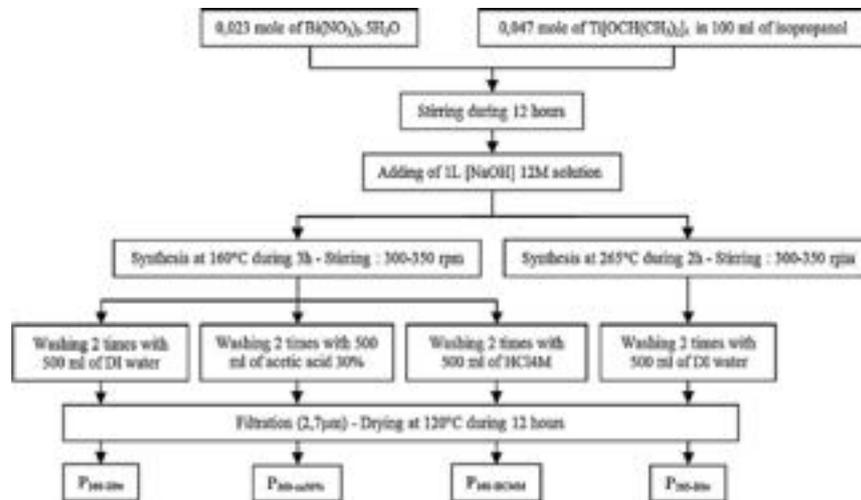


Fig. 1. Hydrothermal synthesis protocol of P<sub>160-D1w</sub>, P<sub>160-aa30%</sub>, P<sub>160-HCl4M</sub> and P<sub>265-D1w</sub>.

## 2. Experimental procedures

### 2.1. Hydrothermal synthesis

A flow chart illustrating the overall hydrothermal process of BNT synthesis is shown in Fig. 1. The precursors are bismuth (III) nitrate pentahydrate  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and titanium (IV) isopropoxide  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  with purity equal to respectively 98 and 97 wt% (Sigma–Aldrich). Due to the difficult solubilization of bismuth nitrate pentahydrate, it was decided to follow the protocol of Jing et al.,<sup>9</sup> consisting in a mixture of both precursors  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  and NaOH playing the dual role of mineralizer and sodium precursor. The hydrothermal synthesis conditions were assumed to be enough aggressive to make the bismuth nitrate totally dissolved. Starting with 0.047 mole of titanium with a Bi/Ti ratio of 0.5 and taking into account the respective impurities of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , titanium isopropoxide in 100 ml of isopropanol solution and bismuth nitrate pentahydrate are mixed together during 12 h. Before hydrothermal treatment, 1 L of NaOH 12 M is added to the previously prepared Bi–Ti mixture. The hydrothermal reactions were carried out in a 3 L zirconium-lined autoclave.

Two kinds of synthesis were performed: the first one at high temperature (265 °C for 2 h), the second one at low temperature (160 °C for 3 h). The powders named P<sub>160-D1w</sub> and P<sub>265-D1w</sub> were washed two times with 500 ml of DI water, filtered and dried at 120 °C for 15 h.

### 2.2. Washing conditions

Three washing conditions were investigated for the 160 °C hydrothermally synthesized powders: DI water; 30% acetic acid solution; hydrochloric acid solution (4 M). These

powders are respectively named: P<sub>160-D1w</sub>, P<sub>160-aa30%</sub> and P<sub>160-HCl4M</sub>.

### 2.3. Powder characterizations

Powder size distribution was investigated by laser diffraction particle size analyser (Malvern Mastersizer 2000) with a previous dispersion of powders in DI water. The BNT powder structure was determined by an X-ray diffractometer (Rigaku Miniflex). The analysis was performed in the range 20–90° 2θ. The morphology and EDX mapping of the BNT particles were determined by scanning electron microscopy (Hitachi S-3500N).

### 2.4. Ceramic elaboration

After drying, powders were sieved to 40 µm and then shaped by isostatic pressing (3000 bar). The ceramics were sintered at

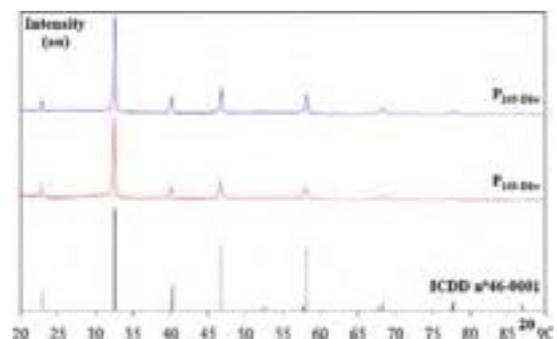


Fig. 2. XRD patterns of ICDD file no. 46-0001, P<sub>160-D1w</sub> and P<sub>265-D1w</sub>.

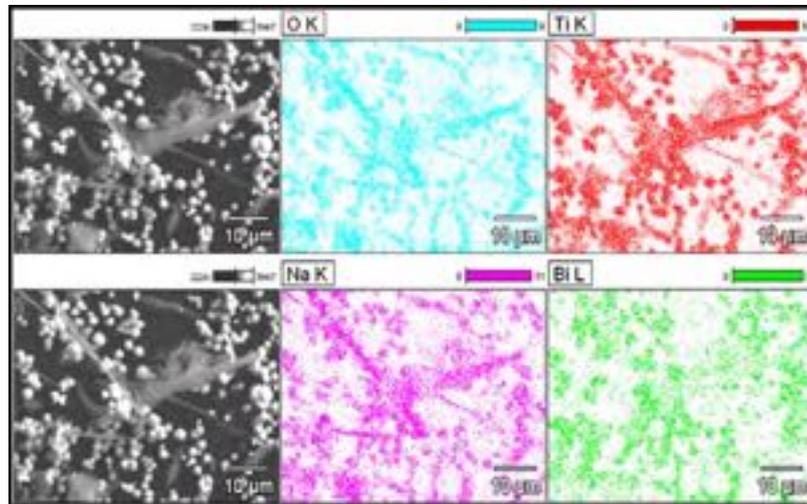


Fig. 3. EDX mapping of acicular grains observed on P<sub>265-D1w</sub>.

1050 °C or 1150 °C for 4 h in air, in BNT powder obtained by conventional solid state route. The as-prepared samples are 5 mm in diameter and 0.5 mm in thickness.

### 2.5. Ceramic properties

The microstructure and EDX mapping were observed by scanning electron microscopy (Hitachi S-3500N). For electrical measurement, silver electrodes were deposited by screen printing on each face. The silver paste was dried at 150 °C during 15 min and fired at 650 °C during 5 min. A 6 kV mm<sup>-1</sup> electric field was applied for ceramic polarization. The polarization step was operated in an oil bath heated to 60 °C during 1 h. A piezometer (PIEZOTEST, Piezometer system PM200) was used to measure the  $d_{33}$  charge constant.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Influence of temperature

The XRD patterns of P<sub>160-D1w</sub> and P<sub>265-D1w</sub> (Fig. 2) show that single phased BNT powders were obtained at 160 and 265 °C. All diffraction peaks are assigned to the BNT structure as reported in ICDD file no. 46-0001, showing that the synthesized particles were single phased BNT. Nevertheless, a synthesis temperature of 265 °C (P<sub>265-D1w</sub>) seems to favor the emergence of acicular grains (Fig. 3), whereas it was not observed by Jing et al.<sup>9</sup> who had performed the synthesis between 180 and 220 °C.

Fig. 3 shows an EDX mapping of these acicular grains indicating the presence of Ti, O and Na. Kasuga<sup>11</sup> have shown that it was possible to synthesize nanotubes of TiO<sub>2</sub> by hydrothermal treatment of TiO<sub>2</sub> rutile in highly alkaline environment. Starting with 0.15 mole of nanometric rutile TiO<sub>2</sub> and NaOH concentration of 10 M, these nanotubes were synthesized by hydrothermal treatment at 110 °C for 20 h. During this treatment,

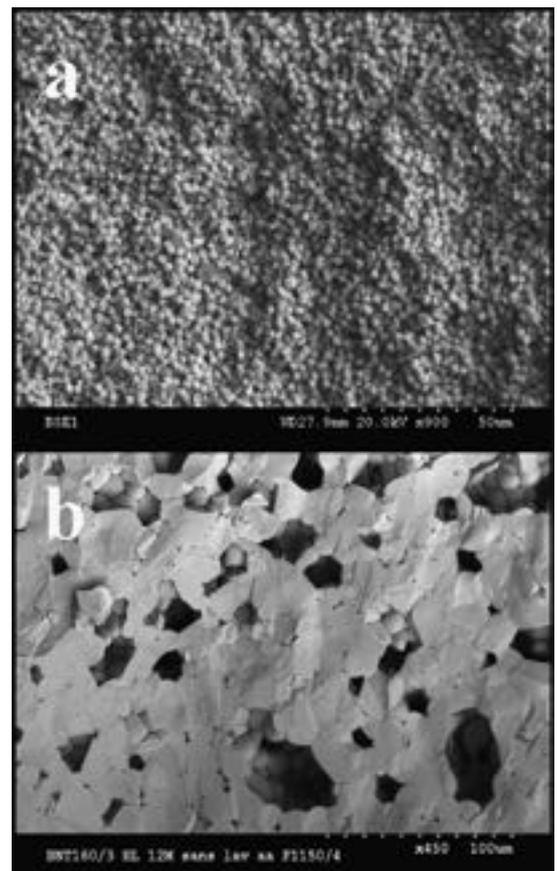


Fig. 4. SEM micrographs of the P<sub>160-D1w</sub> green compact (a) and sintered P<sub>160-D1w</sub> ceramic at 1150 °C during 4 h (b).

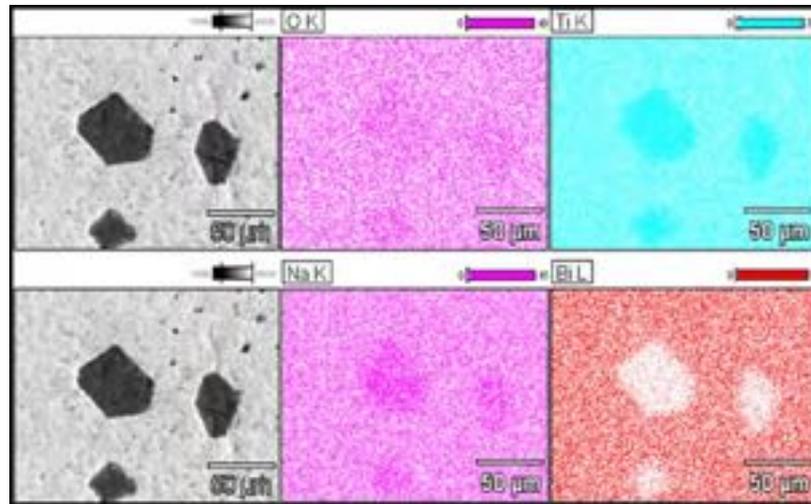


Fig. 5. EDX mapping of the 700 °C thermally treated P<sub>160-D1w</sub>.

the Ti–O bonds break and new connections such as Ti–O–Na and Ti–OH are randomly formed explaining the presence of Na<sup>+</sup> ions within these nanotubes. So, these acicular grains observed in the present work are likely composed of Na-rich TiO<sub>2</sub>. These secondary phases were not observed in Fig. 2 suggesting that these acicular grains precipitate in very limited amount and/or are amorphous.

Due to the presence of acicular grains on P<sub>265-D1w</sub>, only P<sub>160-D1w</sub> powder was sintered at 1150 °C during 4 h. Fig. 4 shows the SEM micrograph of P<sub>160-D1w</sub> green compact and sintered P<sub>160-D1w</sub> ceramic.

A macroporosity (with a maximum size of 50 µm) is observed and cannot be attributed to some lack of compaction as verified

on green compact micrograph (Fig. 4a) exhibiting appearance of homogeneous cluster. In order to explain such macroporosity, it was decided to treat thermally the compact at low temperature (700 °C during 4 h), to observe a possible liquid phase formation. Fig. 5 shows an EDX mapping of the as-treated P<sub>160-D1w</sub> compact.

Na- and Ti-rich areas can be detected by EDX and an eutectic composition seems to appear around 700 °C. The macroporosity observed at 1150 °C could be created by the sublimation of this eutectic composition at higher temperature. In the system Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O,<sup>12</sup> an eutectic composition exist at 695 °C (27 wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). The presence of a small amount of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O can be easily expected in the green compact

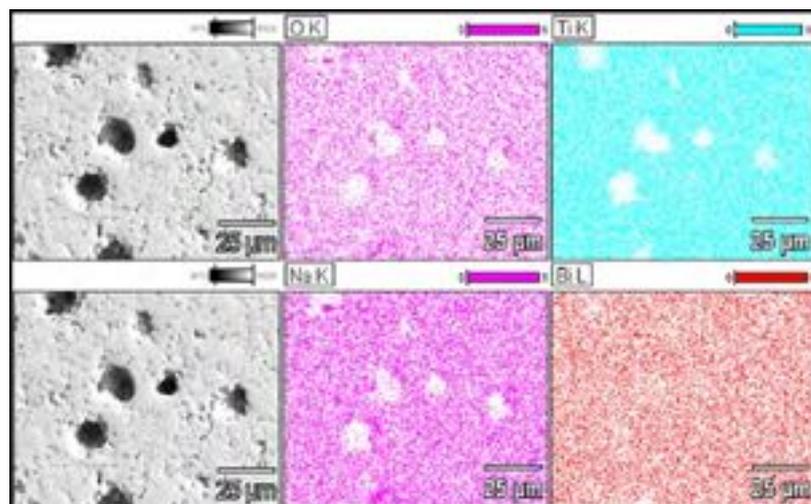


Fig. 6. EDX mapping of the 1000 °C sintered P<sub>160-D1w</sub>.

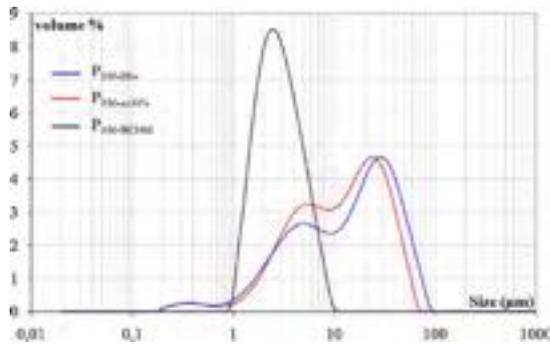


Fig. 7. Size distribution of P<sub>160-DIw</sub>, P<sub>160-aa30%</sub> and P<sub>160-HCL4M</sub>.

(due to the large excess of NaOH) which constitutes an explanation for the eutectic formation. Another thermal treatment was performed at 1000 °C in order to explain the macroporosity formation. Fig. 6 shows an EDX mapping of P<sub>160-DIw</sub> sample sintered at 1000 °C. It is observed that the Na- and Ti-rich areas disappeared from the ceramic in comparison with the previous one, making the eutectic formation responsible for the macroporosity.

### 3.2. Influence of washing

In order to prevent the eutectic formation and then the macroporosity, two kinds of powder washing were investigated to remove amorphous phases from the powders. The first one was performed with acetic acid whereas the second one was performed with hydrochloric acid.

#### 3.2.1. With an acetic acid 30% solution

Figs. 7 and 8 show the size distribution and SEM micrographs of the three powders P<sub>160-DIw</sub>, P<sub>160-aa30%</sub> and P<sub>160-HCL4M</sub> respectively. No significant size distribution evolution can be observed between DI water and acetic acid 30% washed powders except a light increase of fine particle contents (1–10 µm) and a partial deaggregation of aggregates (20–30 µm) in the case of P<sub>160-aa30%</sub>. Both P<sub>160-DIw</sub> and P<sub>160-aa30%</sub> powders exhibit a cubic morphology with amorphous phases in various quantities (Fig. 8a and b).

The SEM micrograph of the sintered P<sub>160-aa30%</sub> piezoceramic (1150 °C during 4 h) shown in Fig. 9 indicates a secondary phase precipitation. The EDX mapping show that this secondary phases are Ti-rich but totally free of the sodium and bismuth. All components of the BNT are present in the main phase. This observation is in good agreement with the P<sub>160-aa30%</sub> green compact EDX mapping (Fig. 10). It can be supposed that this secondary phase is TiO<sub>2</sub>. Two hypotheses can be advanced to explain such secondary phase formation. The first one is an incomplete Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> hydrolysis by free water included in Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O. The hydrolysis of the partially reacted powder is then after faster when NaOH is added causing the formation of BNT of Ti-rich clusters precipitating in TiO<sub>2</sub> regardless of the BNT perovskite structure. The second hypothesis is a

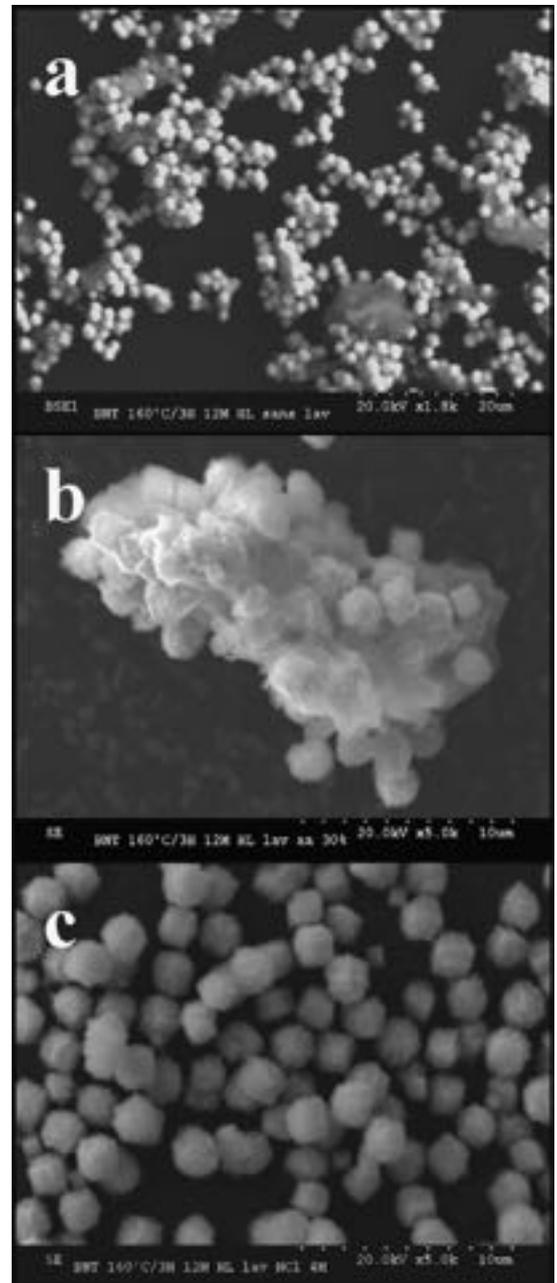


Fig. 8. SEM micrographs of P<sub>160-DIw</sub> (a), P<sub>160-aa30%</sub> (b) and P<sub>160-HCL4M</sub> (c).

not enough aggressive acetic acid washing, leading in selective leaching of Bi and Na. The excess of titanium precipitate in TiO<sub>2</sub> clusters observed in green compact and then, in titanium oxide during sintering.

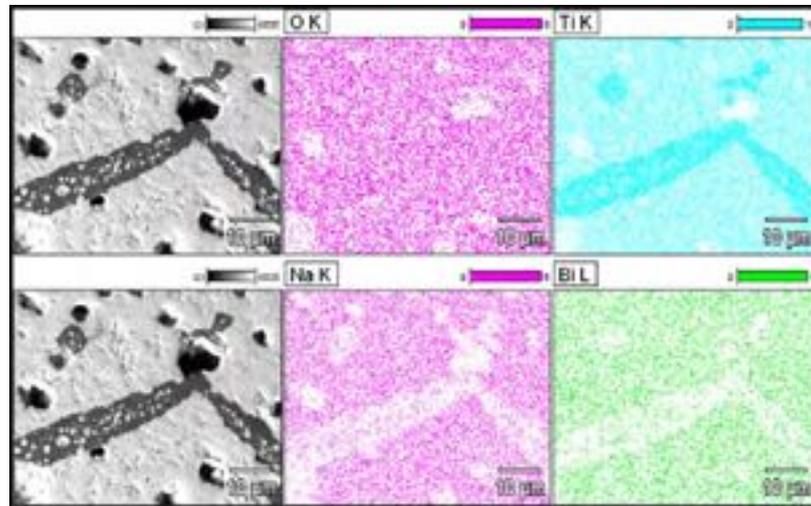


Fig. 9. EDX mapping of the secondary phase observed on the P<sub>160-aa30%</sub> ceramic.

### 3.2.2. With a 4 M hydrochloric acid solution

The size distribution of P<sub>160-HCl4M</sub> is monomodal with a grain size of 2 μm according to the SEM observation (Fig. 8c). No amorphous phase is detected suggesting the 4 M hydrochloric acid solution is sufficient to eliminate it. Two sintering processes have been performed, one at 1050 °C during 4 h and the second one at 1150 °C with the same dwell time.

No secondary phase is detected on P<sub>160-HCl4M</sub> sintered piezoceramics (Fig. 11).

The bulk densities were determined by mean of Archimedes method but discrepancies are high regarding to the sample weights. Densification ratios are at least 90%, enough

for the samples to be suitably polarized under high electric field.

Fig. 11 shows SEM microstructures of the sintered samples. Some porosity is observed and is due to pull out of grains during the polishing step (Fig. 11a and b). Fig. 11c and d shows SEM observations of cross section samples sintered at 1050 °C and 1150 °C respectively. The first one exhibits fine microstructure, whereas the one sintered at 1150 °C shows a liquid sintering phenomenon leading on a significant grain growth (Fig. 11d) facilitating grain decohesion and pull out. On the contrary, samples sintered at 1050 °C (Fig. 11c) are fine grained indicating that liquid sintering has not yet occurred and no pull out of

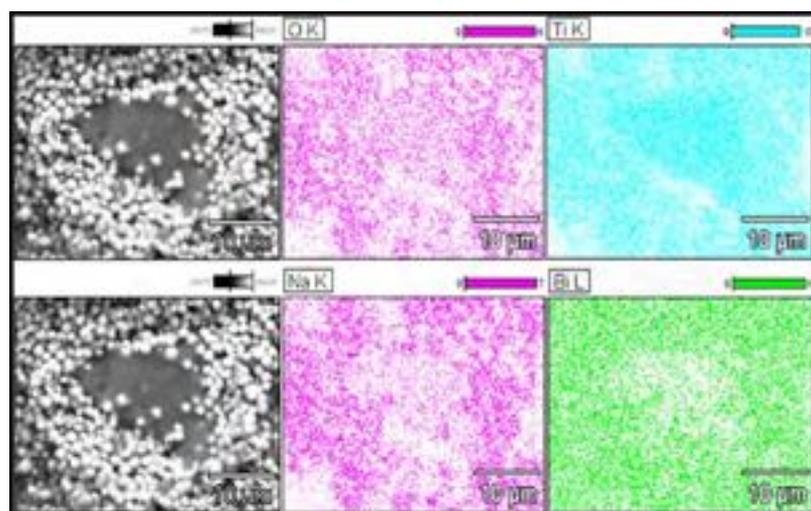


Fig. 10. P<sub>160-aa30%</sub> green compact EDX mapping.

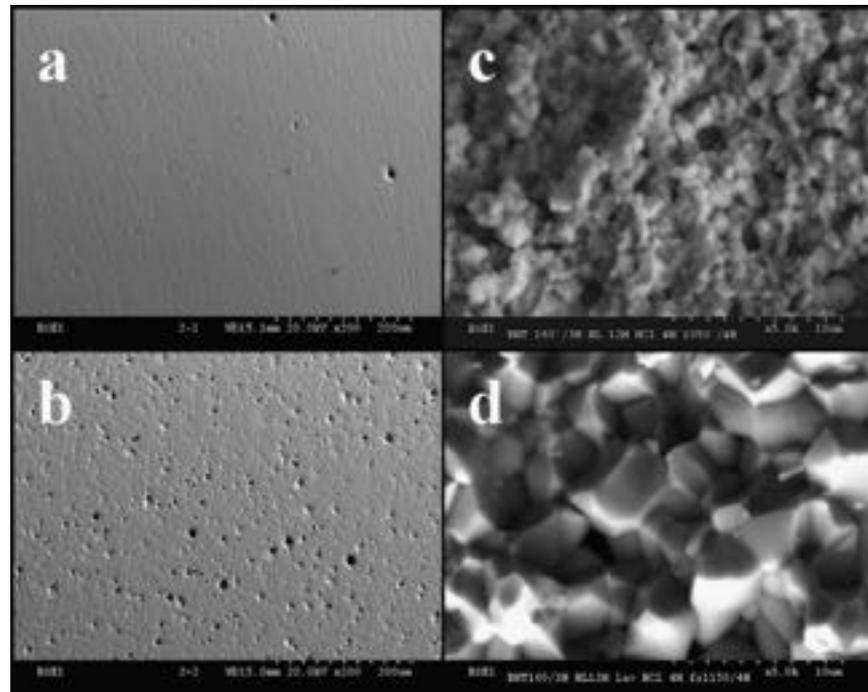


Fig. 11. SEM micrographs of P<sub>160</sub>-HCl<sub>4</sub>M sintered at 1050 °C (a) and 1150 °C (b) during 4 h; cross section SEM micrographs of P<sub>160</sub>-HCl<sub>4</sub>M sintered at 1050 °C (c) and 1150 °C (d) during 4 h.

Table 1  
*d*<sub>33</sub> charge constants obtained in this study.

Ceramics	<i>d</i> <sub>33</sub> (pC/N)
P <sub>160</sub> -DIw 1150 °C	15
P <sub>160</sub> -aa30% 1150 °C	68
P <sub>160</sub> -HCl <sub>4</sub> M 1050 °C	37
P <sub>160</sub> -HCl <sub>4</sub> M 1150 °C	63

grains appears during sample preparation for SEM observations (Fig. 11a).

The increase of sintering temperature from 1050 °C to 1150 °C favors the occurrence of a liquid assisted grain growth. Large grained piezoceramics are easily polarized and domain wall pinning is lesser. The well known extrinsic effect explains the good piezoelectric properties of these ceramics (Table 1).

#### 4. Conclusion

This study was focused on the BNT powders synthesis by hydrothermal route. A high temperature (265 °C) coupled with a high concentration of NaOH (12 M) favors the TiO<sub>2</sub> nanotubes precipitation. It was then decided to work at lower temperature. For a temperature of 160 °C and a synthesis time of 3 h, single phased BNT powders were successfully synthesized. Nevertheless thermally unstable phases (in minor quantities) were observed in the powder. These phases were shown to

be responsible for the emergence of a strong porosity after sintering.

Various washing techniques were then investigated in order to eliminate these unstable phases, by increasing the acidity of the washing solution.

By using the hydrochloric acid and for a sintering temperature of 1150 °C, the hydrothermally synthesized BNT piezoceramics exhibit relatively good densification rate (>90%) and piezoelectric properties (63 pC/N) without any secondary phase.

#### Acknowledgment

This work was funded by French Government for a PhD thesis program.

#### References

1. Matsumoto S, Klein A, Maeda R. Development of bidirectional valve-less micropump for liquid. In: *Procedure of IEEE micro electro mechanical system.*; 1998. p. 141–6.
2. Schroth A, Lee L, Matsumoto S, Maeda R. Application of sol gel deposited thin PZT film for actuation of 1D and 2D scanners. *Sensors and Actuators* 1999;73:144–52.
3. Chu J, Wang ZJ, Maeda R, Kataota K, Itih T, Suga T. Novel multi-bridge-structured piezoelectric microdevices for scanning force microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology* 2000;B18:3604–7.

4. Directive 2002/95/EC of European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. Official Journal of the European Union.
5. Yasuyoshi S, Hisaaki T, Tashihiko T, Tatsukiko N. Lead-free piezoceramics. *Nature* 2004;**432**(November).
6. Nagata H, Yoshida M, Makiuchi Y, Takenaka T. Large piezoelectric constant and high Curie temperature of lead-free piezoelectric ceramic ternary system based on bismuth sodium titanate–bismuth potassium titanate–barium titanate near the morphotropic phase boundary. *Japanese Journal of Applied Physics* 2003;**42**:7401–3.
7. Chu BJ, Chen DR, Li GR, Yin QR. Electrical properties of  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Journal of European Ceramic Society* 2002;**22**:2115–21.
8. Xu Q, Chen S, Chen W, Wu S, Zhou J, Sun H, et al. Synthesis and piezoelectric and ferroelectric properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  ceramics. *Materials Chemistry and Physics* 2005;**90**: 111–5.
9. Jing X, Li Y, Yin Q. Hydrothermal synthesis of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  fine powders. *Materials Science and Engineering* 2003;**B99**:506–10.
10. Ma YJ, Cho JH, Lee YH, Kim BI. Hydrothermal synthesis of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics. *Materials Chemistry and Physics* 2006;**98**:5–8.
11. Kasuga T. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films* 2006;**496**: 141–5.
12. Bouaziz R, Papin G. *Phase diagram for ceramists*, vol. III. The American Ceramic Society; 1975 [figure no. 4655].

## II) Utilisation de gels précéramiques

### 2-1) Fonctionnalisation de surfaces en nitrure de silicium à partir de gel de polysiloxanes

#### a) Problématique industrielle

La circulation de solutions aqueuses dans le circuit primaire d'une centrale nucléaire à Réacteur à Eau Pressurisée (REP) se fait par des pompes dans lesquelles l'étanchéité dynamique entre le circuit primaire (155 bars) et l'atmosphère du bâtiment du réacteur est assurée par un assemblage de trois paliers. Le premier, assurant la majeure partie de la chute de pression, comprend deux pièces en céramique (nitrure de silicium) de très faible rugosité appelée « glaces », séparées de 10 $\mu$ m. Un nombre important de ces joints ont subis des anomalies de fonctionnement durant ces dernières années. Le problème est relié à des changements significatifs du débit de liquide s'écoulant entre les glaces qui atteint parfois des valeurs en dehors des spécifications de fonctionnement. Ce phénomène est généralement rencontré durant la phase d'exploitation appelée « stretch out », qui consiste à ajouter de l'eau dans le circuit pour diminuer la concentration d'acide borique en fin de cycle.

Parmi les explications avancées à ce phénomène, la déposition de particules d'oxyde de fer sur la céramique est une piste à l'étude. En effet, la formation d'un dépôt peut modifier la géométrie et la rugosité des glaces, avec un impact conséquent sur l'écoulement de la solution et son débit. L'adhésion de particules d'oxydes a des conséquences en dosimétrie (activation dans le cœur puis dépôt dans les zones les plus froides) et le transfert thermique (encrassement des générateurs de vapeur). Ces particules en suspension dans le flux hydrothermal sont issues de la corrosion des parois en acier des autres circuits reliés. Par ailleurs, des glaces ont été démontées sur différents sites, où la présence d'oxyde de fer (hématite) a été constatée.

Une entreprise concernée par cette problématique a souhaité collaborer avec le LMCPA pour développer une solution à ces problèmes récurrent de dépôt (hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  essentiellement) au niveau des glaces en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

#### b) Bilan et principaux résultats obtenus

Ce bilan s'appuie sur les travaux de thèse de Matthieu Boudriaux (oct 2008- juin 2011) menés au sein du LMCPA, doctorant que j'ai fortement encadré sur une étude de faisabilité en partenariat avec une entreprise régionale, fournisseur de pièces céramiques vitales dédiées aux installations des centrales nucléaires.

**Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes**

Thèse soutenue le : <i>7 oct. 2010</i>		Titre : « <i>Fonctionnalisation de surfaces en nitrure de silicium à partir de sol-gel de polysiloxanes</i> »
Encadrement personnel pendant la thèse		80%
Financement		50% Région NPDC - 50% Entreprise (domaine de l'énergie nucléaire)
 Conférence majeure (publications internationales non permise – accord de confidentialité) <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ " Elaboration de couches protectrices à base de gels de silice poly-fonctionnalisée sur nitrure de silicium ", M. Boudriaux, C. Courtois, <b>P. Champagne</b>, C. Nivot, A. Leriche , Journées Annuelles du Groupe Français de La Céramique, Saint Etienne, 23-25 mars <b>2010</b></li> <li>▪ « Protection des pièces par voies sol-gel » <b>P. Champagne</b>, P. Laurent, <i>Journée Technologique du pôle d'Excellence Plasturgie – Traitement de Surface : des nouvelles fonctions à vos produits</i> ; CRITT M2A Bruay La Bussière (France), 24 juin <b>2010</b></li> </ul>		

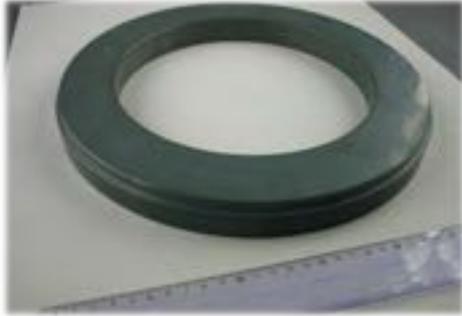
Ces problèmes récurrents de dépôt (hématite) au niveau des glaces sont conditionné par le pH du milieu aqueux et l'affinité des particules envers le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , et résultent de la somme des forces électrostatiques et des forces de Van der Waals. L'adhésion est favorisée dans le domaine du pH où les potentiels de surface des solides en contact (hématite/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sont opposés (attraction électrostatique). Théoriquement, selon le pH du milieu, les particules sont neutres (valeur de pH égale au point isoélectrique PIE des particules) ou chargées (positif si  $\text{pH} < \text{PIE}$  ou négatif si  $\text{pH} > \text{PIE}$ ). Elles adhèrent ou n'adhèrent pas sur les parois du joint en céramique (possédant son propre PIE), selon le signe des charges de surface. Ainsi, la situation idéale où le matériau et les particules en contact possèdent la même valeur de PIE permet d'empêcher ce mécanisme d'adhésion.

Sur ce principe, le but de cette thèse est de créer et caractériser un traitement de surface idéalement le plus mince possible ( $\ll 1\mu\text{m}$ ) à la surface des joints en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Le revêtement à mettre au point doit réunir les propriétés suivantes :

- Empêcher l'encrassement à l'aide d'un revêtement anti-dépôt d'hématites.
- Bonne propriétés tribologiques vis à vis de l'eau en contact et sous pression permanente
- Bonne inertie chimique vis-à-vis des acides et des bases, voire des complexant, contenus dans l'eau lors des nombreux cycles de refroidissement.
- Apporter une hydrophobicité de la surface revêtue

### **Méthodologie proposée et étudiée :**

Pour répondre à cette problématique industrielle, la technique sol-gel a été étudiée et testée durant cette thèse, en incluant la méthode du trempage-retrait (Dip-coating) qui a permis de revêtir des joints



entiers de nitrure de silicium étudiés (photo ci-contre :  $\varnothing$  30cm ; 4Kg). La stratégie chimique adoptée au cours de cette thèse consiste à réaliser au mieux la gélification commune d'un mélange initial d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et de dérivés silicates porteurs de groupements aminoalkyle (-R-NH<sub>2</sub>) ou méthyle (-CH<sub>3</sub>). L'idée initiale est d'apporter, par la formulation d'un polyorganosiloxane sur mesure (gel mixte),

un compromis de deux propriétés recherchées en surface : l'hydrophobicité (selon la quantité de méthyles apportés) et un caractère amphotère (ajusté par la quantité d'amines apportées). Sur ce dernier point, il faut comprendre que le pH du point iso-électrique (PIE), est défini par la présence d'un certain pourcentage de fonctions amines au sein du revêtement. Le PIE du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nu étant estimé à un pH de 4,5 au lieu de 7,7 pour l'Hématite, le but est de créer un revêtement qui minimise ces écarts de valeurs pour assurer la répulsion systématique des particules d'hématite à la surface de ce revêtement. L'encrassement du joint revêtu en fonctionnement sera ainsi théoriquement peu probable dans une large gamme d'utilisation de pH.

#### **De la fabrication d'un gel à plusieurs précurseurs aux propriétés finales du revêtement...**

Les gels formulés dans cette thèse, issus de la combinaison de 3 précurseurs et déposés par dip-coating sur les substrats en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sont stables et fonctionnels après traitement thermique sous air à basse température (T=200°C). Les gels formés conduisent à des revêtements finaux d'épaisseur 1µm, légèrement hydrophobe (angle de goutte moyen : 100°) et répulsif de particules d'Hématite, avec une résistance aux tests de vieillissement chimique menés sous flux hydrothermal (100 bars).

Des *résultats marquants* ressortent de cette étude de faisabilité :

#### **- Gélification possible sans catalyse de trois précurseurs différents :**

Les précurseurs étudiés étaient les suivants : le TEOS (TetraEthyl OrthoSilicate), formateur de réseau, le MTES (Méthyl TriEthoxySilicate), source de fonctions méthyles hydrophobes, et l'APTES (Amino Propyl TriEthoxySilicate), source de fonctions amines fixant la nature des charges du revêtement (charges + si pH<PIE, charges - si pH>PIE) au contact de l'eau. Par l'étude cinétique de leurs différences de réactivité, nous avons pu optimiser la co-gélification homogène de ces précurseurs.

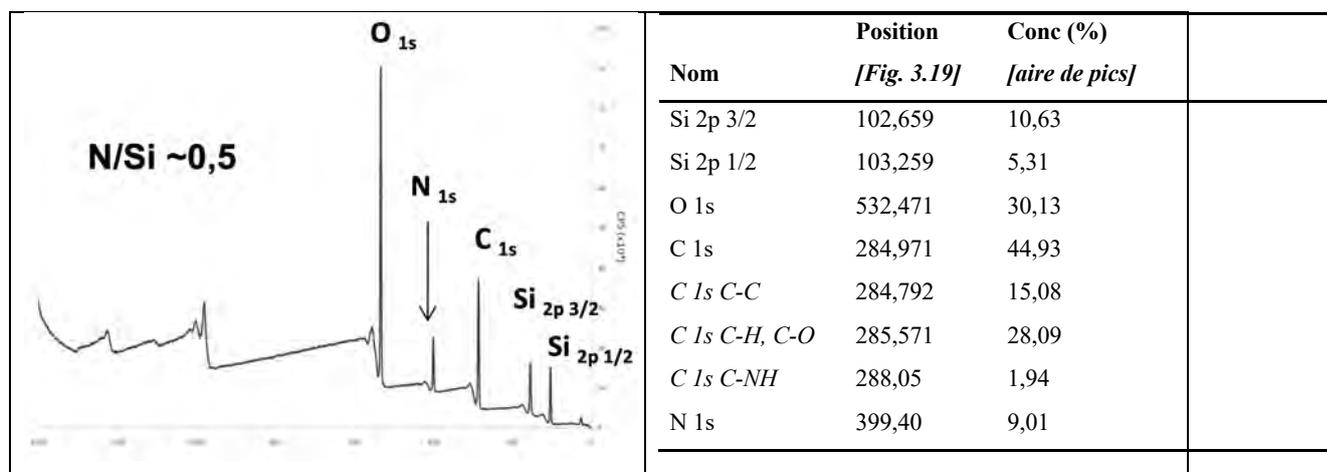
Expérimentalement, il convient d'initier la préparation d'un sol de TEOS/MTES dans un mélange eau/éthanol, avant l'incorporation goutte à goutte de l'APTES, le plus réactif des trois, pour réaliser une gélification progressive sous agitation en vase clos pendant 24 à 200h selon les cas (selon le taux d'APTES engagé). *L'absence de catalyse est préférée* : une catalyse acide ou basique (par HCl ou

**Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes**

NH<sub>4</sub>OH) permet certes de réduire les temps de gélification, mais impliquent des problèmes de contrôle et de reproductibilité dans la préparation de ces gels. Ces derniers deviennent soit trop visqueux (voie basique favorisant une réticulation brutale), soit hétérogène (voie acide favorisant l'homopolymérisation plutôt que la copolymérisation).

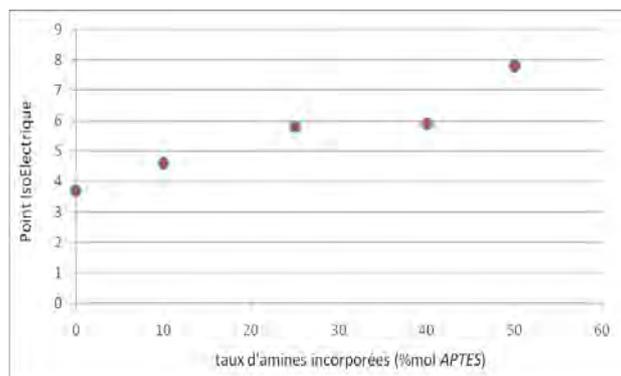
- **Point isoélectrique du revêtement corrélé au ratio N/Si présent à sa surface :**

Des analyses XPS ont été réalisées pour divers revêtements plus ou moins riches en azote (NH<sub>2</sub> apporté initialement par l'APTÉS). La **figure 9** constitue un exemple de répartition atomiques d'un revêtement préparé par traitement thermique (200°C/1h) d'un dépôt de gel ternaire (TEOS-MTES-APTÉS) dont le taux d'azote apporté via NH<sub>2</sub> du gel initial est de 50%.



**Figure 9-** Exemple d'analyse XPS d'un revêtement préparé par traitement thermique à 200°C/1h d'un dépôt de gel ternaire (TEOS-MTES-APTÉS) dont le taux d'azote apporté via NH<sub>2</sub> du gel initial est de 50%.

En créant différents types de revêtements par la méthode sol-gel décrite, qui diffèrent par leur teneur en NH<sub>2</sub> (apporté initialement par une quantité appropriée en précurseur APTÉS), il a été possible de corréler des mesures de PIE par zétamétrie aux résultats quantitatifs des analyses XPS. Nous avons ainsi vérifié une corrélation quasi-linéaire entre PIE et taux d'APTÉS, présentée à la **figure 10**.



**Figure 10-** Évolution du point isoélectrique PIE en fonction du taux d'amine de revêtements préparés par traitement thermique à 200°C/1h d'un dépôt de gel ternaire (TEOS-MTES-APTÉS) à taux d'APTÉS variables

## **Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes**

Ces travaux ont donc permis de mettre en avant un procédé sol-gel gérable sous atmosphère non contrôlée par trempages successifs dans un bain (Dip-coating). Toutefois, si l'application d'un palier à basse température (150 à 200°C) évite la perte des propriétés recherchées, la consolidation ou la densification du revêtement final n'est pas totale. Un traitement thermique sous micro-ondes est envisageable pour travailler à plus haute température sur des temps très courts.

Ces travaux permettent d'ouvrir des perspectives plus fondamentales : développement, maîtrise et compréhension de la formation de gel ternaires, voire optimisation du caractère hydrophobe par apport de groupements alkyls à plus grand nombre de carbones. Depuis, nous avons pu élargir le savoir-faire pratique à travers des projets plus ponctuels sur le traitement de surface par voie sol-gel, avec d'autres partenaires industriels au sein du service valorisation du LMCPA.

*A noter ce travail de thèse, bien que riche en résultats, n'a pas pu être valorisé sous forme de publications pour des raisons de confidentialité. Seule quelques présentations orales très prudentes ont pu être faites.*

### **2-2) Modification des propriétés de surface de rouleaux en silice vitreuse à l'aide de polysilazanes**

#### **a) Problématique industrielle**

A l'origine de ce projet, l'entreprise avait le projet de résoudre un problème récurrent d'encrassement de leurs rouleaux en silice vitreuse fabriqués pour le transport des plaques de verre à la sortie du bain d'étain. Cela revient à diminuer la mouillabilité de ces rouleaux vis à vis de métaux fondus et de sulfates alcalins, sources de défauts dans le verre à la suite de leur accumulation sur la surface des rouleaux. Les enjeux sont ici de diminuer les défauts sur le verre et d'améliorer la durée de vie des rouleaux en silice vitreuse pour des applications, en procédé float glass et four de trempe, à haute température. Une veille technologique sur les précurseurs céramiques a conduit à entreprendre une étude approfondie sur l'exploitation de précurseurs capables de se transformer, selon les traitements thermiques entrepris, en carbure de silicium et/ou nitrure de silicium.

Un sujet de thèse s'est donc orienté vers la recherche de matériaux capables de s'insérer dans la microporosité, tel qu'un gel « durcissable », afin de limiter l'affinité avec les impuretés environnantes. Dans ce contexte, nous avons entrepris d'étudier et de tester des précurseurs de polysilazanes de type  $(R)_3Si-NH-Si(R)_3$  ( $R=H, CH_3, CH=CH_2, \dots$ ) car ils offrent en général des possibilités de thermolyse bénéfiques pour former des céramiques (nitrures) sous atmosphère contrôlée avec de bons rendements massique (70 à 80%). Ces matériaux, applicables en couche par pulvérisation, trempage, voire au pinceau présentent a priori une bonne résistance à l'oxydation sous haute température.

**b) Bilan et principaux résultats**

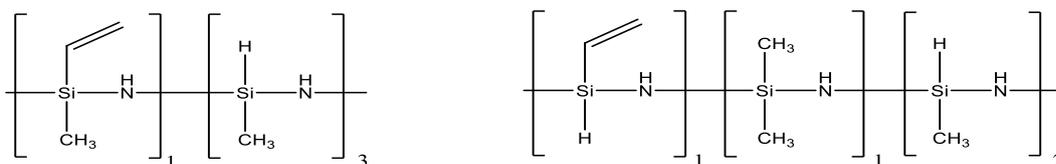
Ce bilan s'appuie sur les travaux de thèse de Jean-Denis Nicolas (oct 2008- dec. 2011) menés au sein du LMCPA, doctorant que j'ai fortement encadré durant 3 ans, en collaboration avec une entreprise du réfractaire, sur les aspects chimiques et analytiques permettant d'optimiser et de comprendre les évolutions de précurseurs précéramiques à base de polysilazanes.

Thèse soutenue le : <i>20 déc. 2011</i>		Titre : « <i>Modification des propriétés de surface de rouleaux en silice vitreuse pour des applications verrière et photovoltaïque.</i> »
Encadrement personnel pendant la thèse		70%
Financement		50% Région NPDC - 50% Société de réfractaires
 Conférences majeures (publications internationales non permise – accord de confidentialité) <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ « Comportement de précurseurs silazanes au cours d'un traitement thermique sous atmosphère oxydante", J.-D. Nicolas, A. Leriche, C. Courtois, <b>P. Champagne</b>, <i>Journées Annuelles du GFC</i>, Limoges (France), 21-23 mars <b>2011</b></li> <li>▪ " Behavior of silazane precursors according to temperature in oxidizing atmosphere " J.-D. Nicolas, A. Leriche, <b>P. Champagne</b>, M. Outirite, C. Nivot, C. Courtois , Twelfth European Inter-Regional Conference on Ceramics, Mons (Belgique), 7-9 Septembre <b>2010</b></li> </ul>		

L'objectif de cette thèse a été d'étudier l'évolution structurale d'un précurseur choisi (HTT1800-Clariant) au cours de processus thermiques inhabituels, sous atmosphère oxydante (air) plutôt que sous des atmosphères habituellement étudiées à savoir inerte (azote ou argon) ou réactive (NH<sub>3</sub>). Des travaux ont donc été menés en premier lieu sur la détermination de la formule exacte du précurseur initial (spectrométrie de masse, RMN...), puis l'analyse de son évolution à différentes températures (apparition/disparition de liaisons) afin d'évaluer sa résistance à l'oxydation. Son efficacité sur les matériaux de silice vitreuse poreuse à protéger sera vérifiée par des tests à l'échelle industrielle et l'évolution de grandeurs plus physicochimiques (mouillabilité à l'étain, résistance chimique...) sont à déterminer.

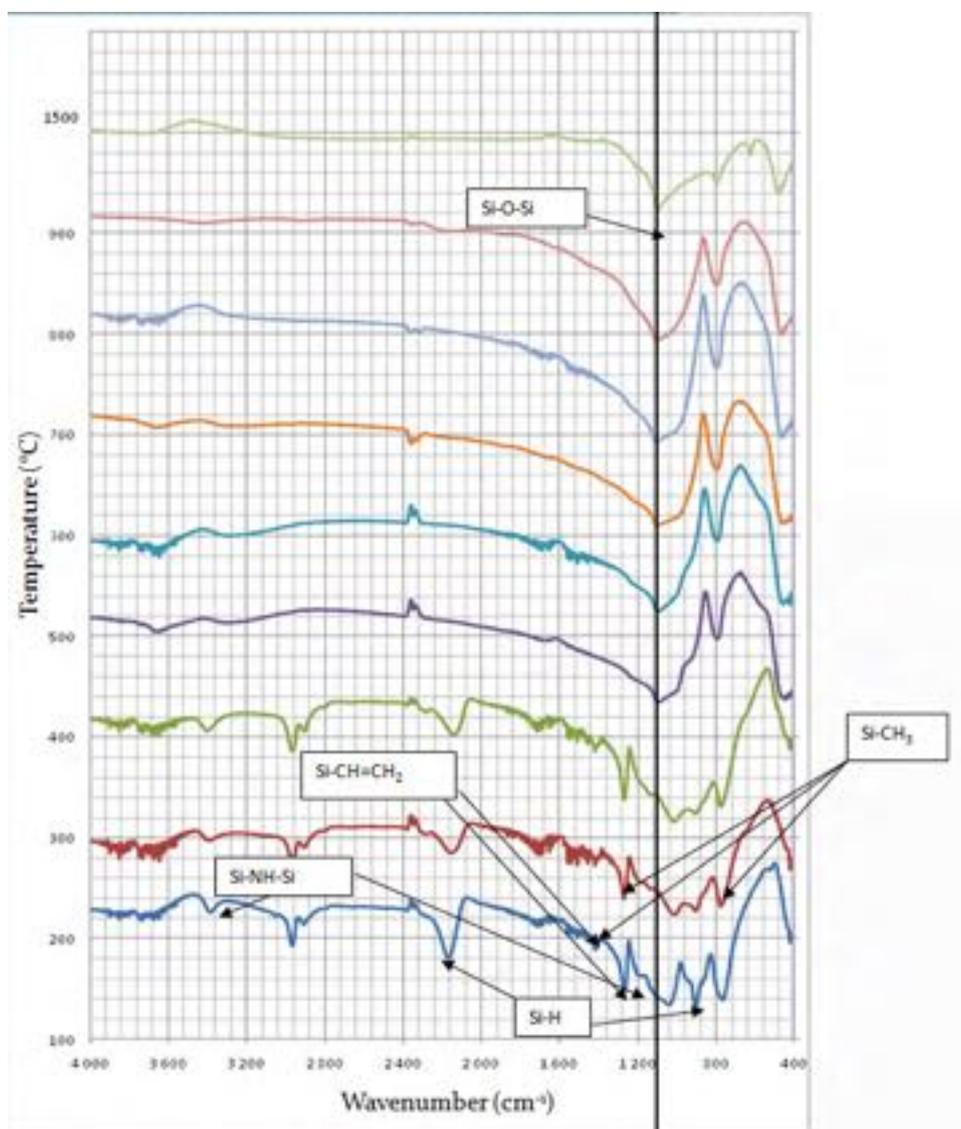
- **Suivi de l'évolution structurale et mécanismes au cours d'un traitement thermique :**

Avant tout traitement thermique, l'analyse des silazanes à température ambiante par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H (1D et 2D) en phase liquide met en évidence un mélange initial des deux d'oligomères suivants :



## Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes

Les mécanismes d'évolution des précurseurs silazanes sous atmosphère non contrôlée ont pu être déduits en partie par spectroscopie infra-rouge pour diverses températures de traitement variant de 200 à 1500°C. La **figure 11** suivante présente les évolutions d'intensité de certains pics caractéristiques.

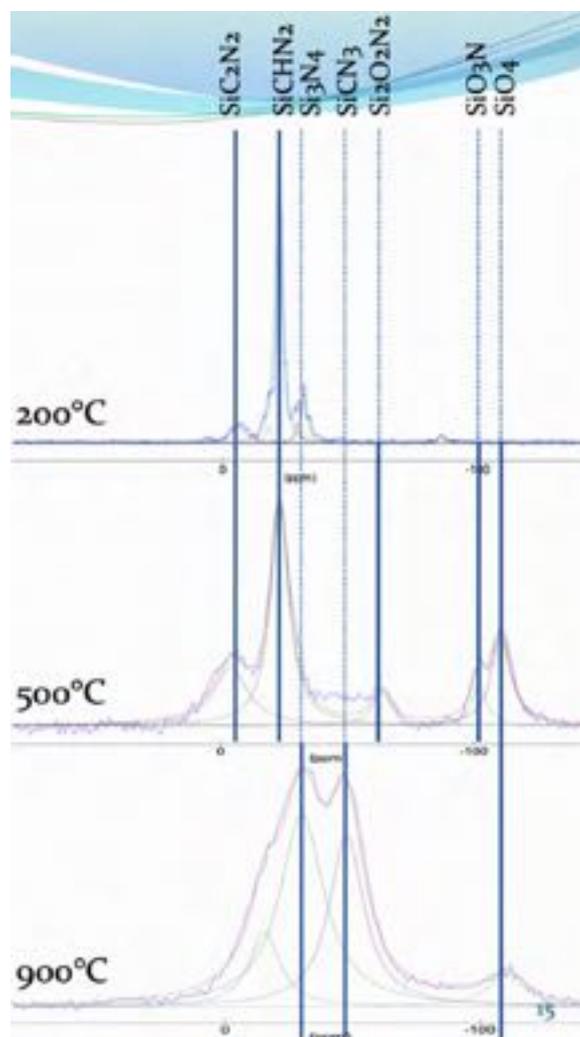


**Figure 11-** Évolution des spectres infra-rouge des précurseurs polysilazanes obtenus pour différentes températures de traitement thermique mené sous air

Les ponts Si-N-Si disparaissent entre 400°C et 500°C, que la quantité de ponts Si-O-Si croît avec la température (légère oxydation entre 600 et 700°C), et enfin que Si-CH<sub>3</sub> et Si-CH=CH<sub>2</sub> ont complètement disparu entre 400°C et 500°C. Des réactions progressives de condensation (entre (Si)-H et (Si)-CH=CH<sub>2</sub>) et de polymérisation des groupements vinyles sont à l'origine de la formation de l'architecture du réseau polysilazane établi jusqu'à une certaine température de thermolyse qui conduit à l'effondrement de cette structure amorphe et à sa densification. Dès 900°C, la structure se réorganise mais

## Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes

reste amorphe. L'analyse quantitative par XPS d'un échantillon de ces poudres amorphes, ayant subi un traitement thermique à 900°C sous air, démontre un environnement atomique très proche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



**Figure 12** - Évolution des spectres <sup>29</sup>Si RMN des précurseurs polysilazanes obtenus pour différentes températures de traitement thermique mené sous air.

Enfin, l'analyse <sup>29</sup>Si RMN du solide présentée à la **figure 12** vérifie certaines hypothèses à trois températures caractéristiques. A 200°C et 500°C, on détecte la présence d'unité structurale SiC<sub>2</sub>N<sub>2</sub> et SiCHN<sub>2</sub> qui conforte la probable préservation de la structure originale du précurseur. Dès 500°C, de la silice apparaît à -110 ppm, caractérisant l'oxydation du précurseur. Enfin, à 900°C, des unités structurales Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiCN<sub>3</sub> sont formées.

### - *Résistance à l'oxydation, à la cristallisation et aux agents chimiques jusqu'à 900°C*

Le taux de réticulation est probablement suffisant pour ralentir la réorganisation et la diffusion d'oxygène. D'autre part, les porosités de la silice vitreuse sont comblées à plus de 80% par la structure amorphe qui

## **Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes**

empêche la diffusion de polluants agressifs (acides phosphoriques par exemple) à 800°C. Ce sont donc des précurseurs de choix pour un accès direct à des matériaux riches en Si-N. Ils sont plus faciles à mettre en œuvre et plus économiques vis à vis des méthodes classiques à l'échelle industrielle.

La société partenaire a validé très positivement ce projet pour l'appliquer concrètement chez leurs clients internationaux.

### ***En conclusion et perspectives :***

Par souci de confidentialité, il n'a pas été possible là aussi, pour cette deuxième thèse co-financée par un partenaire industriel, de relayer les résultats par la voie de publications internationales. Cependant, il a été montré et expliqué avec prudence au cours de quelques communications orales que ces précurseurs à façon sont de bons candidats pour la modification des énergies de surface des céramiques travaillant à haute température et sous fortes sollicitations mécaniques.

Toutefois, ce travail nous a donné l'envie et la volonté de développer une recherche plus en amont en s'associant à des élaborateurs ou synthétiseurs expérimentés de précurseurs précéramiques pour la modification des propriétés de surface. Le problème étant à ce stade d'avoir exploité des précurseurs commerciaux, il serait ainsi possible de les modifier à façon et d'en maîtriser les caractéristiques structurales et leurs réactivités (masses molaires moyennes adaptables, adjonction de groupements réticulables choisis, modifications du comportement thermique par adjonction de fonctions à base de Bore par exemple...).

Plus affirmé alors sur les voies aqueuses qui conduisent à des céramiques oxydes, j'ai pu co-écrire un projet de thèse et obtenu un financement en partenariat avec l'Institut Européen des Membranes de l'Université de Montpellier, spécialisé dans la synthèse et la thermolyse d'édifices non-oxydes au départ de précurseurs précéramiques. Les travaux de thèse qui seront présentés et commentés au paragraphe suivant témoignent d'une volonté de créer des céramiques de nouvelles générations (associant oxydes et non oxydes) par des procédés chimiques exploitant des précurseurs pré-céramiques. Il s'agit dès lors d'un renforcement thématique au LMCPA qui me sera attribué, opportunité personnelle pour recentrer notamment le savoir-faire accumulé sur les voies hydrothermales et sol-gel vers la mise au point de matériaux céramiques (poreux ou non) dédiées à la dépollution au sens large.

### III) Utilisation des voies sol-gel et hydrothermales pour la réalisation de couches multifonctionnelles

#### 3-1) *Élaboration de matériaux céramiques à porosité contrôlée revêtus de photocatalyseurs TiO<sub>2</sub>*

##### a) *Contexte et objectif des travaux de recherche*

Comme précisé précédemment, les travaux menés sur l'exploitation de précurseurs précéramiques non-oxydes (thèse de J.D. Nicolas) pour élaborer un revêtement protecteur de matériaux poreux à haute température m'ont permis de crédibiliser et de co-écrire par la suite un projet de thèse en collaboration avec l'Institut Européen des Membranes de l'Université de Montpellier. Expert dans la synthèse à façon de précurseurs précéramiques à base de polyborosilazanes, cette équipe a accepté de co-encadrer avec le LMCPA un travail de thèse menés expérimentalement par la doctorante Mélanie Wynn (nov. 2013- sept. 2017) :

Thèse soutenue le : <i>29 sept. 2017</i>		Titre : « <i>Élaboration de nouvelles générations de revêtements inorganiques (photo)catalytiques à porosité contrôlée</i> »
Encadrement personnel pendant la thèse		60% Co-direction LMCPA/ IEM Univ. Montpellier II
Financement		50% Région NPDC - 50% Agglomération de Maubeuge et Val-de-Sambre (AMVS)
 Production scientifique commune: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Viard, D. Fonblanc, M. Schmidt, A. Lale, C. Salameh, A. Soleilhavoup, M. Wynn, <b>P. Champagne</b>, S. Cerneaux, F. Babonneau, G. Chollon, F. Rossignol, C. Gervais and S. Bernard, "Molecular Chemistry and Engineering of Boron-Modified Polyorganosilazanes as New Processable and Functional SiBCN Precursors" <i>Chem.-A Eur.J.</i>, vol. 23 n°38, <b>2017</b>.</li> <li>▪ «Elaboration of a new generation of photocatalytic inorganic coating with controlled porosity», <b>P. Champagne</b>, M. Wynn, Samuel Bernard, Philippe Miele, Anne Leriche, <i>Proceeding of the 14th European Inter-Regional Conference on Ceramics (CIEC 14)</i>, 159-163, <i>University of Stuttgart (Allemagne)</i> 8-10 sept. <b>2014</b> <i>Published: 28 août 2014</i></li> </ul>		
 Conférences majeures : <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ « Synthèse en voie liquide de TiO<sub>2</sub> au sein de matrices poreuses à base de polysilazanes pour applications photo catalytiques », <b>P. Champagne</b>, M. Wynn, Samuel Bernard, Anne Leriche, Philippe Miele, <i>Colloque Science et Technologie des poudres et Matériaux Frittés</i>, Nancy, 8-10 avril <b>2015</b></li> <li>▪ « <i>Elaboration de nouvelles générations de revêtements inorganiques (photo)catalytiques à porosité contrôlée</i> », <b>M. Wynn</b>, <b>P. Champagne</b>, S. Bernard, P.Miele, A. Leriche, JJC UgéPE-GEPROC (Mons) 23 Oct <b>2014</b></li> <li>▪ « <i>Elaboration of a new generation of photocatalytic inorganic foam with a controlled porosity</i> " <b>M. Wynn</b>, <b>P. Champagne</b>, S. Bernard, P. Miele, A.Leriche, Euromat (Varsovie) 20-24 Sept <b>2015</b></li> <li>▪ « <i>SiBCN Foams via the PDC route and their functionalization</i> ", <b>M. Wynn</b>, <b>P. Champagne</b>, Samuel Bernard, Philippe Miele, Anne Leriche ; <i>MSE (Darmstadt)</i> 27-29 Sept <b>2016</b></li> </ul>		

J'ai souhaité élargir le champ d'application de la synthèse hydrothermale « douce » d'oxydes semi-conducteurs (d'abord ZnO, ensuite TiO<sub>2</sub>) en collaborant avec P. Miele et S. Bernard (IEM Univ. Montpellier II). L'objectif de cette thèse était de concevoir une matrice poreuse inorganique, issue de la thermolyse contrôlée de précéramiques poly(boro ou alumino)silazanes, fonctionnalisées par voie chimique douce de phases photocatalytiques de TiO<sub>2</sub>. Les propriétés attendues par des revêtements de type « nano-oxyde » supportés par des matrices « non-oxydes » sont supposées mettre en avant une grande résistance (chimique, mécanique et thermique) et un caractère dépolluant des gaz et/ou de l'eau environnantes (domaine du Transport, du traitement des effluents...).

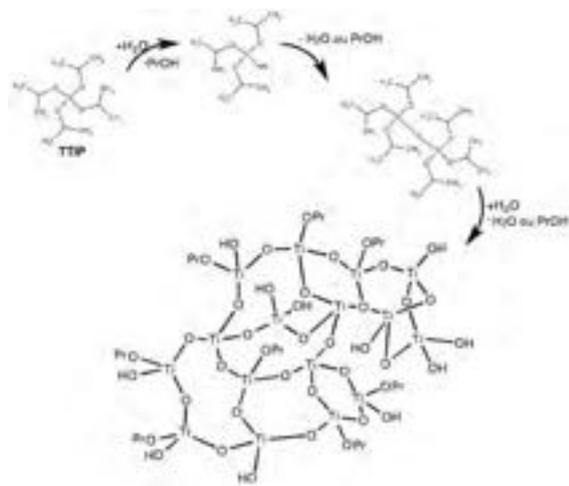
Côté LMCPA, un travail conséquent a consisté à étudier les meilleures conditions de synthèse pour former des particules de TiO<sub>2</sub> en orientant leur morphologie, leur cristallographie et leur taille, au sein d'une solution aqueuse réactive, selon une voie hydrothermale conduite à la température la plus basse possible. L'idée principale est de bénéficier de conditions de contrôle cinétique discutées dans la *Partie I* de ce mémoire, démontrant l'importance d'une pré-hydrolyse partielle de l'alcoolate pour orienter les propriétés des poudres finales après thermolyse. Par un procédé de synthèse hydrothermal du photocatalyseur, l'utilisation de réactifs les moins toxiques possibles (alcoolates de titane préférés à TiCl<sub>4</sub>; dopants exclus) doit nous conduire à des particules bien cristallisées ayant une haute surface spécifique, un haut degré de cristallinité et si possible une prédominance de la phase *Anatase*, reconnue jusqu'alors à l'origine d'une bonne activité photocatalytique. D'autre part, la taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> doit être compatible avec une intégration au sein des matrices poreuses à établir à l'IEM de Montpellier durant la thèse. Ce travail préalable sur la préparation de poudres de photocatalyseurs et leurs caractérisations à l'état de poudres dispersées (non supportées) doit permettre de créer par la suite des supports amorphes poreux (à matrices non-oxydes) recouverts à leur surface par ces populations cristallines photo-activables mises au point.

Côté IEM, le travail a consisté à étudier l'élaboration d'un polymère de polyborosilazane (l'ajout de bore dans une structure du polysilazane améliore ses propriétés mécaniques et sa stabilité thermique jusqu'à 1700°C) et sa transformation en mousse céramique poreuse par traitement thermique. L'hydroboration d'un polysilazane doit permettre de générer de nouvelles générations de matériaux support pour la catalyse. Le comportement thermique et mécanique, et la capacité du polysilazane à base de bore à être transformé en mousse seront étudiés.

Le couplage original oxydes/non oxydes imaginé au LMCPA en « one spot », afin d'intégrer des phases photocatalytiques à la surface des pores des supports « non-oxydes », consistera à placer ce support vierge en immersion, au sein du réacteur hydrothermal avec la solution réactive initiale. Ainsi, nous visions la formation de germes de TiO<sub>2</sub> à la surface des pores imprégnés par le milieu réactionnel (capillarité mise en jeu), ces germes ainsi intégrés évoluant en cristallites pendant tout le temps du traitement hydrothermal.

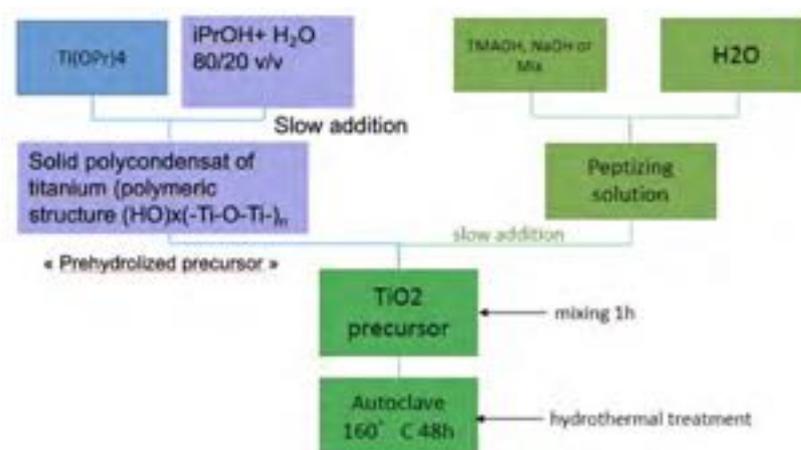
**b) Synthèse de poudres TiO<sub>2</sub> : Stratégie et principaux résultats**

Le TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P25 d'Evonik Industries est le photo-catalyseur de référence le plus employé car il est plus performant que la majorité des autres dioxydes de titane. Notre stratégie a été de produire des lots de TiO<sub>2</sub> polyphasiques alternatifs par chimie douce, espérés équivalents (voire plus efficace) que ce TiO<sub>2</sub> P25 produit industriellement selon un procédé d'hydrolyse à la flamme du tétrachlorure de titane (TiCl<sub>4</sub>). Cela a consisté à tirer profit de mes premiers travaux sur les gels



précurseurs (cas des PZT), présentés dans la **Partie I** de ce mémoire, qui consolide une influence de la structure spatiale d'un précurseur organométallique pré-hydrolysé (à température ambiante) sur la morphologie adoptée par les poudres finales (cf. illustration ci-contre). Pour chaque type d'essais entrepris, nous avons ainsi fixé l'hydrolyse partielle du TTIP (Ti(OiPr)<sub>4</sub>) en gel précurseur en fixant l'addition de la solution hydro-alcoolique à 20% en eau, additionnée en goutte à goutte (1 goutte/s sous

agitation magnétique vigoureuse). Cette première étape a permis de conserver une part d'isopropylates suffisante pour imposer la conformation des édifices du précurseur amorphe. Ainsi, le solide amorphe obtenu a pu être testé dans de nombreuses conditions stœchiométriques initiales sous autoclave pour accéder à différents types de poudres à base de TiO<sub>2</sub> (mélanges de phases cristallines ou non, morphologies spécifiques ou non). Inspirés des travaux de Chen et al. publiés en 2006 [22] exploitant l'intérêt des mélanges de minéralisateurs (NaOH/TMAOH), la **figure 13** présente le protocole général que nous avons adapté et adopté pour favoriser la formation de fines poudres de TiO<sub>2</sub>.



**Figure 13-** Protocole retenu pour obtenir des phases TiO<sub>2</sub> par voie hydrothermale douce en milieu basique (hydroxyde d'ammonium quaternaire et/ou hydroxyde de soude). Originalité : Préparation d'un précurseur pré-hydrolysé de titane.

## Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes

Sous des conditions hydrothermales menées à température modérée (ici à 160°C) et des temps très long (jusqu'à 48h), et selon les proportions en réactifs, divers mélanges de phases TiO<sub>2</sub> ont pu être obtenues. Par diffraction de Rayons X, il nous a été possible d'apprécier leur cristallinité et de quantifier la proportion relative des phases cristallographiques de ces différents lots.

### - Contrôle des phases obtenues ?

A titre d'exemple, une campagne d'essais vise ici à améliorer la cristallinité des lots de poudres formés après thermolyse en variant uniquement la quantité d'eau vis-à-vis des autres réactifs. Le **tableau 4** suivant rassemble les caractéristiques de quelques lots de poudres obtenus par voie hydrothermale avec une composition initiale où seule la quantité d'eau totale varie (1 : 0,25 : 0,25 : 26 : H<sub>2</sub>O<sub>totale</sub>).

Lot	Ti(OiPr) <sub>4</sub> :TMAOH:NaOH: EtOH : H <sub>2</sub> O <sub>totale</sub>	Phases détectées DRX	Cristallinité
H0	1 : 0,25 : 0,25 : 26 : <b>4</b>	Anatase + hydrates de Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	<30%
H1	1 : 0,25 : 0,25 : 26 : <b>28</b>	Anatase + hydrates de Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	57%
H2	1 : 0,25 : 0,25 : 26 : <b>318</b>	Anatase 35% / Brookite 65%	95%
H3	1 : 0,25 : 0,25 : 26 : <b>3018</b>	<b>Anatase seule</b>	99%

**Tableau 4-** Évolution de la composition des phases obtenues en synthèse hydrothermale, selon la quantité d'eau utilisée par rapport aux autres réactifs initiaux fixés.

Par croisements analytiques et diffraction des Rayons X, il en ressort que le lot H0 présente une composition cristalline à base *d'oxydes de titane hydratés peu denses* (plus ou moins cristallisés, plutôt amorphes), qui cohabitent avec une faible proportion d'Anatase. Un milieu plus riche en eau, qui tend à diminuer fortement la part d'oxyde hydraté, mieux cristallisé, fait apparaître la phase **Brookite**.

En bilan, les phases amorphes se raréfient et la cristallinité des poudres s'améliore pour des quantités molaires initiales au moins 500 fois supérieures à celle de l'alcoolate de titane, et la cristallisation complète en **Anatase** a lieu pour des taux en eau 3000 fois plus élevés (lot H3). Le cas du lot H2 est intéressant car montre la possibilité de créer des mélanges phasiques de TiO<sub>2</sub> d'Anatase/Brookite, la contribution de la Brookite étant peu étudiée en photocatalyse. Nous avons ainsi pu préparer divers mélanges *Anatase/Brookite*, sans oxydes hydratés. La phase Brookite (sans Anatase associée) reste partiellement associée à des hydrates (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>,nH<sub>2</sub>O ; H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,nH<sub>2</sub>O), reflets d'oxydations intermédiaires du précurseur.

**Partie 2** : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes

- *Tailles des cristallites formés ?*

Un affinement par la méthode Rietveld nous a permis d'estimer une taille moyenne des cristallites de chaque phase ainsi que sur la composition phasique des échantillons mixtes (**tableau 5**). La taille des cristallites reste globalement inférieure à 50 nm.

Lot	Ti(OiPr) <sub>4</sub> :TMAOH:NaOH: EtOH : H <sub>2</sub> O <sub>totale</sub>	Composition (%m)		Diamètre moyen des cristallites (nm)	
		Anatase	Brookite	Anatase	Brookite
H4	1 : 0,25 : 0,25 : 26 : <b>518</b>	52	48	42	44
H5	1 : 0,25 : 0,25 : 26 : <b>1018</b>	85	15	42	36
H6	1 : 0,25 : 0,25 : 26 : <b>2018</b>	100	0	44	/
H7	1 : 0,25 : 0,25 : 26 : <b>3018</b>	100	0	50	/

**Tableau 5**- Exemples de composition et taille moyenne des cristallites d'échantillons TiO<sub>2</sub> bien cristallisés

- *Effet de la solvation du précurseur de titane préhydraté au cours du traitement hydrothermal ?*

Au départ de quantités molaires initiales en réactifs identiques (H<sub>2</sub>O posée à moins de 300 fois celle du précurseur par exemple pour former assurément la Brookite), nous avons constaté que les cristallites de Brookite peuvent être formés préférentiellement, aux dépens de la phase Anatase, dans un milieu hydrothermal suffisamment pauvre en éthanol (EtOH/H<sub>2</sub>O < 0,17% molaire). Deux lots représentatifs (E0,5 et E5) sont présentés au **tableau 6** en terme de taille et de composition phasique :

Lot	Ti(OiPr) <sub>4</sub> :TMAOH:NaOH: EtOH : H <sub>2</sub> O <sub>totale</sub>	Composition (%m)		Diamètre moyen des cristallites (nm)	
		Anatase	Brookite	Anatase	Brookite
<b>E0,5</b>	1:0,25:0,25: <b>0,5</b> :296	0	100	/	57
<b>E5</b>	1:0,25:0,25: <b>5</b> :296	≈ 20	≈ 80	37	50

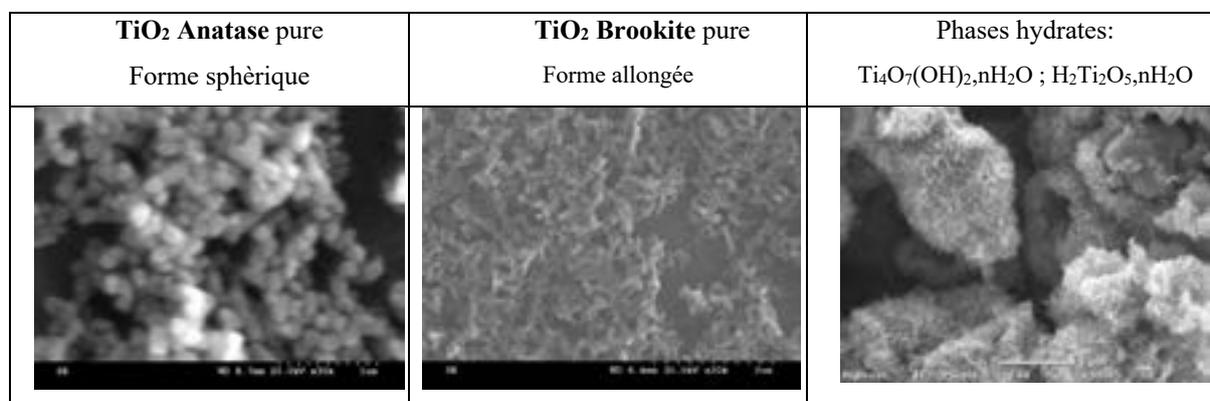
**Tableau 6**- Compositions relatives fixées pour étudier l'influence de la quantité d'éthanol sur les caractéristiques des poudres formées par voie hydrothermale du précurseur de titane pré hydraté.

La phase Anatase apparaît seule pour un ratio molaire EtOH/H<sub>2</sub>O au moins supérieur à 1,3%. La seule modification du pouvoir solvant de la solution aqueuse (ratio H<sub>2</sub>O/EtOH) semble moduler la capacité de dissolution du précurseur préhydraté de titane incorporé initialement dans la solution réactive. Comme évoqué dans la partie 1, cela coïncide avec l'idée que le contrôle cinétique de la germination d'un gel précurseur semi- soluble, en oxyde, est un levier de pré-conditionnement de la phase cristallographique qui se forme. L'intérêt de contrôler la nature des phases ou des mélanges de phase sera d'étudier finement l'efficacité des divers lots de poudres TiO<sub>2</sub> au cours de tests de dégradation sous UV que je présenterai par la suite.

## Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes

### - Effet photocatalytique selon les phases cristallographiques ?

En premier lieu, l'efficacité photocatalytique est liée à la présence de sites actifs accessibles à la surface du catalyseur, et donc approximativement dépend de la surface de contact offerte. Pour toutes les poudres obtenues au cours de ces travaux de thèse, la surface spécifique des poudres cristallisées se situent entre 30 à 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, ce qui est du même ordre de grandeur que pour le TiO<sub>2</sub> commercial (type P25) de référence en photocatalyse. En amenant la notion de phase cristallographique, ces surfaces estimées sont d'autant plus grandes que la teneur en Brookite est grande. Cela est lié à la morphologie des poudres, à leur capacité d'adsorption, voire à la présence d'une proportion associée en phases hydratées (qui contribue à augmenter la surface spécifique globale). En terme de différences morphologiques, les particules de brookite et d'anatase ont respectivement une forme allongée et quasi-sphérique, mesurant approximativement 185 x 50 nm et 70-80 nm, comme illustré à la **figure 14** suivante :



**Figure 14-** Comparaison morphologique entre les phases Anatase, Brookite et hydrates obtenus après traitement hydrothermal du précurseur de titane pré hydraté à 160°C pendant 48h.

Nous avons testé l'efficacité de suspensions (teneurs testées entre 0 et 1,6g.L<sup>-1</sup>) de poudres TiO<sub>2</sub> obtenues dans différentes conditions stœchiométriques de synthèse, à l'abri de la lumière naturelle, dans de l'eau colorée (ex : le bleu de méthylène). L'irradiation de ces solutions sous lampe UV-A est suivie par prélèvements successifs au cours du temps, analysés par spectroscopie d'absorption UV jusqu'à décoloration complète. Plus le temps de décoloration (=dégradation du colorant) observé est court, plus les photocatalyseurs sont considérés comme efficace. Nous avons systématiquement pris en référence parallèlement une poudre commerciale (P25-Degussa).

Deux types de poudres TiO<sub>2</sub> synthétisées ont été plus particulièrement étudiées, la **E5** et la **P10**, comparativement au **P25** (référence Degussa). Elles se différencient comme suit :

- **P25** : anatase (78 %), rutile (14 %) , amorphe (8 %) : S<sub>BET</sub> = 50m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.
- **P10** : anatase (98 %), amorphe (2 %), S<sub>BET</sub> = 83m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.
- **E5** :brookite (77 %), anatase (19 %), amorphe (3 %): S<sub>BET</sub> = 48m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

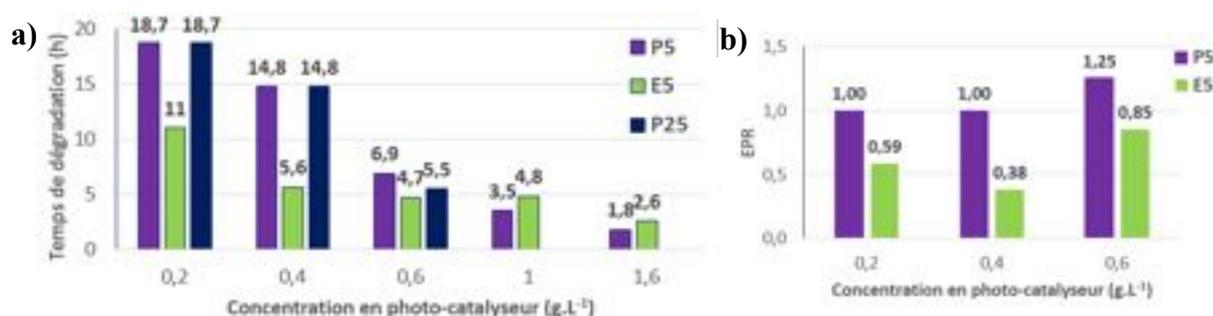


Figure 15- Photo-dégradation du BM ( $C_0 = 10,6 \text{ mg.L}^{-1}$ ) avec les poudres **P25**, **P10** et **E5** : (a) Effet de la concentration en catalyseur sur le temps de dégradation et (b) Efficacité relative (EPR) par rapport au temps de dégradation du P25

La figure 15 présente les différents temps de dégradation issus de diverses concentrations massiques initiales en photocatalyseur utilisées. Les suivis cinétiques ont été ici menés avec une solution peu diluée de bleu de méthylène ( $C_0 = 10,6 \text{ mg.L}^{-1}$ ), dont la concentration est considérée comme « élevée » dans le domaine d'utilisation des colorants textiles (plutôt de l'ordre de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ )

Ce qui est remarquable, c'est que le temps de dégradation (disparition complète du bleu de méthylène en solution) est nettement diminué avec la poudre très riche en brookite (**E5**), en particulier à partir de faibles quantités initiales utilisées. Par exemple, 0,4 g de poudre **E5**, par litre de colorant ( $C_0 = 10,6 \text{ mg.L}^{-1}$ ), diminue le temps de décoloration de 60% par rapport à la référence P25 adoptée réputée dans les applications de photocatalyse. De plus, les valeurs d'efficacité relative EPR (toujours < 1) montrent clairement l'importance et le bénéfice de la brookite (**E5**) vis-à-vis de l'anatase (**P10**) sur une large gamme de concentration de catalyseur en suspension.

En conclusion, ces travaux sur la synthèse hydrothermale de photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$  non dopés, ont conduit à des performances photocatalytiques non soupçonnées, en partie liés à leur composition biphasique en Brookite (formes allongées) et Anatase (forme quasi-sphérique). Ces résultats aujourd'hui complétés et confirmés sont en cours de rédaction pour un article international.

Une part majoritaire de la brookite dans ce mélange contribue à accélérer la photodégradation du bleu de méthylène, de façon plus efficace que le P25 où l'anatase prédomine. L'orientation de la cristallisation y est remarquable dans ces conditions probablement définies par les propriétés du gel précurseur initial.

### c) Synthèse de matrices poreuse : Stratégie et principaux résultats

La synthèse et la mise en forme de supports poreux a été menée au sein du laboratoire (IEM) de Montpellier, équipé pour développer et modifier divers polymères précéramiques de polysilazanes. Afin modifier les propriétés physiques de ces polymères, une solution est la modification chimique par l'ajout d'un hétéro-élément tel que le Bore ou l'Aluminium. Cela a pour effet de réticuler davantage le polymère précéramique, améliorant ainsi sa capacité de mise en forme par le procédé en phase solide pour lequel nous avons opté ainsi que son rendement céramique. Les voies PDC (Polymer Derived Ceramic) ont été

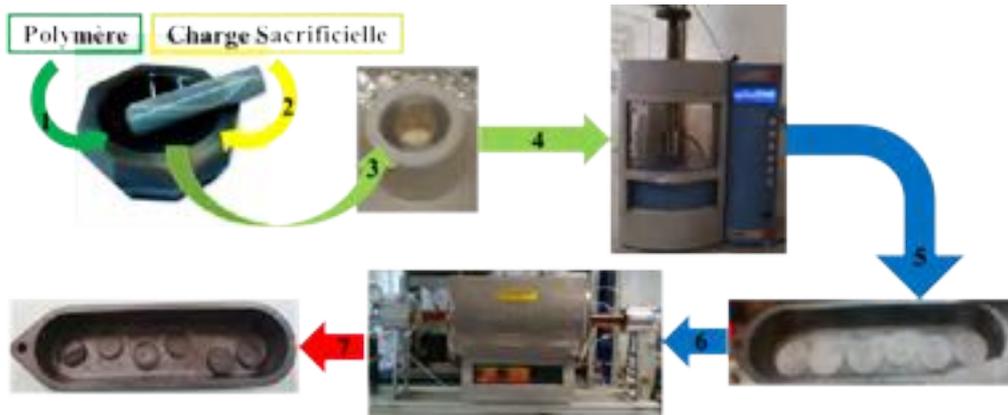
exploitées dans ce travail de thèse pour obtenir divers matériaux poreux. Ces voies obligent à adapter différentes étapes thermiques : la synthèse (entre -20 et +80°C) sous atmosphère d'azote du système polymériques (Si-B-C, Si-B-C-N ou Si-Al-C-N), la mise en forme en pièces crue (entre 20 et 300°C), la réticulation (entre 100 et 450°C) pour rendre le polymère infusible puis la pyrolyse (entre 400 et 1400°C sous Argon) pour obtenir des céramiques amorphes. Il est possible de terminer par une calcination (entre 1000 et plus de 2000°C) pour former des céramiques cristallisées (=composites). En pratique, nous avons choisi de nous focaliser sur la synthèse de précurseurs de céramiques SiBCN (=polyborosilazanes) en modifiant un polysilazane à groupements vinyles avec le diméthylsulfure de borane (DMSB :  $\text{BH}_3/\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ). Après hydroboration (à l'origine de la réticulation du réseau polymérique), nous souhaitons accéder à différentes qualités de polymères pré-céramiques SiBCN en jouant initialement sur le rapport Si/B.

- *De nouveaux types de précurseurs SiBCN et des matrices à porosité contrôlée:*

Nous avons obtenu avec succès des céramiques cellulaires, après pyrolyse à 1000°C sous azote de précurseurs polyborosilazanes « sur mesure ». Ces travaux ont d'ailleurs fait l'objet de nombreuses analyses spécifiques associant six laboratoires français à notre étude (Montpellier, Limoges, Bordeaux, Paris). L'article international publié en 2017 qui en résulte [TH08], associée à ce paragraphe dans le **supplément page 87**, précise les protocoles et les mécanismes de transformation mis en jeu au cours de ce procédé original. Ces opportunités de collaboration, initiées dans le cadre de cette thèse, constituent un atout aujourd'hui pour co-écrire d'autres projets en commun sur cette thématique.

Pour rappel, notre objectif initial est de former par la suite, à la surface des pores de ces supports poreux, des phases photocatalytiques de  $\text{TiO}_2$  par immersion au sein du réacteur chimique de traitement hydrothermal. Les pores du matériau support doivent donc être d'une taille suffisamment grande pour y parvenir. Pour accéder à des porosités contrôlées et de plus grande taille, nous avons utilisé la méthode des charges sacrificielles pour produire des mousses en voie solide. Les pores accessibles sont ainsi de tailles quasi-identiques et ajustable par la géométrie de la préforme choisie initialement. Dans notre cas, des billes de polymères calibrées (PMMA) ont joué le rôle de préforme. La technique des charges sacrificielles appliquée à partir du précurseur solide a été initiée par Combo et al. [23]. La **figure 16** en résume les principales étapes utilisées au cours de ces travaux. Le précurseur (broyé manuellement (1)) est mélangé aux charges sacrificielles (Billes de PMMA) (2), selon un rapport massique fixé, puis introduit dans le moule (3). Le moule est alors placé dans une presse uniaxiale (4) ; la pression fixée est appliquée puis le montage est chauffé à la température désirée, qui est maintenue 30 min. Après refroidissement naturel la pastille est démoulée (5) et subit une pyrolyse (6) pour mener à la mousse céramique (7).

**Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes**

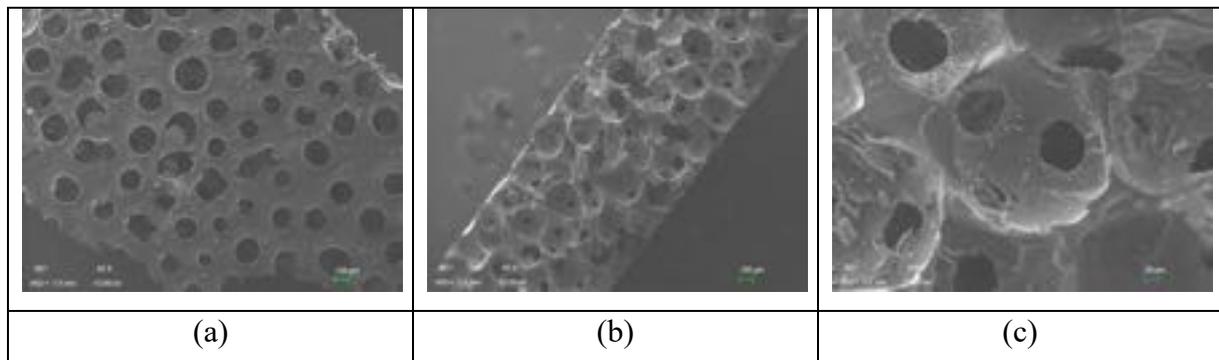


**Figure 16 :** Protocole de production des mousses céramiques.

- Exemple de pièces poreuses obtenues à partir de billes en PMMA:



Divers rapports massiques précurseur/PMMA300 $\mu$  ont été étudiés avec nos précurseurs SiBCN préformés à l'aide de billes de PMMA (à 120°C) puis pressage (pression appliquée de 74 MPa). La **figure 17** présente des clichés MEB d'une des « mousses » finales obtenues après thermolyse du PMMA. La taille des pores obtenus est régulière et la majeure partie d'entre eux présente des connexions sphériques avec les pores voisins (fenêtres).



**Figure 17-** Clichés MEB d'une mousse issue d'une préforme 20/80 en PolySiBCN/PMMA(300 $\mu$ ) : (a) surface (b) tranche grossissement d'environ x40 (c) tranche à un grossissement de x200.

**Point fort :** La morphologie sphérique de la charge sacrificielle est bien conservée (taille de pores 240 à 280 $\mu$ m) et la surface offerte par ces mousses relativement élevée (Surfaces spécifiques B.E.T des échantillons issus de préformes 20/80 et 30/70 respectivement égale à de 9,40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 5,39 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

Les supports poreux amorphes de type *Si-B-C-N* mis au point laissent passer les UV et présentent une tortuosité importante, issue d'un réseau poreux bien interconnecté, ce qui en fait de bons échantillons pour des essais d'intégration d'une phase photo-catalytique. La stratégie et les principaux résultats sont présentés dans le paragraphe *d*) suivant.

**d) Supports photocatalytiques Si-B-C-N / TiO<sub>2</sub> : Principaux résultats**

Ces essais préliminaires ont consisté à cristalliser *in-situ* des particules de TiO<sub>2</sub> au sein des mousses céramiques, immergées dans le réacteur hydrothermal. Ces mousses doivent donc résister aux conditions du traitement hydrothermal que nous avons mis au point. L'intérêt est que cette voie d'intégration des photocatalyseurs est réalisable en une seule étape à des températures bien plus faible que d'autres méthodes d'enduction. Le protocole général mis au point décrit ci-après, impliquant en aval des opérations de lavage du support poreux, permet de préserver un TiO<sub>2</sub> fortement lié chimiquement au sein des pores et à la surface de la mousse étudiée :

**Protocole général** : La solution réactive à base du précurseur de titane préhydraté est transférée dans l'autoclave, la mousse y est introduite et l'autoclave est scellé pour réaliser le traitement hydrothermal (160°C durant 48h pour une formulation donnée). A l'issue du traitement hydrothermal, les poudres formées en solution hors du support (excédent), sont récupérables par filtration. Les photo-catalyseurs supportés subissent quant à eux un lavage intensif : au jet d'eau (via pissette) puis dans un bain d'eau porté à ébullition (décollement des particules résiduelles parfois agglomérées à la surface du matériau). Enfin la mousse est rincée à l'acétone et séchée 2h à 120°C.

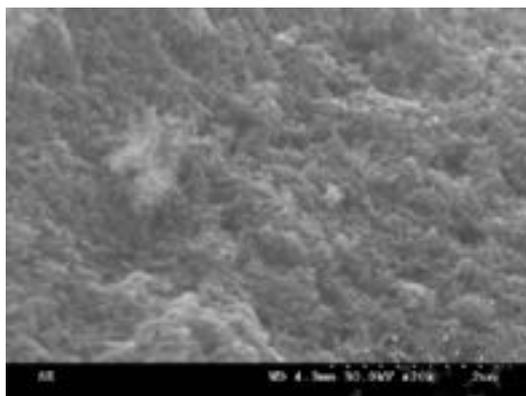
**Résultats marquants** : Efficacité du support catalytique en usage

Prenons l'exemple d'un photo-catalyseur supporté obtenu au départ d'une mousse à préforme du type 30/70 (SiBCN/PMMA), puis placée sous conditions hydrothermales paramétrées pour générer majoritairement des cristallites de *Brookite* (type E5). Présenté à la **figure 18**, le support photocatalytique dégrade une solution de bleu de méthylène en solution en moins de 2h. Le flacon test contient alors une solution limpide dans laquelle sont apparues de fines particules, produit de dégradation supposés. Ce phénomène n'a pas lieu lorsqu'une mousse vierge (non fonctionnalisée par TiO<sub>2</sub>) est immergé dans les même conditions de test (sous lampe UV).



**Figure 18-** Solutions de test photo-catalytique sous UV pendant 2h : à gauche, mousse vierge, à droite, la mousse à photocatalyseur TiO<sub>2</sub> intégré : le bleu de méthylène se dégrade en particules noires insolubles.

Enfin, la difficulté est de savoir si ces supports en SiBCN influencent ou non la cristallographie des phases cristallines de  $\text{TiO}_2$  qui se forment à leur surface au cours de l'étape hydrothermale. Les spectres Raman de ce photocatalyseur ont permis de détecter les pics caractéristiques de vibration de la Brookite et sont venues préciser que les poudres formées dans le bain hydrothermal sont les mêmes que celles qui sont fixées à la surface du support. En particulier, ce constat a été au moins vérifié pour un photo-catalyseur supporté à base de  $\text{TiO}_2$  de type Brookite déposée (x20 000) présenté à la **figure 19**.



**Figure 19**- Photo-catalyseur supporté à base de Brookite – Grossissement de la surface visible d'un pore.

Il n'y a donc pas a priori d'influence spécifique de la surface du matériau support sur la nature des phases formées. L'efficacité photocatalytique semble globalement améliorée sur ce type de support (vis-à-vis des poudres testées hors support) mais nous n'avons pas tiré de conclusions sur ce dernier, n'ayant pas été capable d'évaluer avec certitude la quantité massique de poudres  $\text{TiO}_2$  déposées réellement en surface et à l'origine du processus de dégradation.

En conclusion sur ces travaux de thèse, on peut considérer que tous les photo-catalyseurs de  $\text{TiO}_2$  obtenus et étudiés au cours de la thèse sous conditions hydrothermales sont intégrables par immersion de ce type de support (pores > 200  $\mu\text{m}$ ) et préservent la même structure cristallographique que lorsqu'elles sont formées hors du support. Nous avons pu mettre en évidence et mettre à profit l'orientation de la composition des phases photocatalytiques en faveur de la brookite par voie hydrothermale. Cette phase peu étudiée apporte une efficacité photocatalytique exaltée dans le cas de la dégradation de certains colorants de référence. Quelques congrès, et plus particulièrement un article international co-écrit (voir **supplément du paragraphe 3-1 , page 87 ; [TH07]**) sur les supports non-oxydes sont le point de départ de travaux à mettre en perspective sur l'optimisation d'édifices poreux fonctionnalisables par un procédé hydrothermal.

## Supplément au paragraphe 3-1

### Article co-écrit et publié

Sur le thème :

*Synthèse de matrices poreuses par la voie des précurseurs précéramiques*



*Chemistry A European Journal*

**Impact Factor: 5,16**

[TH07] “Molecular Chemistry and Engineering of Boron-Modified Polyorganosilazanes as New Processable and Functional SiBCN Precursors,”

A. Viard, D. Fonblanc, M. Schmidt, A. Lale, C. Salameh, , A. Soleilhavoup, M. Wynn, P. Champagne, S. Cerneaux, F. Babonneau, G. Chollon, F. Rossignol, C. Gervais and S. Bernard

*Chem. - A Eur. J.*, vol. 23, no. 38, 2017 .....88

## Molecular Chemistry and Engineering of Boron-Modified Polyorganosilazanes as New Processable and Functional SiBCN Precursors

Antoine Viard,<sup>[a]</sup> Diane Fonblanc,<sup>[a,b]</sup> Marion Schmidt,<sup>[a,c]</sup> Abhijeet Lale,<sup>[a]</sup> Chrystelle Salameh,<sup>[d]</sup> Anne Soleilhavou,<sup>[d]</sup> Mélanie Wynn,<sup>[a,e]</sup> Philippe Champagne,<sup>[d]</sup> Sophie Cerneaux,<sup>[a]</sup> Florence Babonneau,<sup>[d]</sup> Georges Chollon,<sup>[c]</sup> Fabrice Rossignol,<sup>[b]</sup> Christel Gervais,<sup>[d]</sup> Samuel Bernard<sup>\*[a]</sup>

**Abstract:** A series of boron-modified polyorganosilazanes was synthesized from a poly(vinylmethyl-co-methyl)silazane and controlled borane dimethyl sulfide amounts. The role of the chemistry behind their syntheses has been studied in details by solid-state NMR, FT-IR and elemental analyses. Then, the intimate relationship between the chemistry and the processability of these polymers was discussed. Polymers with low boron contents display the appropriate requirements for facile processing in solution such as impregnation of host carbon materials resulting in the design of mesoporous monoliths with high specific surface area after pyrolysis. Polymers with high boron contents are more appropriate for solid-state processing to design mechanical robust monolith-type macroporous and dense structures after pyrolysis. Boron acts as a crosslinking element offering the possibility to extend the processability of polyorganosilazanes while suppressing the distillation of oligomeric fragments in the low temperature regime of their thermal decomposition (= pyrolysis) at 1000 °C under nitrogen.

Polymers with controlled and high ceramic yields are generated. We provided a comprehensive mechanistic study of the two-step thermal decomposition based on a combination of TG experiments coupled with elemental analyses, solid-state NMR and FT-IR spectroscopy. Selected characterization tools allowed investigating the specific properties of the monolith-type SiBCN materials.

### Introduction

Common oxide ceramics such as silica and alumina have largely dominated the ceramic field, and the understanding of their chemistry, processing and properties has been well reported. In contrast, non-oxide ceramics have been significantly less investigated most probably because their strong and predominantly covalent atomic bonds impose high temperature solid-state sintering, thereby increasing their cost in comparison to oxides. However, ceramic processing techniques based on molecular engineering and polymer chemistry may significantly reduce the processing temperature and costs of these high-tech ceramics, while offering much more versatility in terms of shaping, structure and texture.

A very convenient precursor route to produce non-oxide ceramics is the polymer derived ceramic (PDC) route.<sup>1-10</sup> This method is based on the design of a suitable and highly pure synthetic precursor providing an uniform chemical composition at molecular scale. This route finds its starting point back in the middle of the fifties with the work published by Fritz et al.<sup>11</sup> Then, fundamental works in the sixties have focused on the formation of inorganic polymers.<sup>12-13</sup> These works led finally in the middle of the seventies to the achievement of silicon carbide (SiC) fibers starting from organosilicon precursors (= preceramic polymers).<sup>14-15</sup> This discovery touched off a rapid development of preceramic polymers for i) the preparation of fibers of other compositions<sup>4,16-17</sup>, ii) the design of various micro-/nanostructures (amorphous, crystalline or nanocomposites) to provide a large variety of properties and functions<sup>18-22</sup>, and iii) the production of different ceramic shapes and the development of tailored morphologies (dense or porous).<sup>23-28</sup>

In the category of organosilicon polymers, polyorganosilazanes have been intensively studied in recent years, particularly in Europe.<sup>1-4,29</sup> These silicon-based compounds are candidate precursors for preparing ceramics targeted for high-temperature

[a] Dr Antoine Viard, Ms Diane Fonblanc, Ms Marion Schmidt, Mr Abhijeet Lale, Ms Mélanie Wynn, Dr. Sophie Cerneaux, Dr. Samuel Bernard  
IEM (Institut Européen des Membranes), UMR 5635 (CNRS-ENSCM-UM), Université Montpellier, Place E. Bataillon, F-34095, Montpellier, France  
E-mail: [Samuel.Bernard@umontpellier.fr](mailto:Samuel.Bernard@umontpellier.fr)

[b] Ms Diane Fonblanc, Dr. Fabrice Rossignol  
Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), UMR CNRS 7315, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France

[c] Ms Marion Schmidt, Dr. Georges Chollon  
University of Bordeaux, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS), UMR 5801: CNRS-Heraclès(Safran)-CEA-UBx3, Allée de La Boétie, 33600 Pessac, France

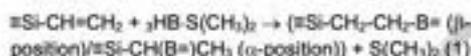
[d] Dr. Chrystelle Salameh, Dr. Anne Soleilhavou, Dr. Florence Babonneau, Prof. Christel Gervais  
Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Collège de France, UMR 7574, Chimie de la Matière Condensée de Paris, 75005 Paris, France

[e] Ms Mélanie Wynn, Dr. Philippe Champagne  
Laboratoire de Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA, UPRES EA 2443, UVHC-ISTV-59800 Maubeuge-France

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

applications, in engine and turbine parts, or for environmental and green technologies. As an illustration, our group recently demonstrated that perhydropolysilazane (PHPS)-derived amorphous silicon nitride displayed high performances as catalytic supports of metal nanoparticles for hydrolysis of sodium borohydride in harsh conditions in comparison to oxides and carbonaceous supports.<sup>30-31</sup> Amorphous silicon carbonitride SiCN ceramics designed from polyorganosilazanes recently showed strong interest for energy and environmental applications.<sup>32-33</sup> Adding boron to SiCN ceramics, *i.e.*, leading to SilicoBoron CarboNitride (SiBCN) ceramics, improves some of the intrinsic properties of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiCN materials.<sup>34-41</sup> In particular, the amorphous structure of SiBCN ceramics has been demonstrated to be stable at higher temperature. This is not only because of a proper choice and combination of elements at the atomic level. Also we take profit of the strong local covalent bonds and an appropriate distribution of boron in the materials. As a consequence, the carbothermal reduction of silicon nitride is shifted to higher temperature. The use of this amorphous inorganic network appears also to be beneficial for the high temperature creep behavior of these covalent materials.

The synthesis route followed to reach some of the aforementioned properties of these SiBCN materials, relies in general on the hydroboration of dichlorosilanes containing vinyl groups, *i.e.*, vinylchlorosilanes (H<sub>2</sub>C=CH)Si(R)Cl<sub>2</sub> (R = H, CH<sub>3</sub>), with borane dimethyl sulfide, BH<sub>3</sub>·S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> followed by the ammonolysis or aminolysis of the resulting monomeric tris(dichlorosilyl)ethyl)boranes B(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Si(R)Cl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Eq. (1)).



A boron-modified polyorganosilazane containing a mixture of  $\alpha$ - and  $\beta$ -hydroborated sites is therefore synthesized. This strategy is called the "monomeric route".<sup>34-35,39-41</sup> The polymeric route consists in synthesizing the boron-modified polyorganosilazane by hydroborating an appropriate vinyl-substituted polyorganosilazane which has been prepared by ammonolysis or aminolysis of vinylchlorosilanes.<sup>30</sup> The choice of the vinylchlorosilanes or the vinyl-substituted polyorganosilazanes, *i.e.*, the structure of the precursor backbone and the nature of the functional groups or substituents beside vinyl, and the boron content are expected to affect the chemistry and processability of the boron-modified polyorganosilazanes, and therefore the properties of the final ceramics. The correlation between the boron content in the boron-modified polyorganosilazane and the high temperature stability of the ceramics has already been reported.<sup>39,42,44-45</sup> However, to our knowledge, the chemistry mechanism involved in the synthesis and the pyrolytic behavior of boron-modified polyorganosilazanes with various boron contents has not been investigated yet; in particular, the influence of boron on both the chemistry and processability of polyorganosilazane is still unknown. This is required for the engineering of polymer-derived SiBCN ceramics with tailored properties. In this contribution, a facile and cost-effective synthesis route of boron-modified polyorganosilazanes is developed. Hence, we report in the first part of the paper the chemical modification of the initial commercial poly(vinylmethyl-

co-methyl)silazane (named here polyorganosilazane) using borane dimethylsulfide as boron source and the complete structural characterization of the resulting boron-modified polyorganosilazanes. In this way, our study provides a fundamental approach on the role of molecular chemistry and engineering of boron-modified polyorganosilazanes as processable precursors to design porous and dense 3D structures. The latter are presented in the second part of the paper and the schematic representation of their synthetic process depicted in Figure 1. Then, we contribute to a more rational approach for the ceramic transformation of these precursors leading to amorphous SiBCN ceramics in the third part of the paper.

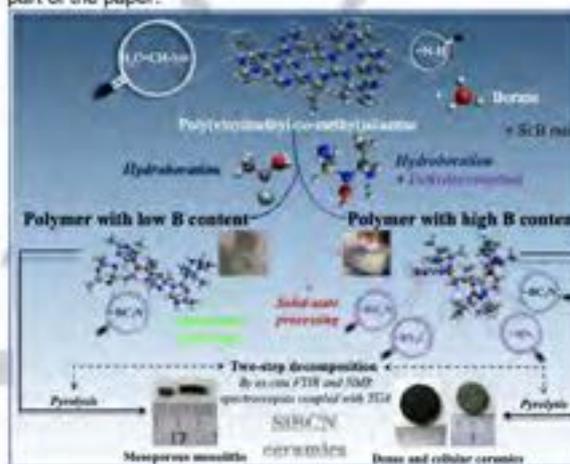


Figure 1. Schematic diagram of the general process of formation of 3D SiBCN ceramics from boron-modified polyorganosilazanes.

## Results and Discussion

**Polymer Synthesis and Characterization.** Here, we firstly sequenced a one-step method to generate a series of boron-modified polyorganosilazanes from the reaction between a poly(vinylmethyl-co-methyl)silazane we labeled PSZ, which is known to be converted into SiCN ceramics upon heat-treatment under nitrogen<sup>23,28</sup> and borane dimethylsulfide (BDMS). The latter is well reported to act as a hydroboration agent for vinyl-containing dichlorosilanes/polyorganosilazanes.<sup>34-35,39-42</sup> The synthesis consists in designing polymers with controlled Si:B ratios to study in details the chemistry behind the polymer synthesis step and understand its role on the polymer processability. To find out proper conditions that yield processable polymers, we have synthesized a set of four representative polymers we denoted BPSZX (X being the Si:B ratio). These precursors display different controlled Si:B molar ratios varying from 2.5 (BPSZ2.5) to 30 (BPSZ30) (See Table 1) according to the quantity of BDMS that has been added to the PSZ solution. The BPSZ15 sample has been synthesized using a quantity of BDMS corresponding to a complete hydroboration of the vinyl groups present in the PSZ.

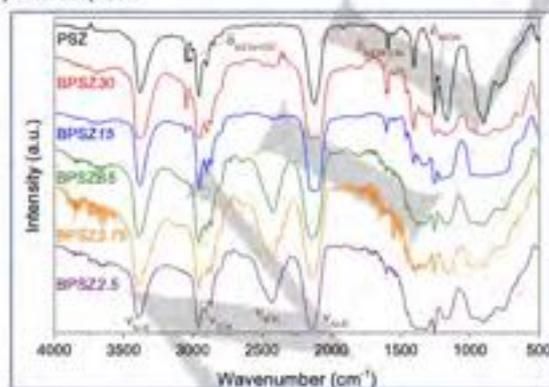
**Table 1.** Composition, formulas<sup>a</sup> and molecular weight of compounds **BPSZ2.5→30**<sup>b</sup>

Samples	Si (wt%)	B (wt%)	C (wt%)	N (wt%)	H (wt%)	Chemical Formula	Calculated Si:B ratio
BPSZ30	41.9	0.53	26.4	22.8	8.45	Si <sub>1.0</sub> B <sub>0.1</sub> C <sub>1.1</sub> N <sub>1.1</sub> H <sub>1.1</sub>	30
BPSZ15	42.85	1.22	28.3	19.2	8.4	Si <sub>1.0</sub> B <sub>0.2</sub> C <sub>1.1</sub> N <sub>1.1</sub> H <sub>1.1</sub>	15
BPSZ3.75	39.5	3.95	28.3	20.7	7.5	Si <sub>1.0</sub> B <sub>0.3</sub> C <sub>1.1</sub> N <sub>1.1</sub> H <sub>1.1</sub>	3.75
BPSZ2.5	41.45	5.45	27.5	17.8	7.8	Si <sub>1.0</sub> B <sub>1.1</sub> C <sub>1.1</sub> N <sub>1.1</sub> H <sub>1.1</sub>	3.0

<sup>a</sup> Referenced to Si<sub>1.0</sub> and normalized to 100 wt% <sup>b</sup> Oxygen values <2 wt% excepted for BPSZ2.5 (4.6 wt%).

The PSZ is a pale yellow liquid and the addition of boron has a strong impact on the physical state of the precursor. For high Si:B ratios (**BPSZ30** and **BPSZ15**), yellowish viscous liquids are obtained whereas lower ratios (**BPSZ5**, **BPSZ3.75** and **BPSZ2.5**) give rise to white powders (Fig. 1). These various states enable processability of the precursors as discussed later to prepare 3D SiBCN structures from mesoporous to dense.

The elemental analysis data of the BPSZX (X = 30→2.5), the **BPSZ5** sample has not been analyzed) provided in Table 1 suggest that the precursor synthesis occurs as expected; the Si:B ratio measured and calculated from the elemental analyses is in a very good agreement with the targeted value fixed before the synthesis. This result proves that BDMS continues to react with the PSZ in quantities beyond that required for a complete hydroboration (corresponding to **BPSZ15** sample). However, there is a low deviation between the target and effective Si:B ratios, in the **BPSZ2.5** sample, for which a Si:B ratio of 3.0 is finally obtained. Obviously, the BDMS introduced during the polymer synthesis has not completely reacted with the PSZ. This is confirmed by the presence of some borane during the elimination of the solvent. Most probably, the reaction cannot be completed when too much borane is added due to a high steric hindrance imposed by the polymer structure, i.e. the Si:B ratio becomes too small and the reactive functions of the starting polymer are no longer accessible. There is no clear trend for C, N and H contents. In order to obtain a complete view of the boron-modified polyorganosilazane structure, the polymers were investigated by infrared (Figure 2) and NMR (Figures 3 to 7) spectroscopies.

**Figure 2.** FTIR spectra recorded for PSZ and **BPSZ30→2.5**.

The FTIR spectrum of PSZ shows the expected absorption bands of polyorganosilazanes as reported in the literature<sup>46</sup>: stretching of ≡SiN-H bonds at 3382 cm<sup>-1</sup> coupled to ≡Si-N= vibrations at 1166 cm<sup>-1</sup>, the stretching of C-H bonds in CH<sub>3</sub> units at 2957 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> asymmetric stretching), 2916 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub> stretching), 2898 cm<sup>-1</sup> (CH stretching) and 2849 (CH<sub>2</sub> symmetric stretching), a typical absorption band arising from the stretching of C=C double bonds in vinyl groups and CH<sub>2</sub> deformations at 1593 and 1400 cm<sup>-1</sup>, respectively as well as the corresponding C-H bond stretching at 3047 cm<sup>-1</sup> and 3005 cm<sup>-1</sup>, respectively. The bands at 2126 cm<sup>-1</sup> and 1253 cm<sup>-1</sup> are attributed to stretching of Si-H bonds and deformations of C-H bonds in Si-CH<sub>3</sub> units, respectively. Below 1000 cm<sup>-1</sup>, absorption bands attributed to the stretching and deformation vibrations involving Si-C, Si-N, C-H, and C-C bonds overlap and cannot be assigned unambiguously.

The incorporation of a small amount of boron (**BPSZ30** and **BPSZ15** samples) slightly modifies the intensity of the signals attributed to vinyl groups and aliphatic CH<sub>2</sub>: the intensities of the C-H vibrations at 3047 and 3005 cm<sup>-1</sup> related to the vinyl groups are reduced. At the same time, the intensity corresponding to aliphatic CH<sub>2</sub> signals (from 2839 to 2957 cm<sup>-1</sup>) increases. However, as mentioned above, the quantity of borane added to PSZ has been calculated in the sample **BPSZ15** to achieve a complete hydroboration of all C=C double bonds. The FTIR spectrum still indicates the presence of vinyl groups while the elemental analyses lead to a boron content that is similar to the predicted value. This result proves that hydroboration is not the only reaction governing the synthesis of these polymers. To confirm this, a small feature between the bands resulting from vinyl (1593 cm<sup>-1</sup>) and methyl (1253 cm<sup>-1</sup>) groups bound to silicon gradually appears at around 1300 cm<sup>-1</sup> for the **BPSZ30** and **BPSZ15** samples. The first sample showing a complete vanishing of the signal due to vinyl groups is **BPSZ5** whereas the quantity of added borane is in a relatively large excess in comparison to that expected for a total hydroboration. However, the signal of a trigonal planar coordination of boron connected to three carbon atoms, expected at 1181 cm<sup>-1</sup>, is not really detectable.<sup>34</sup> This probably indicates that the three B-H bonds of the BH<sub>3</sub> adduct have not all reacted with vinyl groups. The remaining signal at 1603 cm<sup>-1</sup> could be attributed to ending groups of SiNH<sub>2</sub> type (N-H bonds vibrations). The emerging absorption band around 1300 cm<sup>-1</sup> continues to grow. It can be related to aliphatic CH<sub>2</sub> groups whose deformation vibrations give rise to absorptions in this range of wavenumbers. Nevertheless, the increase of the signal intensity with the boron content suggests that this feature could be also associated to

the formation of B-N bonds, through dehydrocoupling reactions between the N-H and B-H groups of the silazane (Eq. (2)).<sup>47</sup>



Accordingly, the quantity of borane to be added to PSZ was accurately adjusted assuming a complete reaction of both vinyl and NH groups. This specific condition leads to the **BPSZ2.5** sample. The absorption bands arising from the N-H bond vibrations are still present on the resulting FTIR spectrum. Additional signals also appear in the wavenumber range 2300  $\text{cm}^{-1}$  to 2600  $\text{cm}^{-1}$ , similarly as for **BPSZ3.75** and **BPSZ5** samples. These features were tentatively attributed to B-H bonds.<sup>48</sup> This is the result of the steric hindrance imposed within the polymer. As a consequence, **BPSZ5**→**2.5** samples contain B-H, Si-H and N-H bonds that are known to exhibit latent reactivity.

NMR spectroscopy analyses in solution have been tentatively performed for all polymer samples. However, the polymer solubility decreases with the decrease of the Si:B ratio. Thus, this technique was applied only to the **BPSZ30** and **BPSZ15** samples. The  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra are compared to those of **PSZ** in Figure 3.

The **PSZ** NMR spectra are typical of a vinyl-containing polyorganosilazane.<sup>48</sup>  $^1\text{H}$  signals are detected at 0.20 ppm (Si- $\text{CH}_3$ ), 0.5–1.1 ppm (Si-NH-Si), 4.35–4.7 ppm (Si-H), 5.65–5.95 ppm (Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), and 6.00–6.25 ppm (Si- $\text{CH}=\text{CH}_2$ ). The  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum shows a broad signal from -4.0 ppm to 4 ppm assigned to Si-bonded  $\text{CH}_3$  sites. Olefin carbon resonance signals are observed from 125 to 142 ppm. A signal appears in the  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum of **PSZ** at about -21 ppm attributed to  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  units.  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$  units are expected to appear at -15 ppm but this component is superimposed with the main peak at -21 ppm. As analyzed for the  $^1\text{H}$  spectrum of **BPSZ30** (Fig. 3a), the intensity of the vinyl groups is reduced without changes concerning the signal of NH units if compared to those in **PSZ**. The indication of the hydroboration reaction is more evident in the case of the **BPSZ15** sample: The intensity of the vinyl groups with the chemical shift at 5.65–6.25 ppm is considerably reduced but it is complex to discuss on the formation of alkyl bridges through the incorporation of boron by  $\alpha$ - and  $\beta$ -hydroboration of vinyl groups in the 0.80–1.80 ppm region because residual solvent can be the cause of signals in this region. However, vinyl units are still identified whereas the signal assigned to NH units is not affected. As a consequence, only a partial hydroboration of vinyl groups occurs in the **BPSZ15** sample as discussed from FTIR results. Besides, this could indicate that hydroboration is the first reaction to occur during the synthesis of **BPSZ30**→**2.5**. Hydroboration is confirmed on the  $^{13}\text{C}$  spectrum of the **BPSZ15** sample through the disappearance of the vinyl contribution at 130–145 ppm (Fig. 3b). Again, it is not possible to discuss on the presence of the aliphatic carbon atoms of the  $\text{C}_2\text{H}_4$  units that form by hydroboration of the  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$  moieties usually appearing in the 8–30 ppm range of the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum.<sup>28,41a,49–52</sup> The  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum of the **BPSZ30** and **BPSZ15** samples is similar to the spectrum of **PSZ** (Fig. 3c).

In order to obtain a complete view of the structure of the solid compounds, solid-state NMR spectroscopy was carried out on the **BPSZ5**→**2.5** samples to probe the local B, C, N and Si environments. The cross-polarization (CP) technique was used for  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR experiments to obtain spectra with reasonable acquisition times and signal-to-noise ratios.

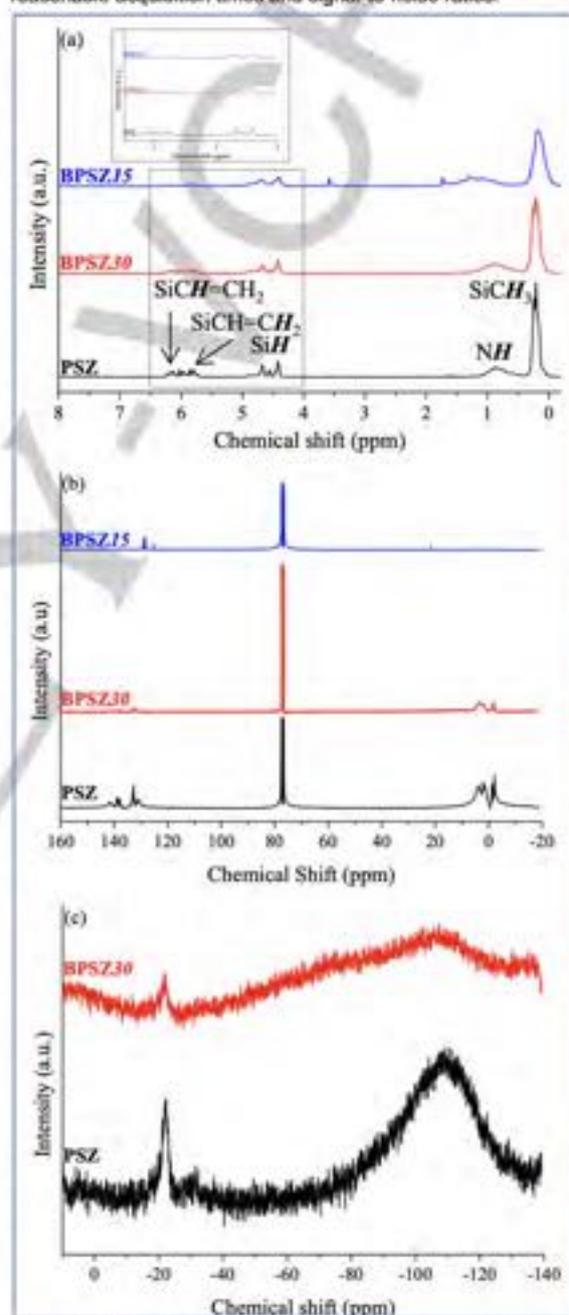


Figure 3. (a)  $^1\text{H}$ , (b)  $^{13}\text{C}$ , and (c)  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra recorded in  $\text{CDCl}_3$  for **PSZ** and **BPSZ30**→**15**.

Experimental solid-state  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectra recorded at 7 T (**BPSZ5**) and 11.6 T (**BPSZ3.75** and **2.5**) are reported in Fig. 4.

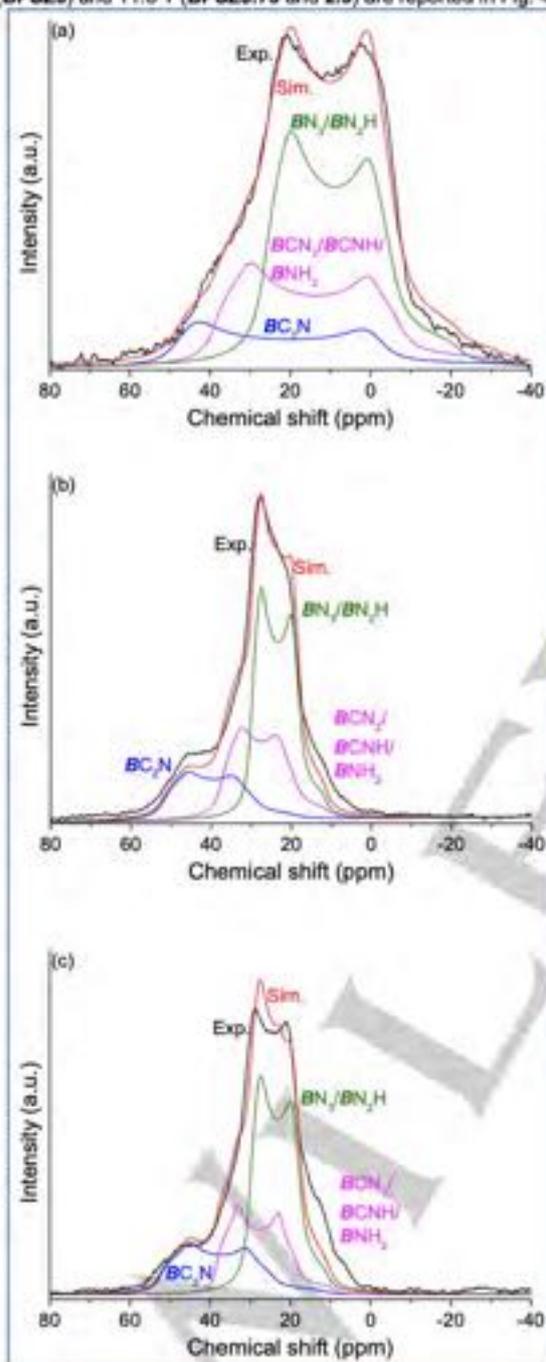


Figure 4. Experimental and simulated  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectra recorded for (a) **BPSZ5** at 7 T, (b) **BPSZ3.75** at 11.6 T and (c) **BPSZ2.5** at 11.6 T.

Signals are broaden partially due to the heterogeneity in the local chemical environment of the boron nuclei and lineshapes are moreover distorted by quadrupolar interactions since  $^{11}\text{B}$  is at spin 3/2. It appears therefore useful to record spectra at different fields since the intensity of the quadrupolar interaction is inversely proportional to the magnetic field. Signals are centered in the region of tri-coordinated boron atoms (B[3]) that can be tentatively simulated with three sites suggesting firstly a distribution of  $\text{BC}_x\text{N}_{3-x}$  environments.<sup>49-52</sup>  $\text{BC}_2$ -coordination environments (as well as tetrahedral coordination) are expected in boron-modified polyorganosilazanes.<sup>41a,49-52</sup> However, the results do not confirm this tendency: based on the chemical shift values, simulations of the spectra recorded at two magnetic fields rather suggest the presence of  $\text{BN}_2$  ( $\delta_{\text{iso}} = 31$  ppm,  $C_Q = 2.9$  MHz),  $\text{BCN}_2$  ( $\delta_{\text{iso}} = 40$  ppm,  $C_Q = 3.5$  MHz), and  $\text{BC}_2\text{N}$  ( $\delta_{\text{iso}} = 55$  ppm,  $C_Q = 4.0$  MHz).<sup>53-55</sup> Since infrared analyses showed B-H bonds to be present in the chemical structure, H-containing boron environments should be taken into account in the spectra interpretation. Chemical shifts of units like  $\text{BN}_2\text{H}$ ,  $\text{BCNH}_2$  or  $\text{BCNH}$  have been reported to shift at 28-31 ppm, 37-38 ppm and 39-43 ppm, respectively.<sup>55</sup> Such signals overlap with other contributions and it is very difficult to distinguish the different signals. We therefore attributed the signals appearing in the  $^{11}\text{B}$  spectra to  $\text{BN}_2/\text{BN}_2\text{H}$  at  $\delta_{\text{iso}} = 31$  ppm,  $\text{BCN}_2/\text{BCNH}/\text{BNH}_2$  at  $\delta_{\text{iso}} = 40$  ppm and  $\text{BC}_2\text{N}$  units at  $\delta_{\text{iso}} = 55$  ppm. In contrast,  $\text{BC}_3$  units as well as boron nuclei in tetrahedral coordination cannot be identified for any sample. This confirms that boron atoms preferentially bind to nitrogen atoms at a certain Si:B ratio through dehydrocoupling reactions in the **BPSZ5**→**2.5** samples. It is interesting to notice that the relative proportions of the 3 signals are very similar for **BPSZ5**→**2.5** samples ( $\approx 50\%$  of  $\text{BN}_2/\text{BN}_2\text{H}$ ,  $\approx 30\%$  of  $\text{BCN}_2/\text{BCNH}/\text{BNH}_2$  and  $\approx 20\%$  of  $\text{BC}_2\text{N}$ ). The experimental  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spectra of **BPSZ5**→**2.5** samples are given in Fig. 5.

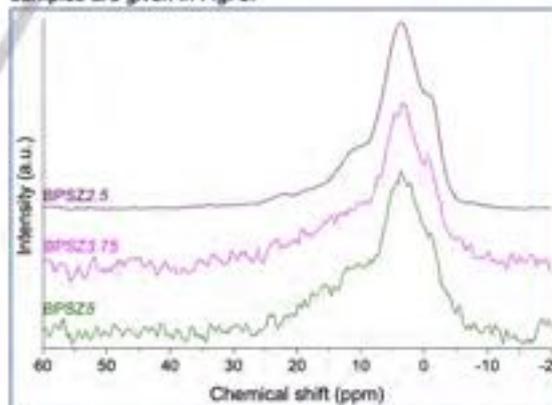


Figure 5. Experimental  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spectra recorded for **BPSZ5**→**2.5**.

The broad signal at 4.5 ppm with a shoulder emerging at 0 ppm can be assigned to the carbon atoms of aliphatic groups bonded to a silicon atom, *i.e.* in this case  $\text{SiCH}_3$  units as identified in PSZ. Other signals extend over a large range of chemical shifts in the

aliphatic region, with shoulders at about 12, 19 ppm and 23 ppm. They may be attributed to  $\text{SiC}_2\text{H}_4\text{B}$  units formed by hydroboration reactions, i.e., boron linked to  $\alpha$ - and  $\beta$ -carbon atoms of the vinyl groups, on the basis of former studies on related compounds.<sup>50-52,56-58</sup> Increasing the boron content does not seem to affect the chemical environment of the carbon.

The solid-state  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR spectra (Fig. 6) of **BPSZ5**→**2.5** are dominated by a main signal centered at -336 ppm with a shoulder appearing at about -355 ppm. The latter is typical of  $\text{NH}_2\text{Si}$ . This contribution is not apparently modified by higher boron content. An additional broad signal appears in the downfield region at about -285 ppm. It is particularly visible in the **BPSZ2.5** sample.

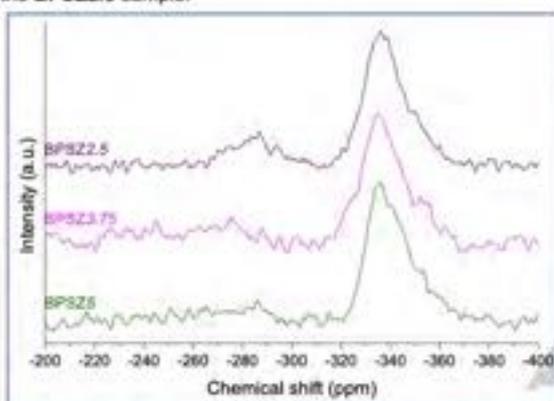


Figure 6. Experimental  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR spectra recorded for **BPSZ5**→**2.5**.

As reported in the literature, this new signal can be attributed to  $\text{NB}_3$  unit (in boron nitride).<sup>59</sup> Signals attributed to  $\text{NHB}_2$  and  $\text{NHBSi}$  units usually emerge at about -245 ppm.<sup>64</sup> They are not visible but since the polymers investigated here have not been  $^{15}\text{N}$  enriched, it is difficult to speculate on the presence of these chemical environments.

$^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of **BPSZ2.5**→**5** are shown in Fig. 7.

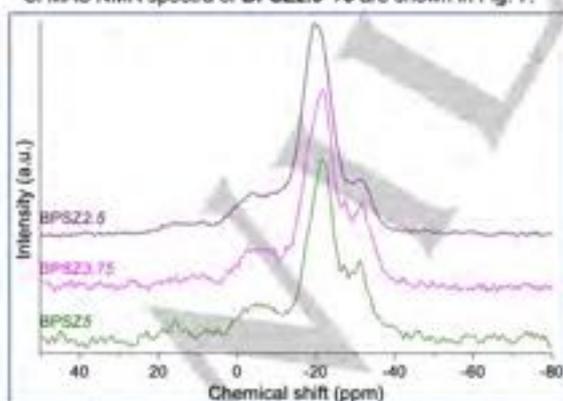


Figure 7. Experimental  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra recorded for **BPSZ5**→**2.5**.

The spectra present three major contributions with a first one centered at -5 ppm standing for  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  in agreement with previous results on polyorganosilazanes.<sup>51</sup> It is documented that  $^{29}\text{Si}$  chemical shift depends on the conformation of the polyorganosilazane.<sup>50</sup> As an illustration, a  $^{29}\text{Si}$  chemical shift value of -5 ppm is expected for  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  units within a 6-membered cyclosilazane.<sup>60</sup> This indicates that **BPSZ30**→**2.5** samples are composed of six-membered silazane rings. A second main signal is centered at -21 or -20 ppm (depending on the polymer); a chemical shift value consistent with that published previously for a boron-modified polyhydridovinylsilazane, which exhibited broad signals at -13 ppm, attributed to silicon atoms in a  $\text{SiHCN}_2$  environment.<sup>51</sup> The third signal at -31 ppm could correspond to  $\text{SiN}_2\text{C}$  groups.

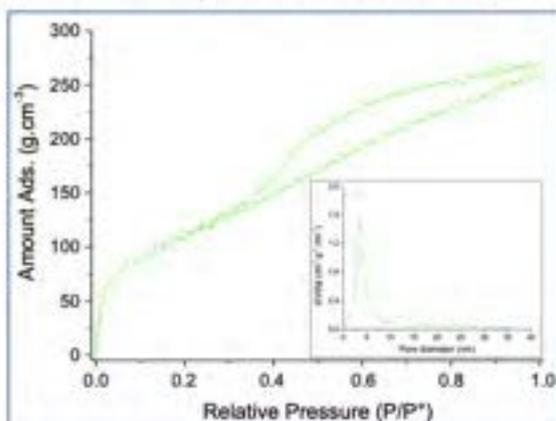
By combining multinuclear ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  and  $^{29}\text{Si}$ ) solid-state NMR data with results derived from elemental analyses and FTIR, it is clear that the real structure of boron-modified polyorganosilazanes is complex. Basically, two main effects are implied: (a) the reaction between the B-H bonds in BDMS with the vinyl groups linked to Si in PSZ resulting in the formation of  $\text{Si-C-C-B=}$  or  $\text{Si-C(B=)-C=}$  (hydroboration) and (b) the reaction of B-H bonds with the N centers of PSZ resulting in the decrease of the number of  $\text{Si-NH-Si}$  linkages in **BPSZX** samples (dehydrocoupling). It seems that hydroboration is the first one to occur, then hydroboration and dehydrocoupling are probably competing reactions ( $5 < \text{Si:B} \leq 15$ ) and at a certain Si:B ratio ( $\leq 5$ ), dehydrocoupling solely occurs leading to the polymeric network completion. Boron atoms participate to the crosslinking of the PSZ backbone as demonstrated in Figure 1. They are homogeneously distributed within the polysilazane structure as boron-containing bridges linking 6-membered silazane units. The lower the Si:B ratio, the higher the crosslinking degree with a direct effect on the physical state of polymers and more generally on their processability, as discussed in the next section.

**Processability of boron-modified polyorganosilazanes.** The processability of the boron-modified polyorganosilazanes is important to design ceramic bodies of particular shapes which cannot be considered by conventional methods. Here, the processability of boron-modified polyorganosilazanes is closely related to the chemistry and in particular to the Si:B ratio fixed during the synthesis.

Samples with low boron contents are liquid compounds with a higher viscosity than PSZ. Such samples can be used for casting or coating substrates. They can also be used in exothermic processes to form PDCs with controlled porosity as we reported in previous papers.<sup>30,31,49,62</sup> As an illustration, the **BPSZ30** sample displays the highest solubility (in toluene) to impregnate activated carbon monoliths we labeled **AC** (Fig. 1). Through a pyrolysis step under nitrogen at 1000 °C (to convert the polymer into ceramic) and a heat-treatment in air at 600 °C (to remove the template without affecting the ceramic), a mesoporous  $\text{SiBCN}$  replica labeled **mSiBCN30\_10** (from **BPSZ30**) is generated.

The pore architecture of the resulting samples has been assessed by nitrogen gas adsorption and desorption

measurement at 77 K, at the mesoscopic scale. The isotherms of **mSiBCN30\_10** show a type-IV adsorption component in which the adsorption and desorption curves do not coincide over the relative pressure regime of  $P/P^* = 0.4-0.99$  (Fig. 8). We can also assume that the hysteresis curve represents a H2 type.



**Figure 8.**  $N_2$  adsorption-desorption isotherms recorded at 77K of **mSiBCN30-10**. Pore size distribution as inset.

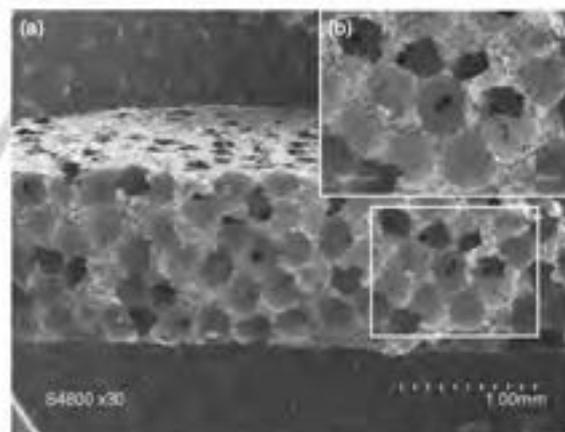
The type IV adsorption isotherm with a H2 type hysteresis curve implies that our monoliths have a mesoporous structure with interconnected pores. A specific surface area of  $472.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  has been deduced by BET analysis. The total pore volume determined from the amount of nitrogen adsorbed at  $P/P^* = 0.97$  is  $0.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . The pore size distribution was calculated using desorption branch by means of the *Barett-Joyner-Halenda* method. A nearly uniform diameter of  $3.94 \text{ nm}$  is then obtained. The formation of interconnected mesopores in monolithic SiBCN ceramics opens the way toward applications such as catalytic supports or adsorbents.

In contrast, samples with high boron content exhibited poor solubility in many solvent (as for example THF or toluene), making therefore their processing in solution unfeasible. They are more appropriate for solid-state processing such as warm-pressing. The process includes two basic steps: *i*) shaping in the solid state (in their plastic domain) by uniaxial warm-pressing (WP) at a relatively low temperature and *ii*) pyrolysis of the green compact. An extensive softening or melting of the green parts during the heat-treatment has to be avoided.<sup>63-65</sup> Therefore, the degree of cross-linking and/or the nature of the peripheral organic groups linked to the basal polymer network are key parameters for the processability of the polymers and their transformation into monolith-type ceramics.

Here, we present results obtained from the **BPSZ5** and **BPSZ3.75** samples. **BPSZ5** has been used directly for warm-pressing (to prepare dense structures, see Fig. 1) whereas **BPSZ3.75** has been firstly mixed with PMMA beads of different diameters (25 and/or  $300 \mu\text{m}$ ), with a controlled weight ratio, before being warm-pressed and pyrolyzed into cellular ceramics as illustrated in Fig. 1 following the general strategy published by Colombo *et al.*<sup>66</sup>

The **BPSZ5** and **BPSZ3.75** samples exhibit sufficient plasticity to be warm-pressed after milling and sieving. After pyrolysis at  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  under nitrogen, black and crack-free ceramics monoliths are obtained with an excellent retention of the shape (see figure 1). The linear shrinkage undergone during pyrolysis is limited to about 27 %. The density of the ceramic pellet prepared from the **BPSZ5** sample determined by Helium pycnometry is about  $2.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . The hardness estimated by nano-indentation is  $18.6 \text{ GPa}$  with a standard deviation of  $0.7 \text{ GPa}$ , which represents the highest values reported in the literature for such a type of component. The elastic modulus evaluated by the same test is  $148.2 \text{ GPa}$  with a standard deviation of  $4.3 \text{ GPa}$ .

The **BPSZ3.75** sample exhibits also sufficient plasticity to be warm-pressed. By mixing with two types of PMMA beads (in terms of diameters) labeled P25 (for  $25 \mu\text{m}$ ) and P300 (for  $300 \mu\text{m}$ ), the **BPSZ3.75** sample with a weight ratio 20 (**BPSZ3.75**):20(P25):60(P300) could be warm-pressed then pyrolyzed at  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  under nitrogen to deliver a black pellet with a relatively low linear dimensional change of 21-25 %. A typical example of a monolith is presented in Fig. 1. No cracks are found in these monoliths to the naked eye. Through SEM investigations (Fig. 9), we may observe that foams display macropores with a diameter ranging from  $226 \mu\text{m}$  to  $288 \mu\text{m}$  (resulting from the P300 beads) homogeneously distributed over the surface and in the bulk (see Fig. 9a). Pores are relatively well interconnected (see Fig. 9a and 9b) and the size of the interconnections ranges from  $47 \mu\text{m}$  to  $130 \mu\text{m}$ . On the other hand, the P25 beads leave small cavities on the surface of the biggest pores ranging from  $4 \mu\text{m}$  to  $20 \mu\text{m}$ .



**Figure 9.** (a) Low magnification and (b) high magnification SEM images of the **BPSZ3.75**-derived cellular SiBCN ceramics.

As discussed before, the main advantage of these boron-modified polyorganosilazanes is their processability combined with an excellent retention of the shape during the pyrolysis. In particular, all monoliths discussed in this paper have an excellent tablet-like appearance. Furthermore, defects resulting from shrinkage and cracking, which are often observed using

solution-based methods are limited. This is clearly related to the favourable thermal behavior of the boron-modified polyorganosilazanes during pyrolysis. Therefore, the following section will investigate in details the pyrolytic conversion of these polymers.

**Polymer-to-Ceramic conversion and characterization of the final materials.** The thermal conversion of preceramic polymers into ceramics is accompanied by the evolution of gaseous byproducts from polymers and therefore a weight loss occurs. Here, we discuss the polymer-to-ceramic conversion of polymeric samples from room temperature (RT) to 1000 °C in flowing nitrogen as followed by TG experiments (Fig. 10a) leading to SiBCN ceramics. In addition, Fig. 10b presents the decomposition rates (Differential Thermogravimetric (DTG) data) of the samples monitored by TG experiments. Results are compared with similar TG/DTG data recorded from PSZ.

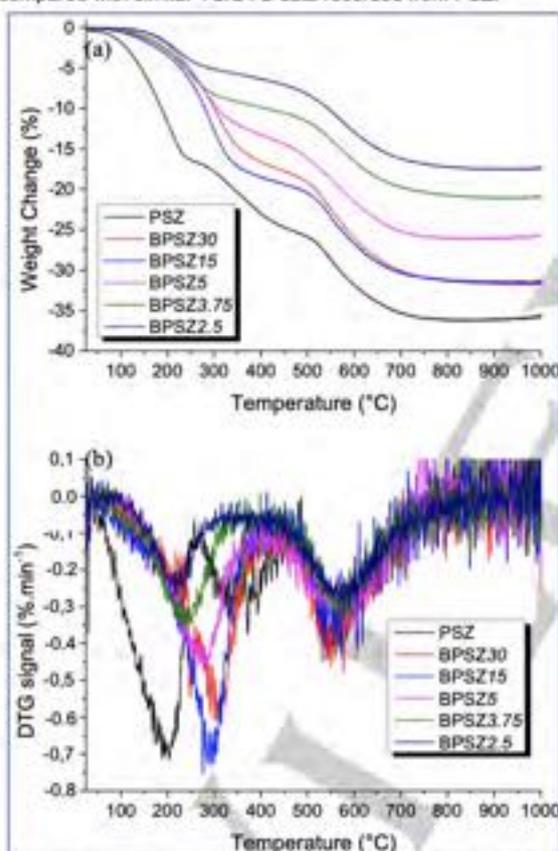


Figure 10. TG (a) and DTG (b) curves recorded for PSZ and BPSZ30→2.5 under nitrogen. Heating rate: 5 °C/min.

PSZ exhibits three different weight losses during the pyrolysis in agreement with data reported for polyorganosilazanes.<sup>67-69</sup> A first major weight loss occurs up to 250 °C which mainly corresponds to the volatilization of low molecular weight organosilicon species, but also crosslinking reactions of the precursor through

transamination and bond redistribution.<sup>67</sup> Polymerization of vinyl groups and hydrosilylation ( $\text{SiCH}=\text{CH}_2 + \text{SiH}$ ) reactions can also participate to the further crosslinking of the polymer. However, hydrogen is also identified as a gaseous by-product most probably due to the dehydrocoupling reaction of  $\text{Si-H/Si-H}$  and  $\text{Si-H/N-H}$  groups.<sup>70</sup> A second weight loss takes place between 250 °C and 450 °C, which is possibly due to transamination because of the presence of NH groups removing ammonia. PSZ is finally converted into a ceramic through a third weight loss detected between 450 °C and 1000 °C in which rearrangements occur through radical formation and recombinations. Methane is mainly identified in this temperature range<sup>40</sup> because of the decomposition of  $\text{SiCH}_3$  groups or the cleavage of C-C bonds. PSZ is converted into SiCN materials with a weight loss of 36 %. However, the thermal decomposition of PSZ probably occurs through mechanisms that are superimposed rather than well separated in clear temperature ranges as proposed. A small addition of boron (BPSZ30 and BPSZ15 samples) reduces the weight loss of these samples to respectively 32 and 31.8 % demonstrating the role of boron in reducing the segment mobility, which hinders depolymerization reactions. This is confirmed by the absence in these samples of the first weight loss detected during the decomposition of PSZ. The weight loss is progressively reduced to 24 (BPSZ5), 21 (BPSZ3.75) and 17.5 % (BPSZ2.5) by introducing more boron. A two-step weight loss therefore occurs during the decomposition of the boron-modified polyorganosilazanes. Interestingly, the temperature at which the first weight loss is maximum decreases from BPSZ30 (305 °C) to BPSZ2.5 (220 °C). Furthermore, the second weight loss identified during the thermal decomposition of PSZ (cross-linking step) at a maximum rate around 350 °C most probably corresponds to the first weight loss identified for the BPSZ samples. This indicates that the temperature at which crosslinking rate is maximum decreases with the decrease of the Si:B ratio. This is in agreement with the suggested structural modification observed by FTIR and NMR spectroscopies, in particular in BPSZ5→2.5 samples. Indeed, this is clearly related to the presence of BH units, as identified by FTIR and NMR spectroscopies. They display a latent reactivity with functional units such as NH ones during the first step of the pyrolysis, improving the crosslinking degree and leading to a release of gaseous by-products. The second weight loss occurs at the same temperature for all samples.

The collection of TG experiments allows having a good overview of the differences in terms of thermal behaviors between the samples. Furthermore, it confirms the role of boron in reducing the chain mobility of PSZ and improving the ceramic yield. However, only speculations can be made at this stage on the mechanisms governing the polymer-to-ceramic conversion. Within this context, spectroscopic analyses (FTIR and solid-state NMR) of intermediates isolated during pyrolysis have been carried out to learn more about the chemistry involved in each step of the polymer-to-ceramic conversion and to set up the procedure parameters. This is discussed in details below.

FTIR and solid-state NMR spectroscopies were performed on both BPSZ30 and BPSZ3.75 samples heat-treated at 200, 450,

700 and 1000 °C in a nitrogen atmosphere with a dwelling time of 2 hours at each temperature. Pyrolysis intermediates are labeled BPSZX<sub>Y</sub> (X being the Si:B ratio (30 or 3.75) and Y the first number of the temperature at which the sample was exposed: Y = 2 for 200 °C and 10 for 1000 °C). On the basis of the structural assignment of the spectral features, the pyrolytic decomposition pathways are outlined.

Representative FTIR spectra recorded from the two samples are shown in Figure 11. Because the BPSZ30 and BPSZ3.75 samples are distinguished respectively by the presence of vinyl groups and B-H bonds in their polymer structures, the chemical modifications occurring between RT and 200 °C are slightly different.

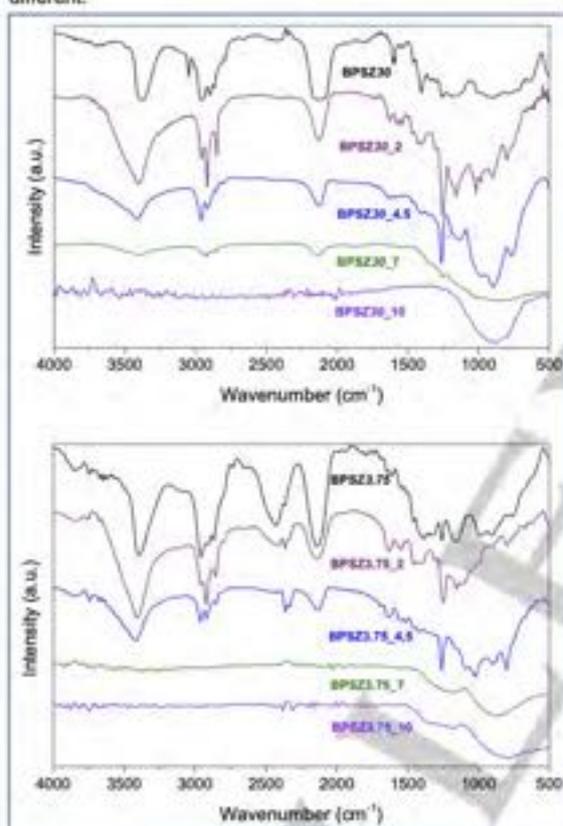


Figure 11. FTIR spectra of BPSZ30 and BPSZ3.75-derived pyrolysis intermediates labeled BPSZX<sub>T</sub> (X = 3.75 or 30; T = 2 (for 200 °C) → 10 (for 1000 °C)) isolated at different temperatures.

In BPSZ30\_2, the absorption bands due to the vinyl groups at around 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C stretching) and 3050 cm<sup>-1</sup> (C-H stretching) disappear with a concomitant decrease in the intensity of the signal around 1400 cm<sup>-1</sup> (typical of Si-CH=CH<sub>2</sub> units<sup>67-69</sup>) indicating the decomposition of the vinyl groups. In the same time, the intensity of the Si-H vibration signal at 2120 cm<sup>-1</sup> becomes weaker indicating that hydrosilylation reactions between the Si-H bonds and SiCH=CH<sub>2</sub> units occurred<sup>67-69</sup>,

leading to the formation of carbosilane chains. In BPSZ3.75\_2, the absorption band due to the B-H bonds vanishes indicating their decomposition. In the same time, CH and SiH groups also seem to be modified, as shown by the decrease of intensity of their respective signals. A new signal appears around 1625 cm<sup>-1</sup>; it could be the result of the deformation of N-H bonds in NH<sub>2</sub> groups<sup>70</sup> because of its medium intensity. This could be an indication for chains scissions involving the splitting of Si-N bonds and the formation of NH<sub>2</sub> ending groups. Moreover the contribution of Si-N(H)-Si groups at around 1150 cm<sup>-1</sup> also decreases. In general, NH<sub>2</sub> units are represented by a double bands signal around 3400 cm<sup>-1</sup> which is not visible here. However, the signal arising from NH groups broadens significantly between 3300 and 3800 cm<sup>-1</sup> what tends to confirm the formation of NH<sub>2</sub> groups. The decrease of the absorption bands relative to aliphatic CH (especially between 1300 cm<sup>-1</sup> and 1430 cm<sup>-1</sup>) coupled with the decrease of the B-C absorption band at around 1180 cm<sup>-1</sup> suggest rearrangements of the boron chemical environment. Since the boron element is an electron acceptor, it seems evident that nitrogen atoms are supposed to play an important role in the rearrangement of the chemical environment.

A further heat-treatment at higher temperatures of both samples produces similar structural changes. Increasing the temperature up to 450 °C (BPSZ30\_4.5 and BPSZ3.75\_4.5) results in a progressive decrease in intensity of several bands: the lower intensity of bands attributed to N-H and Si-H vibrations coupled to the sharpening of the absorption band at 899 cm<sup>-1</sup> highlights the occurrence of dehydrocoupling reactions to form Si-N bonds. In a similar way, CH<sub>2</sub> units are also decomposed, leading to the decrease of the corresponding adsorption signals between 2860 cm<sup>-1</sup> and 3000 cm<sup>-1</sup>. The release of methane and ethylene in these temperature ranges has been reported for polyorganosilazanes<sup>68</sup> and is related to the mineralization step through Si-C bond cleavage forming \*CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> and/or CH<sub>3</sub>\* radicals followed by the abstraction of a hydrogen atom of Si-H, N-H or C-H bonds. However these processes are probably limited at this temperature because the signal at 1254 cm<sup>-1</sup> remains strong. A further heat-treatment up to 700 °C (BPSZ30\_7 and BPSZ3.75\_7) is required to activate these mechanisms as demonstrated by the disappearance of the band attributed to Si-CH<sub>3</sub> units. The absorption bands shape is altered compared to the earlier state due to the amorphous character of the material. The signals become indeed very broad corresponding to amorphous ceramics at 1000 °C (BPSZ30\_10 and BPSZ3.75\_10) showing no more organic group and exhibiting a mixture of SiC and SiN units probably also with BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> units. A noticeable difference of the BPSZ3.75\_10 sample compared to the BPSZ30\_10 sample is the presence of broad absorption bands at around 1360 cm<sup>-1</sup> and 1200 cm<sup>-1</sup> that could be attributed respectively to BN units as already observed for similar materials<sup>42</sup> and to CN units which have been reported even for high temperatures.<sup>71</sup>

FTIR spectroscopy gives a good overview of the evolution of chemical structure of preceramic polymers during their pyrolytic conversion but is not sufficient to fully understand the reactions taking place. Multinuclear solid-state NMR spectroscopy is

another extremely helpful tool to investigate the structural rearrangements of the pyrolysis intermediates at the atomic scale during the polymer-to-ceramic transformation, by probing the local environment of the various NMR-active nuclei. Here, we give a detailed picture of the structural changes of both **BPSZ30** and **BPSZ3.75** samples during their ceramic conversion up to 1000 °C under nitrogen, based on  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR spectroscopies. However, it should be mentioned that since **BPSZ30** is in a liquid state at RT, it can not be analyzed by solid-state NMR. Thus, only samples between 200 °C (**BPSZ30\_2**) and 1000 °C (**BPSZ30\_10**) have been studied.  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  isotopes are sufficiently abundant to record the respective NMR spectra without isotopic enrichment. Again here,  $^{13}\text{C}$  spectra were recorded using the CP technique to obtain spectra with a reasonable signal-to-noise ratio. The lack of protons in the sample heat-treated at temperature higher than 700 °C prevented the use of CP.

Experimental  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectra recorded at 7 T (**BPSZ30**) and 11.6 T (**BPSZ3.75**) are shown in Fig. 12 and 13, respectively.  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectra of the **BPSZ30\_Y** (Y = 2 → 10) samples exhibit a main broad resonance that can be simulated with three components as previously proposed for the polymers (Figure 12).

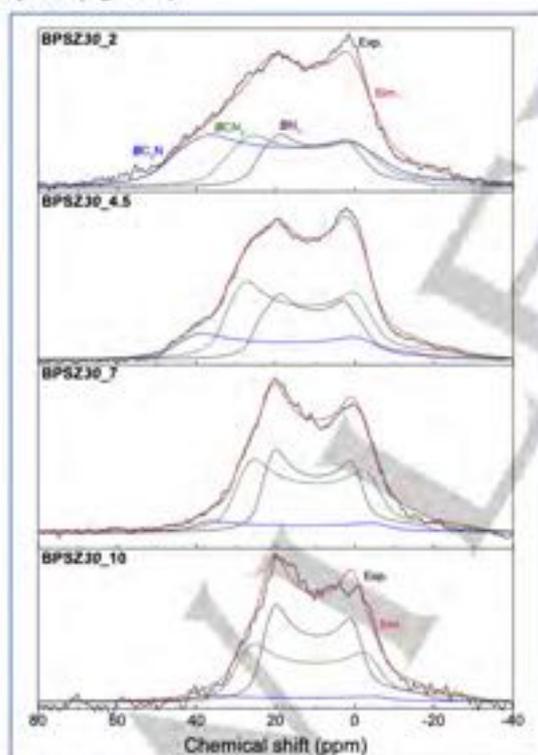


Figure 12.  $^{11}\text{B}$  MAS NMR experimental and simulated spectra recorded at 7 T of **BPSZ30\_Y** samples (Y = 2 → 10).

The contribution assigned to  $\text{BC}_2\text{N}$  units (at  $\delta_{\text{iso}} = 55$  ppm) tends to gradually disappear with increasing temperature from 200 °C

(**BPSZ30\_2**) to 1000 °C (**BPSZ30\_10**). This indicates the gradual B-C bond cleavage with the increase of the pyrolysis temperature and the abstraction of nitrogen atoms from  $\text{NH}/\text{NH}_2$  groups formed by transamination. In contrast, the contribution assigned to  $\text{BN}_3$  groups (at  $\delta_{\text{iso}} \approx 31$  ppm) gradually increases with temperature. The simulations of the signals show a continuous evolution towards the enrichment of the chemical environment of boron in nitrogen leading mainly to  $\text{BCN}_2/\text{BN}_3$  units (in proportions close to 50/50) after pyrolysis up to 1000 °C (**BPSZ30\_10**).

The  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectra of the **BPSZ3.75\_Y** (Y = 2 → 10) samples have been recorded at 11.6 T (Fig. 13) allowing a better resolution.

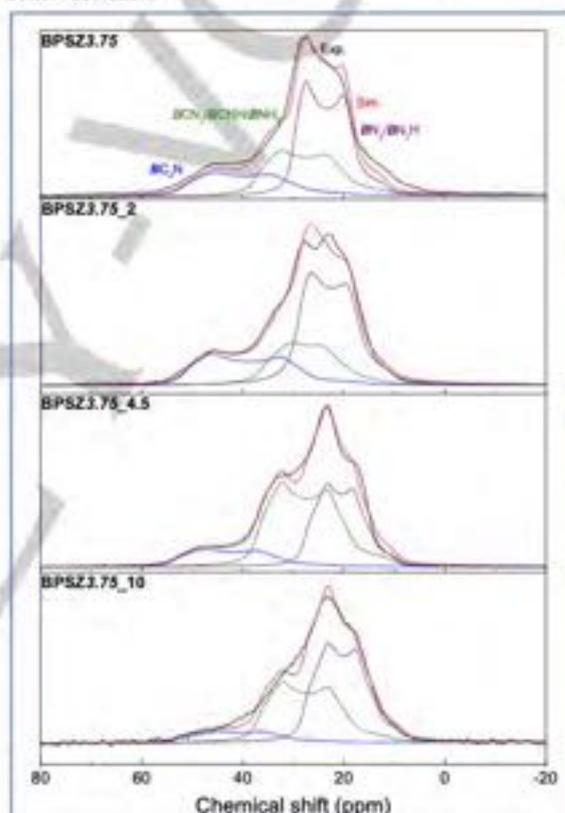


Figure 13.  $^{11}\text{B}$  MAS NMR experimental and simulated spectra recorded at 11.6 T of **BPSZ3.75\_Y** samples (Y = 2 → 10).

In contrast to the **BPSZ30** sample,  $\text{BH}$  units have been identified by FTIR spectroscopy in the **BPSZ3.75** sample. As a consequence, the chemical shifts of units like  $\text{BN}_2\text{H}$ ,  $\text{BNH}_2$  or  $\text{BCNH}$ , which have already been reported respectively at 28–31 ppm, 37–38 ppm and 39–43 ppm<sup>55</sup>, may therefore overlap the signals we attributed to  $\text{BCN}_2$  and  $\text{BC}_2\text{N}$  environments, especially in the low temperature domain of the polymer-to-ceramic conversion.

A resolution with three components still matches the experimental results up to 450 °C (BPSZ3.75\_4.5). A decrease of the intensity of the signal assigned to  $\text{BN}_2$  groups (at  $\delta_{\text{iso}} = 31$  ppm) is observed. This phenomenon can be related to the loss of BH units observed on the FTIR spectra of the corresponding sample, probably reacting with  $\text{NH}/\text{NH}_2$  groups. Further heat-treatment results in a rise of the signals related to  $\text{BN}_2$  and  $\text{BCN}_2$  units whereas the signature of  $\text{BC}_2\text{N}$  units decreases. Similar evolution of the chemical environment of boron has already been observed as a progressive nitrogen content increase of the boron environment.<sup>41b</sup> This trend is still observed until the complete conversion of the polymer into an amorphous ceramic at 1000 °C (BPSZ3.75\_10) where most of the boron is involved in  $\text{BCN}_2/\text{BN}_2$  units. NMR data indicate a site distribution of 9 %  $\text{BC}_2\text{N}$ , 38 %  $\text{BN}_2\text{C}$  and 53 %  $\text{BN}_2$  for BPSZ3.75\_10 and 6 %  $\text{BC}_2\text{N}$ , 44 %  $\text{BN}_2\text{C}$  and 50 %  $\text{BN}_2$  for BPSZ30\_10.

The  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of the pyrolysis intermediates from BPSZ30 and BPSZ3.75 samples are displayed in Fig. 14.

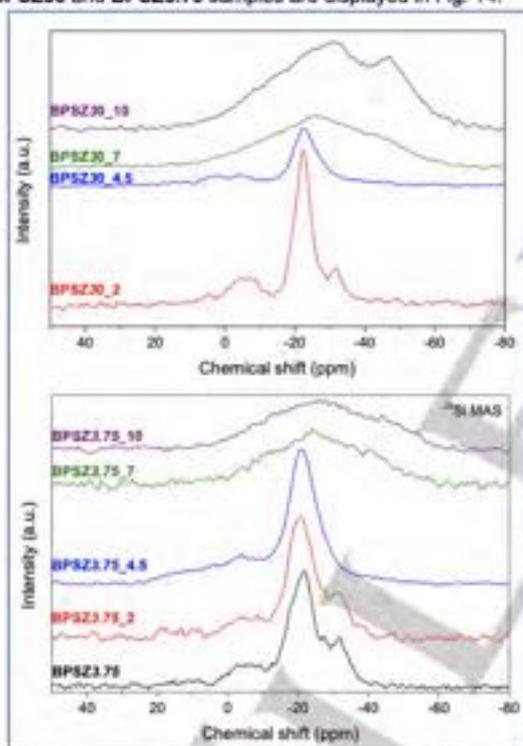


Figure 14.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of (a) BPSZ30 and (b) BPSZ3.75-derived pyrolysis intermediates labelled BPSZX\_Y (X = 3.75 or 30; Y = 2–10) isolated at different temperatures.

A heat-treatment at 200 °C (BPSZ30\_2 and BPSZ3.75\_2) does not lead to any changes in the spectra: the  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra show a main sharp signal at around -20 ppm, which is surrounded by two other contributions, respectively between -12 ppm and 4 ppm and between -28 ppm and -41 ppm. The main signal is well defined and can be attributed to  $\text{SiN}_2\text{CH}$  units.

Signals at lower frequencies arise from  $\text{SiN}_2\text{C}$  units while the  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  environments are responsible for the signal at higher frequencies. A small shift to higher ppm values is observed for the main peak that could be due to the change of the local neighbors of silicon, i.e., N and C, as suggested before, especially for the BPSZ3.75\_2 sample. Indeed previous works reported signals due to  $\text{SiC}_2\text{H}$  units around -17.6 ppm<sup>72</sup> which could also be formed in this case. This increase in carbon concentration in the chemical environment of the silicon sites is confirmed by a heat treatment at a higher temperature. In fact, in BPSZ30\_4.5 and BPSZ3.75\_4.5 samples, the signal between -28 ppm and -41 ppm vanishes and a broad feature appears at higher frequencies confirming the formation of  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  and  $\text{SiC}_2\text{N}$  units in the samples pyrolyzed at 450 °C. This enrichment in carbon around silicon is in good agreement with the disappearance of a carbon-rich environment around boron. Further heat-treatments up to 700 °C (BPSZ30\_7 and BPSZ3.75\_7) and up to 1000 °C (BPSZ30\_10 and BPSZ3.75\_10) radically change the NMR spectra into very broad features indicating the amorphous character of the ceramic and consisting of  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) type units.

The experimental  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spectra of pyrolysis intermediates from BPSZ30 and BPSZ3.75 samples are displayed in Fig. 15 (the spectra of BPSZ30\_10 and BPSZ3.75\_10 samples could not be recorded).

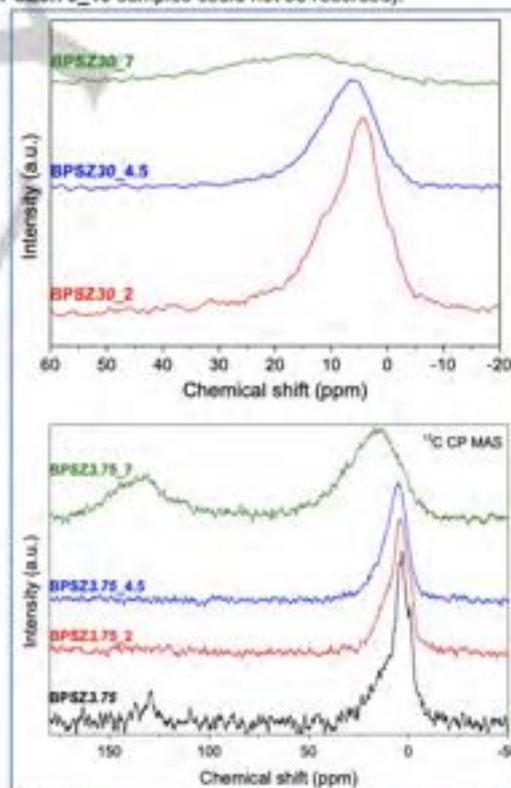
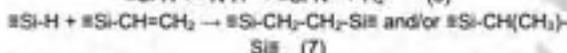
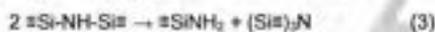


Figure 15.  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spectra of (a) BPSZ30 and (b) BPSZ3.75-derived pyrolysis intermediates labelled BPSZX\_Y (X = 3.75 or 30; Y = 2–10) isolated at different temperatures.

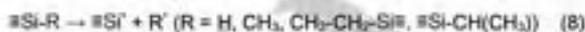
The increase of the temperature up to 450 °C (**BPSZ30\_4.5** and **BPSZ3.75\_4.5**) continuously increases the contributions between 10 ppm and 15 ppm. Since the boron environment in carbon decreases, this evolution is more likely due to the formation of Si-C bonds. Previous works report a similar evolution for polysilazane precursors and proposed a progressive evolution from SiCH<sub>2</sub>Si (12 ppm) to Si<sub>2</sub>CHSi (18 ppm) and finally to Si<sub>4</sub>C (24 ppm).<sup>70,73</sup> After heat treatment at 700 °C (**BPSZ30\_7** and **BPSZ3.75\_7**), the spectrum changes significantly, with a very broad signal between -10 ppm and 50 ppm related to the presence of various units like Si-C bonds, but possibly also C-N bonds that would give rise to a signal around 30 ppm. Simultaneously, sp<sup>2</sup>-hybridized carbon is apparently formed in the material, indicating that a free polycyclic aromatic carbon phase starts to grow within the amorphous SiBCN ceramic (signal around 130 ppm).

FTIR and NMR investigations offer interesting results on the chemical reactions governing the BPSZX (2.5 ≤ X ≤ 30)-to-SiBCN network conversion and these results can be combined with TG/DTG data. First of all, the addition of boron at molecular scale in the PSZ network hinders depolymerization reactions of the precursor that occur in PSZ through transamination and bond redistribution at low temperature. As a consequence, the thermal decomposition of BPSZX (2.5 ≤ X ≤ 30) samples occurs according to a two-step process from RT to 450 °C then from 450 to 1000 °C.

The chemical reactions, which govern the thermal decomposition of BPSZX samples having a low Si:B ratio (30 ≤ X ≤ 15) are similar to those governing the thermal decomposition of PSZ. Transamination involving NH bonds (Eq. (3) + (4) = (5)), deshydrogenation (Eq. (6)) and hydrosilylation (Eq. (5)) govern the first step of the polymer-to-ceramic conversion.



Bond scission (Si-C, Si-N, Si-H, C-H, C-C and B-C) and recombination through hydrogen and nitrogen abstraction (Eq. (8)-(11)) are the main radical reactions occurring for BPSZX samples with a low Si:B ratio (30 ≤ X ≤ 15) in the second step of the thermal decomposition.



As long as the hydrogen atoms are abundant, Eq. (8) to (11) seem the most probable reactions occurring in the lowest temperature regime of the second step. Furthermore, based on solid-state NMR, the Eq. (12) also apparently occurs.



At high temperature, when the hydrogen content is low, combination reactions through Eq. (13) to (15) take place.



The chemical reactions involved in the thermal decomposition of BPSZX samples having a high Si:B ratio (5 ≤ X ≤ 2.5) are different to those occurring for PSZ and BPSZX samples with a low Si:B ratio (30 ≤ X ≤ 15), especially in the low temperature regime of the polymer-to-ceramic conversion. The vinyl groups being already hydroborated, hydrosilylation reactions (Eq. (7)) do not occur during the first step of the thermal decomposition. Since BDMS also reacted with NH units in these polymers, the occurrence of transamination involving NH units (Eq. (3) + (4) = (5)), is reduced up to 450 °C. A new chemical reaction can be proposed because of the identification of BH units in such samples. These units are highly reactive in the low temperature regime of the polymer-to-ceramic conversion of BPSZX samples with a low Si:B ratio (5 ≤ X ≤ 2.5) to react with NH/NH<sub>2</sub> groups forming B-N bonds according to Eq. (2) (See polymer synthesis and characterization part) in spite of the reduced amount of available NH units.

The main reactions from BPSZX samples with a low Si:B ratio (5 ≤ X ≤ 2.5), which occur in the second step of the thermal decomposition are those proposed for BPSZX samples with a high Si:B ratio (30 ≤ X ≤ 15) (Eq. (8) to (15)).

The occurrence of these reactions leads to the formation of predominantly amorphous ceramic networks at 1000 °C with different compositions according to the Si:B ratios fixed at the molecular scale during the polymer synthesis. They change from Si<sub>3.2</sub>B<sub>0.1</sub>C<sub>2.9</sub>N<sub>3.5</sub> (**BPSZ15\_10**, O = 0.63 at%) to Si<sub>3.2</sub>B<sub>0.9</sub>C<sub>3.2</sub>N<sub>3.8</sub> (**BPSZ5\_10**, O = 0.52 at%) and Si<sub>2.0</sub>B<sub>1.7</sub>C<sub>3.2</sub>N<sub>3.8</sub> (**BPSZ2.5\_10**, O = 0.50 at%). There is a low deviation between the Si:B ratio measured in polymers and the one fixed in the ceramics with the lowest Si:B ratio. This can be related to the increase of the crosslinking degree of polymers from **BPSZ15** to **BPSZ2.5**, that therefore reduces the volatilization of gaseous by-products, in particular those containing boron. It is clear that the boron content increases with the decrease of the Si:B ratio as expected. The carbon content follows the same trends most probably because the evolution of carbon-based groups is gradually reduced during pyrolysis with the decrease of the Si:B ratio. This indicates that the quantity of free carbon increases with the decrease of the Si:B ratio. This will be studied separately in a second study dedicated to these materials. There is no clear trend for nitrogen contents which are almost the same in the final materials.

## Conclusions

In summary, we report a straightforward synthesis approach for the molecular design of SilicoBoron Carbonitride ceramics derived from a new generation of single-source precursors. A series of boron-modified polyorganosilazanes has been synthesized by reaction of a commercially-available poly(vinylmethyl-co-methyl)silazane with different borane dimethylsulfide contents and the role of the chemistry behind their synthesis has been studied in detail. Synthesis reactions

involved CH=CH<sub>2</sub> groups and N-H bonds in polyorganosilazanes and B-H in borane dimethylsulfide based on complementary characterization tools including FTIR, solid-state NMR and elemental analysis. It was shown that the incorporation of B increases the crosslinking degree of the polyorganosilazane backbone allowing the as-synthesized boron-modified polyorganosilazanes to display the appropriate requirements for facile processing in solution (impregnation) as well as in solid-state such as warm-pressing. 3D structures from porous to dense have been generated after pyrolysis at 1000 °C under nitrogen. Boron plays a major role in modifying the mechanisms of the polyorganosilazane-to-ceramic transformation, especially in the low temperature regime of the thermal decomposition by prohibiting the distillation of small polymer fragments. As a consequence, a two-step polymer-to-ceramic transformation has been identified and ceramic yields of boron-modified polyorganosilazanes significantly increased in comparison to the native polyorganosilazanes as measured by TG experiments. Pyrolysis mechanisms have been suggested based on solid-state NMR and FT-IR spectroscopies. After pyrolysis to 1000 °C, materials are amorphous and display compositions in good agreement with the polymer chemistry.

## Experimental Section

**Materials.** All synthesis reactions were carried out in a purified argon atmosphere passing through successive columns of phosphorus pentoxide, sicapent™, and BTS catalysts by means of standard Schlenk manipulations and vacuum/argon-line techniques. Schlenk flasks were dried at 120 °C overnight before pumping under vacuum and filling them with argon to perform synthesis. Manipulation of the chemical products was made inside an argon-filled glove box (MBraun MB2008; O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O concentrations kept at < 0.1 ppm). Borane dimethylsulfide B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (BDMS, 2 M solution in toluene) was obtained from Sigma-Aldrich and used without further purification. Toluene (99.85%, Extra Dry over Molecular Sieve, AcroSeal(R)) was obtained from Acros Organica. The poly(vinylmethyl-co-methyl)silazane (HTT1800) labeled PSZ was provided by Clariant company, Sulzbach, Germany and used as received without any further purification. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 0.4-0.1 (br, SiCH<sub>3</sub>), 1.1-0.5 (br, NH), 4.9-4.4 (br, SiH), 6.3-5.7 (br, vinyl); FTIR (Cal windows/cm<sup>-1</sup>): ν(N-H) = 3374 (m), ν(C-H) = 3024 (s), 2954 (s), 2898 (s), 2803 (m), ν(Si-H) = 2125 (vs), δ(vinyl) = 1601 (m), δ(CH<sub>2</sub>) = 1375 (m), δ(Si-CH<sub>3</sub>) = 1254 (s), δ(N-H): 1173 (m), δ(N-Si-N) = 1020-840 (vs).

**Synthesis of boron-modified PSZ.** The reaction of PSZ with different and controlled amounts of BDMS in toluene at 0 °C in a three necks round bottom flask yields air- and moisture-sensitive boron-modified PSZ we labeled BPSZX (X being the Si:B ratio). They display different and controlled Si:B molar ratios varying from 2.5 (BPSZ2.5) to 30 (BPSZ30). Here, we describe only the synthesis of BPSZ3.75, which is representative of the synthesis process applied to prepare boron-modified polyorganosilazanes. In a typical experiment, a solution of 5.3 g of PSZ (82.4 mmol referred to the amount of monomer units in the polymer) in 50 mL of toluene was introduced in a three necks round bottom flask equipped with a dropping funnel and a gas inlet tube. The flask was cooled down to 0 °C. 11 mL of BDMS (22 mmol) was introduced into the dropping funnel to be slowly added to the PSZ

solution drop-by-drop under stirring. When addition has ended, the temperature was naturally increased up to RT and kept under stirring for three days. The solvent was removed via an ether bridge (80 °C/1.5.10<sup>-1</sup> mbar) to provide a polymer labeled BPSZ3.75 as a white powder in 96-98 % reaction yield.

**Pyrolysis.** Powdered samples were placed in alumina boats and transferred into a silica tube inserted in a horizontal furnace (Nabertherm type RS 80/500/11, Germany), which is connected to a nitrogen-filled glove-box to prevent oxygen contamination of the samples. The tube was pumped under vacuum and refilled with nitrogen (99.995 %) at atmospheric pressure. Subsequently, the samples were subjected to a pyrolysis to 1000 °C in flowing nitrogen. A constant flow (120 mL min<sup>-1</sup>) was passed through the tube during the pyrolysis cycle.

**Characterization.** As the polymers are reactive towards moisture and oxygen, the following sample preparations were performed within a glove box. The chemical structure of polymers was determined by transmission FT-IR spectroscopy using a Nicolet Magna 550 Fourier transform-infrared spectrometer. The samples were mixed in KBr (dried at 120 °C in air) and pressed into pellets. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si NMR spectra of polymer solutions in CDCl<sub>3</sub> were obtained using a Bruker AM 300 spectrometer operating at 300 MHz. Tetramethylsilane (TMS) was used as a reference for the NMR data. <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si and <sup>15</sup>N solid-state NMR spectra were recorded with a Bruker AVANCE 300 spectrometer using a 7 mm Bruker probe at a spinning frequency of 5 kHz. <sup>11</sup>B solid-state NMR spectra were recorded on both Bruker AVANCE 300 and 500 spectrometers using 4 mm Bruker probes and spinning frequencies of 12 kHz. Chemical shift values were referenced to tetramethylsilane for <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> for <sup>15</sup>N and BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> for <sup>11</sup>B. <sup>11</sup>B spectra were simulated with the DMFIT program.<sup>74</sup> Chemical analyses of polymers were performed using a combination of several methods at the Mikroanalytisches Labor Pascher (Remagen, Germany). Thermogravimetric analysis (TGA) of the polymer-to-ceramic conversion up to 1000 °C was recorded on a Setaram TGA 92 16.18. Experiments were performed in a nitrogen atmosphere at atmospheric pressure, at 5 °C min<sup>-1</sup> from RT to 1000 °C and using silica crucibles (sample weight of ~ 40 mg). The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was used to calculate the specific surface area of the samples. Before adsorption measurements, the samples were out-gassed overnight at 200 °C in the degas port of the analyzer. The pore-size distribution was derived from the desorption branches of the isotherms using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. The total pore volume (V<sub>p</sub>) was estimated from the amount of N<sub>2</sub> desorbed at a relative pressure of (P/P<sub>0</sub>) 0.97. The density of dense samples was measured by Helium pycnometry (Micromeritics AccuPyc 1330). A nanoindentation tester (Nano Indenter XP™, MTS Nano Instruments) was used to measure the hardness of dense samples. Twenty indents of a 2 Kg maximum load (applied during 20s) were made on each sample to get a good statistics. The observation of cellular ceramics was performed by scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S4800 apparatus). The chemical composition of ceramics was calculated based on results got with an Electron probe microanalyser (SX100, CAMECA equipped with a spectrometer WDS, excitation conditions: 10 kV, 20 nA).

## Acknowledgements

Authors gratefully acknowledge the funding agency Agence Nationale de la Recherche (ANR), which supports the work through the PolyCeraMem project (Projet ANR-13-BS08-009), the CEFIPRA agency (project N°5108-1) and the région Nord-Pas-De-Calais. The authors thank Eddy Petit for helping us in

the interpretation of NMR spectra in solution as well as Paolo Colombo for providing us PMMA sphere of 25  $\mu\text{m}$  diameter. We thank also Michel Lahaye for the analysis by Castaing microprobe.

**Keywords:** Precursor chemistry • processability • polyorganosilazanes • precursor pyrolysis • SiBCN

- [1] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Soraru, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 1806-1837.
- [2] P. Colombo, *Polymer derived ceramics from nano-structure to applications*, DESTech Publications, Lancaster, PA, **2018**.
- [3] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, E. Ionescu, *Nanomaterials* **2015**, *5*, 468.
- [4] A. Viard, P. Miele, S. Bernard, *J. Ceram. Soc. Jp.*, **2016**, *124*, 967-990.
- [5] E. M. Susca, P. A. Beaucage, M. A. Hanson, U. Werner-Zwanziger, J. W. Zwanziger, L. A. Estroff, U. Wiesner, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2131-2137.
- [6] Z. C. Eckel, C. Zhou, J. H. Martin, A. J. Jacobsen, W. B. Carter, T. A. Schaefer, *Science* **2016**, *351*, 58-62.
- [7] T. Konegger, C.-C. Tsai, H. Peterlik, S. E. Creager, R. K. Bordia, *Micro. Meso. Mater.* **2016**, *232*, 196-204.
- [8] E. Zanchetta, M. Cattalini, G. Franchin, M. Schwenenwein, J. Homa, G. Brusatin, P. Colombo, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 370-376.
- [9] J. Kaspar, C. Terzioglu, E. Ionescu, M. Graczyk-Zajac, S. Hapla, H.-J. Kleebe, R. Riedel, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, *24*, 4097-4104.
- [10] M. Zaher, J. Hermannsdörfer, W. P. Kretschmer, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Cat. Chem.* **2014**, *6*, 91-95.
- [11] G. Fritz, B. Raabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1956**, *286*, 149-167.
- [12] F. Ainger, J. Herbert, *Special Ceramics*, **1960**, 168-182.
- [13] P. Chantrel, P. Popper, *Special Ceramics*, **1965**, 67.
- [14] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chem. Lett.*, **1975**, *4*, 931-934.
- [15] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura, *Nature*, **1976**, *261*, 683-685.
- [16] K. Okamura, *Composites*, **1987**, *18*, 107-120.
- [17] (a) O. Flores, R. K. Bordia, D. Nessler, W. Krenkel, G. Motz, *Adv. Eng. Mater.*, **2014**, *16*, 621-636; (b) O. Flores, R. K. Bordia, S. Bernard, T. Uhlmann, G. Motz, W. Krenkel *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 107001-107011
- [18] M. C. Bechelany, V. Proust, C. Gervais, R. Ghisleni, S. Bernard, P. Miele, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6548-6553.
- [19] M. C. Bechelany, V. Proust, A. Lale, P. Miele, S. Malo, C. Gervais, S. Bernard, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 832-845.
- [20] S. Bomer, P. Miele, *Mater. Today*, **2014**, *17*, 443-450.
- [21] S. M. Sachau, M. Zaher, A. Lale, M. P. Friedrich, C. E. Denner, U. B. Demirci, S. Bernard, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 15508-15512.
- [22] S. Bernard, C. Salameh, P. Miele, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 861-873.
- [23] A. Lale, A. Wasan, R. Kumar, P. Miele, U. B. Demirci, S. Bernard, *Inter. J. Hydro. Energy* **2016**, *41*, 15477-15488
- [24] V. Proust, M. C. Bechelany, R. Ghisleni, M. F. Beaufort, P. Miele, S. Bernard, *J. Eur. Cer. Soc.* **2016**, *36*, 3671-3679.
- [25] P. Grell, *Adv. Engineer. Mater.*, **2000**, *2*, 339-348.
- [26] M. Günthner, T. Kraus, A. Dierdorf, D. Decker, W. Krenkel, G. Motz, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2009**, *29*, 2061-2068.
- [27] H. Yang, P. Deschatelets, S. T. Brittain, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 54-58.
- [28] F. Sandra, A. Ballesterio, M. N. Tsampas, P. Vernoux, C. Balan, Y. Iwamoto, U. B. Demirci, P. Miele, S. Bernard, *J. Membrane Sci.*, **2016**, *501*, 79-92.
- [29] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, *Mater. Sci. Engineer.*, **2000**, *26*, 97-199.
- [30] O. Majoulet, C. Salameh, M.E. Schuster, U.B. Demirci, Y. Sugahara, S. Bernard, P. Miele, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 3957-3970.
- [31] C. Salameh, A. Bruma, S. Malo, U.B. Demirci, P. Miele, S. Bernard, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 58943-58951.
- [32] L. Meng, X. Zhang, Y. Tang, K. Su, J. Kong, *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 7910-7925.
- [33] M. Zaher, C. D. Keenan, J. Hermannsdörfer, R. Roessler, G. Motz, J. Senker, R. Kempe, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3952-3963.
- [34] R. Riedel, A. Kienle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature*, **1996**, *382*, 796-798.
- [35] (a) F. Aldinger, M. Weinmann, J. Bill, *Pure Appl. Chem.*, **1998**, *70*, 439-448; (b) M. Weinmann, R. Häug, J. Bill, F. Aldinger, J. Schuhmacher, K. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 345-353.
- [36] T. Wideman, E. Cortez, E.E. Remsen, G.A. Zark, P.J. Carol, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2218-2230.
- [37] D. Srivastava, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 655-659.
- [38] H. P. Baldus, M. Jansen, D. Sporn, *Science*, **1999**, *285*, 699-703.
- [39] M. Weinmann, J. Schuhmacher, H. Kummer, S. Prinz, J. Peng, H. J. Seifert, M. Christ, K. Müller, J. Bill, F. Aldinger, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 623-632.
- [40] (a) S. Bernard, M. Weinmann, D. Cornu, P. Miele, F. Aldinger *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 251-256; (b) S. Bernard, M. Weinmann, P. Gerstel, P. Miele, F. Aldinger, *J. Mater. Chem.* **2005**, *5*, 289-299.
- [41] (a) L. Gottardo, S. Bernard, C. Gervais, K. Inzenhofer, G. Motz, M. Weinmann, C. Balan, P. Miele, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7739-7750; (b) L. Gottardo, S. Bernard, C. Gervais, M. Weinmann, P. Miele, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17923-17933; (c) T. Ouyang, L. Gottardo, S. Bernard, R. Chiriac, C. Balan, P. Miele, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, *128*, 248-257.
- [42] S. Sarkar, Z. Gan, L. An, L. Zhai, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 24993-25000.
- [43] J. Kong, M. Wang, J. Zou, L. An, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 6733-6744.
- [44] A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2000**, *20*, 2655-2659.
- [45] A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2001**, *21*, 2171-2177.
- [46] (a) J. Lücke, J. Hacker, D. Sultor, G. Ziegler, *Appl. Organomet. Chem.*, **1997**, *11*, 181-194; (b) M. S. Bazarjani, H.-J. Kleebe, M. M. Müller, C. Fasel, M. B. Yazdi, A. Gurlo, R. Riedel, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 4112-4123.
- [47] P. Gerstel, A. Müller, J. Bill, F. Aldinger, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4980-4986.
- [48] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds* Springer Berlin Heidelberg, **2009**.
- [49] O. Majoulet, J. G. Alauzin, L. Gottardo, C. Gervais, M. E. Schuster, S. Bernard, P. Miele, *Micro. Meso. Mater.*, **2011**, *140*, 40-50.
- [50] (a) C. Gervais, F. Babonneau, L. Ruwisch, R. Hauser, R. Riedel, *Can. J. Chem.*, **2003**, *81*, 1-11; (b) J. Seitz, J. Bill, N. Egger, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1996**, *16*, 885-891.
- [51] F. Berger, A. Müller, F. Aldinger, K. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 355-363.
- [52] G. Schumacher, F. Berger, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, K. Müller, *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*, 809-819.
- [53] V. Lacassagne, P. Florian, V. Montouillout, C. Gervais, F. Babonneau, D. Massiot, *Magn. Reson. Chem.*, **1998**, *36*, 956-969.
- [54] J. Li, S. Bernard, V. Sailes, C. Gervais, P. Miele, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 2010-2019.
- [55] H. Nöth, B. Wrackmeyer, In *NMR Basic Principles and Progress*, vol. 14, P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (eds), Springer-Verlag, Berlin, **1978**.
- [56] R. Jones, J. K. Myers, *J. Organometal. Chem.* **1972**, *34*, C9-C11.
- [57] M. Weinmann, T. W. Kamphove, P. Fischer, F. Aldinger, *Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 115-127.
- [58] J. Schuhmacher, *Ph. D. Thesis*, Univ. Stuttgart **2000**.
- [59] G. Jeschke, W. Hoffbauer, M. Jansen *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **1998**, *12*, 1-7.

- [50] N. S. C. K. Yive, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *New J. Chem.*, **1991**, *15*, 85-92.
- [51] H. Jancke, G. Engelhardt, M. Maegi, E. Lipmaa, *Z. Chem.* **1973**, *13*, 435-436.
- [52] (a) X. B. Yan, L. Gottardo, S. Bernard, P. Dibandjo, A. Brioude, H. Moutaabbid, P. Miele, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6325-6334; (b) F. Sandra, O. Majoulet, M. Depardieu, Z. Mouline, A. Viard, G. Vignoles, Y. Iwamoto, P. Miele, R. Backov, S. Bernard, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 8346-8357; (c) S. Bernard, O. Majoulet, F. Sandra, A. Malchere, P. Miele, *Adv. Engineer. Mater.* **2013**, *15*, 134-140.
- [53] R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder, R. J. Brook, *Nature*, **1992**, *355*, 714-717.
- [54] C. Konetschny, D. Galusek, S. Reschke, C. Fasel, R. Riedel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1999**, *19*, 2789-2796.
- [55] R. Haug, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1999**, *19*, 1-6.
- [56] C. Vakifahmetoglu, I. Menapace, A. Hirsch, L. Biasetto, R. Häuser, R. Riedel, P. Colombo, *Ceram. Int.*, **2009**, *35*, 3281-3290.
- [57] (a) N. S. Choong Kwel Yive, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 141-146; (b) O. Flores, T. Schmalz, W. Krenkel, L. Heymann, G. Motz, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 15406-15415.
- [58] W. R. Schmidt, P. S. Marchetti, L. V. Interrante, W. J. Hurley Jr., R. H. Lewis, R. H. Doremus, G. E. Maciel, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 937-947.
- [59] N. S. Choong Kwel Yive, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1263-1271.
- [70] Y.-L. Li, E. Koko, R. Riedel, C. Fasel, C. Gervais, F. Babonneau, *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*, 820-832.
- [71] Y. H. Sehleier, A. Verhoeven, M. Jansen, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 3656-3658.
- [72] G. Scranu, F. Babonneau, J. Mackenzie, *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 3886-3893.
- [73] J. Seitz, J. Bill, N. Egger, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1996**, *16*, 865-891.
- [74] C. Gervais, J. Maquet, F. Babonneau, C. Duriez, E. Framery, M. Vautier, P. Florian, D. Massiot, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 1700-1707.

Accepted Manuscript

### 3-2) Modification des propriétés de surface de textiles par croissance de ZnO nanométriques

#### a) Contexte et objectifs des travaux de thèse

Ce paragraphe 3-2) permettra de préciser les travaux prolifiques de Munir Ashraf (thèse : oct 2009 à juin 2012) que j'ai encadré en collaboration avec le GEMTEX (ENSAIT-Roubaix). Ce thème, que je développe à ce jour, à savoir « *la nanostructuration de surface par chimie douce* », m'a permis d'initier d'autres projets similaires sur des substrats métalliques, en se plaçant aux plus basses températures pour provoquer la précipitation de poudres séculaires et anhydres. Il s'agit ici d'explorer des précurseurs suffisamment réactifs pour autoriser un mécanisme de germination/croissance à des températures inférieures à 100°C, sous leur forme acétate et/ou nitrate de zinc.

Thèse soutenue le : <b>20 déc. 2012</b>		Titre : « <i>Modification des propriétés de surface de textiles par croissance contrôlée d'oxydes nanométriques</i> »
Encadrement personnel pendant la thèse		60%
Financement		codirection UVHC LMCPA/ ENSAIT Gemtex Roubaix – Bourse Pakistan
	Production scientifique commune:	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• M. Ashraf, <b>P. Champagne</b>, A. Perwuelz, C. Campagne, and A. Leriche, “Photocatalytic solution discoloration and self-cleaning by polyester fabric functionalized with ZnO nanorods,” J. Ind. Text., vol. 44, no. 6, <b>2015</b>.</li> <li>• M. Ashraf, F. Dumont, C. Campagne, <b>P. Champagne</b>, A. Perwuelz, A. Leriche, N.E. Chihib., “Development of antibacterial polyester fabric by growth of ZnO nanorods,” J. Eng. Fiber. Fabr., vol. 9, no. 1, <b>2014</b>.</li> <li>• M. Ashraf, <b>P. Champagne</b>, C. Campagne, A. Perwuelz, F. Dumont, and A. Leriche, “Study the multi self-cleaning characteristics of ZnO nanorods functionalized polyester fabric,” J. Ind. Text., vol. 45, no. 6, <b>2014</b>.</li> <li>• M. Ashraf, C. Campagne, A. Perwuelz, <b>P. Champagne</b>, A. Leriche, and C. Courtois, “Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing Zinc Oxide nanorods,” J. Colloid Interface Sci., vol. 394, no. 1, <b>2013</b>.</li> </ul>	
	Conférences majeures :	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ « Elaboration de dépôts nanocristallins d'oxyde de zinc à la surface des textiles », M. Ashraf, <b>P. Champagne</b>, C. Campagne, A. Perwuelz &amp; A. Leriche, <i>Matériaux 2010</i> Nantes (France), 18-22 oct. <b>2010</b></li> <li>▪ « Development of multi self cleaning textiles by growing ZnO nano rods », <u>M. Ashraf</u>, A. Perwuelz, C. Campagne, <b>P. Champagne</b>, A. Leriche, <i>Congrès du centenaire – ACIT – La chimie verte, le textile sans pétrole ?</i> - Roubaix, 14 oct. <b>2011</b></li> <li>▪ « Development of lotus effect on PET fabric by growing ZnO nano rod », M. Ashraf, <b>P. Champagne</b>, C. Campagne &amp; A. Perwuelz &amp; A. Leriche, <i>XIIIème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés</i>, Lille, 29 nov.- 01 dec. <b>2011</b></li> <li>▪ « Fonctionnalisation de la surface de textiles en polyéthylène terephthalate par croissance de nanostructures d'oxydes de zinc », <b>P. Champagne</b>, M.Ashraf, C.Campagne, A.Perwuelz, G.Moreau, A.Leriche, <i>Journées annuelles du GFC 2012</i>, Mittelwihr, 3-5 avril <b>2012</b></li> <li>▪ « Elaboration de dépôts nanocristallins d'oxyde de zinc à la surface des textiles pour applications à la fois photocatalytiques, auto-nettoyantes et anti-bactériennes », <b>P. Champagne</b>, M.Ashraf, C.Campagne, A.Perwuelz, G.Moreau, A.Leriche, <i>PMF 2013</i>, Belfort, 22-24 mai <b>2013</b></li> <li>▪ « Growth of ZnO nanorods on several modified textiles to develop lotus effect », <u>M.Ashraf</u>, <b>P. Champagne</b>, C.Campagne, A. Perwuelz, C.Courtois, A.Leriche, <i>Annual Meeting of the Belgian Ceramic Society</i> – Mons (Belgique), 7th February <b>2011</b></li> <li>▪ « Development of multifunctional PET fabric by growing ZnO nano rods », <u>M. Ashraf</u>, C. Campagne, A. Perwuelz, <b>P. Champagne</b>, A. Leriche, C. Courtois, <i>12th AUTEX World Textile Conference, Zadar (Croatie)</i> 13-15 juin <b>2012</b></li> </ul>	

## Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes

Dans un contexte où l'industrie textile cherche à développer de nouveaux procédés et produits innovants, les recherches concernent l'introduction de nouvelles fonctionnalités aux textiles techniques (développement de géotextiles, tissus ignifuges, textiles à barrière électromagnétique, etc.). En l'occurrence, l'accès à des tissus extrêmement hydrophobes est rendu possible grâce aux avancées des recherches en synthèse chimique de matériaux. La volonté de modifier des surfaces textiles (polymères) à l'aide de céramiques pour développer de fortes propriétés auto-nettoyantes est à l'origine de ce travail de thèse. La surface des feuilles de Lotus (**figure 20**) constitue le modèle de référence en termes de propriétés autonettoyantes : c'est cette nanostructuration cellulaires que nous nous efforcerons d'imiter, à l'aide de voies chimiques en solution, à la surface de chaque fibre du textile tissé étudié.



**Figure 20-** Surface de la microstructure d'une feuille de Lotus (*Nelumbo nucifera*) à trois échelles différentes.

Les types d'auto-nettoyage, perfectionnés le plus souvent indépendamment, sont physique, chimique ou biologique :

### L'auto-nettoyage physique :

Il se réfère à l'*Effet Lotus* [1]. Quand une goutte de pluie tombe sur les feuilles de lotus, dotées d'aiguilles nanométriques hiérarchisées perpendiculairement à leur surface, elle roule et glisse aisément sur ce tapis de Fakir réputé très hydrophobe. Pendant ce laminage, les gouttelettes de pluie entraînent toutes particules (saleté, poussières) et les rendent propres. Des travaux de recherche vise à créer artificiellement la topologie de ces surfaces naturelles modèles, sur divers supports tels que le verre, les toiles résistantes aux taches et de nombreux appareils électroniques. Pour développer la nano-rugosité et la modifier éventuellement avec certains produits chimiques hydrophobes, la méthode du sol-gel est une voie de choix. Le dépôt de nanoparticules ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ ) est le plus répandu pour développer un auto-nettoyage physique sur le verre [2,3], les textiles [4, 5] voire l'acier inoxydable [6]. La voie que nous avons souhaité développer pour imiter la nanorugosité de la feuille de Lotus est de mettre en œuvre à la surface d'un textile une croissance de nanoaiguilles de ZnO. Cette approche, déjà amorcée sur des tissus hydrophiles [7,8] se doit d'être améliorée et applicable à des tissus plus lipophiles tels que les polyesters tels que le PET.

### L'auto-nettoyage chimique :

Il s'agit de la dégradation des espèces organiques par des photocatalyseurs tels que  $\text{TiO}_2$  ou ZnO. Typiquement, une surface de verre fonctionnalisée par  $\text{TiO}_2$  permet de dégrader des taches de colorants sous l'effet de la lumière UV [9]. Dans le cas des textiles, en particulier le coton, le  $\text{TiO}_2$  permet un auto-

nettoyage chimique efficace pour dégrader des taches (vin rouge, café, etc.) avec lesquelles il vient en contact [10-12].

L'auto-nettoyage biologique :

C'est l'activité antibactérienne grâce à laquelle les surfaces tuent les bactéries et empêchent leur croissance en biofilm. Dans le textile, la prévention des bactéries est très recherchée car elles produisent de mauvaises odeurs et sont responsables de maladies. Les produits chimiques organiques utilisés sont des composés d'ammonium quaternaire, N-hexyle, méthylpolyéthylèneimine et différents dérivés du chitosane. Les surfaces fonctionnalisées agissent comme des surfaces biocide qui tuent les bactéries lorsqu'elles se fixent sur la surface [13]. Au cours des dernières années, les textiles de type coton ont été traités avec des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  [14,15] et  $\text{ZnO}$  [16, 17] pour leur activité antibactérienne.

Si la piste des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  semble être un bon choix pour fonctionnaliser un tissu de coton [18], peu de travaux existait pour intégrer efficacement l'auto-nettoyage biologique et chimique à partir d'une nanostructure physiquement autonettoyante. En comparaison avec le  $\text{TiO}_2$ , le  $\text{ZnO}$  possède aussi de très bonnes propriétés antibactériennes reconnues et non toxique pour l'homme. De plus, il offre potentiellement de plus grandes possibilités topologiques de surface, telles que les nano-aiguilles recherchées pour mimer l'effet lotus. Dans le domaine du textile, l'applicabilité du  $\text{ZnO}$  en tant que matériau multifonctionnel doit encore être étudiée.

En conséquence, *l'objectif des travaux de thèse* de M. Ashraf a été de développer un textile multifonctionnel qui possède un effet lotus ainsi qu'une aptitude à dégrader des salissures organiques tout en prévenant la croissance des bactéries. Ce projet collaboratif a été réalisé au Laboratoire de GENIE de Matériaux TExtiles (GEMTEX) de Roubaix et principalement au LMCPA de Maubeuge. Grâce aux compétences développées au LMCPA sur la synthèse de poudres céramiques en voies liquide, nous avons mis au point un procédé de nanostructuration adapté (enduction de germes sur les tissus et croissance en nanoaiguilles de  $\text{ZnO}$ ) pour traiter divers textiles. Sur la base de quelques travaux initiateurs sur la voie hydrothermale [19,20], nous savions qu'il était possible de former des nanoaiguilles de  $\text{ZnO}$  sur un film polymère ou des fibres de coton, mais dans le domaine des textiles, cette voie restait tout à fait nouvelle.

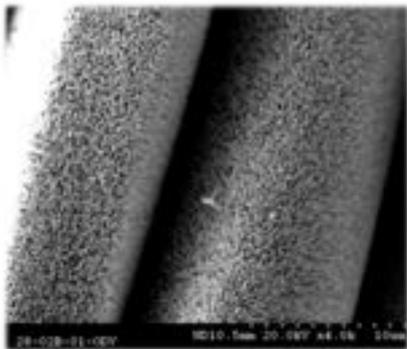
Au cours de cette thèse, la **méthode hydrothermale** devait permettre de fabriquer à la surface de polyestersensemencés une population de cristallites  $\text{ZnO}$  hiérarchisée en tapis pour bénéficier de l'effet Lotus et d'un pouvoir photo-dégradant. La **technique sol-gel** (via polyalkylsiloxanes) permet de déposer un film nanométrique sur les nanostructures formées, pour exalter la propriété hydrophobe générale. De nombreuses caractérisations physico-chimiques ont été menées sur les textiles traités, dont des caractérisations photocatalytiques, pour optimiser et étudier les performances auto-nettoyantes réunies via notre procédé ((super)hydrophobicité, dégradation de colorants, activité bactéricide).

**b) Principaux résultats**

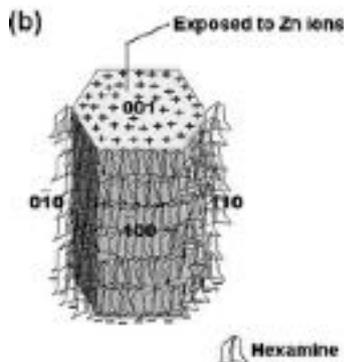
De ces travaux ressortent différents points forts en termes de résultats qui ont permis la co-écriture de quatre articles internationaux [TH08]; [TH09]; [TH10]; [TH11] joints dans le supplément au paragraphe 3-2.

**-Vers un protocole de nanostructuration de textiles polyesters :**

Détaillé dans l'article [TH08], le protocole d'élaboration repose sur un ensemble de traitements successifs d'un tissu en polyéthylène téréphtalate (PET). Le traitement préalable des textiles PET sous plasma d'air à pression atmosphérique permet de modifier leur mouillabilité (angles de contact mesurés passant ainsi de 88° à 33°) en générant des fonctions hydroxyles. La surface du textile est ainsi devenue compatible avec des précurseurs amorphes obtenus par pré-hydrolyse d'acétate de zinc que nous avons préparé à part. Après trempages préalables successifs dans cette suspension de précurseurs, le textile constitue un support propice à la germination-croissance dès qu'il est placé sous conditions hydrothermales très douces (autour de 100°C, réacteurs fermés, en Téflon) en présence de nitrate de zinc et d'Hexaméthylentetramine (HMTA).



Le résultat final (photo MEB ci-contre), optimisé par l'ensemencement initial du textile et la variation des concentrations relatives en réactifs, est spectaculaire : chaque fibre de PET se retrouve parfaitement recouverte de nanoaiguilles de ZnO organisées perpendiculairement à leur surface. La taille de ces nano-cristaux (>100nm) dépend du temps de séjour dans le bain hydrothermal et des concentrations initiales en nitrate de zinc.



*Rôle de l'hexamine dans cette orientation préférentielle :* Le HMTA, basique et complexant, est une source indirecte d'OH<sup>-</sup> dans l'eau et de NH<sub>3</sub> qui complexe Zn<sup>2+</sup> en Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> avant de précipiter en germe oxyde ZnO. Le rôle du HMTA a été mis en évidence par A. Sugunan au sujet de la croissance épitaxiale du ZnO [21]. La croissance se ferait par une des extrémités du plan polaire basal (001) partiellement chargée de la structure Wurtzite. Dans le bain chimique complexant, l'hexamine, non polaire, se fixerait aux facettes non polaires, exposant ainsi uniquement le plan (001) de croissance épitaxiale. Ainsi, une croissance préférentielle le long de la direction [001] est rendue possible. Dans notre cas, les précurseurs de zinc initialement déposés à la surface des fibres textiles sont très proches les uns des autres, et leur germination-croissance est simultanée : la hiérarchisation verticale est naturellement contrainte, à l'image d'une forêt d'arbres très proches les uns des autres.

- *Un « effet lotus » apporté aux textiles :*

Les mesures d'angles de contact montrent que les textiles nanostructurés et traités à l'aide du précurseur octadecyltriméthoxysilane (ODS) sont plus ou moins hydrophobes selon la méthode et le temps de dépôt utilisés (Chemical Vapor Deposition ou Dip-Coating).

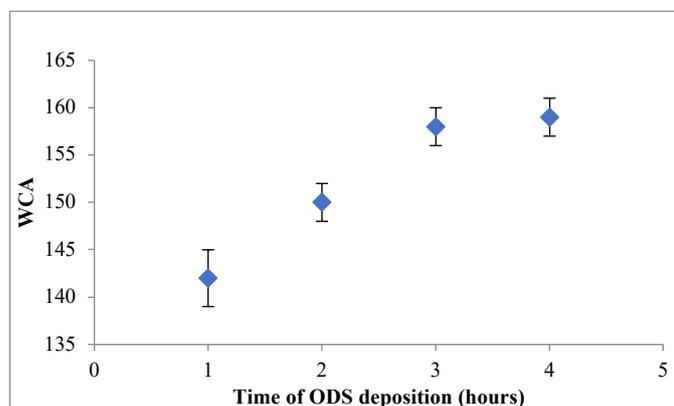


Figure 21- Chemical Vapor Déposition : Effet du temps de traitement par l'ODS sur l'angle de contact (WCA)

La **figure 21** montre l'évolution de l'angle de goutte (de l'eau distillée) mesuré en fonction du temps de séjour dans l'enceinte de dépôt de l'alcoolate de silicium ODS. Idéalement, 3h suffisent pour atteindre la plus haute performance en termes d'hydrophobicité. L'effet lotus est largement atteint grâce à la hiérarchie des nano-aiguilles de ZnO couplée à cette « lipophilisation » : ***nous avons obtenus des valeurs maximales de 158° (140° pour le Lotus)***. Les angles de glissement associés (angle d'inclinaison de surface à partir duquel la goutte déposée se met à glisser) sont proches de 1°. Il s'agit dans ce cas d'un excellent auto-nettoyage physique.

- *Un effet photocatalytique apporté aux textiles :*

Un suivi spectroscopique a permis de tracer des courbes d'évolutions cinétiques de la photodégradation de colorants au contact de tissus fonctionnalisés PET/ZnO. Les résultats que nous avons en grande partie publiés [TH09] comparent les capacités photocatalytiques obtenues lorsque les tissus actifs sont placés en milieu aqueux ou dans l'air. L'auto-nettoyage chimique de nos tissus traités a été démontré par des essais de dégradation de divers colorants organiques, azoïques ou non, réputés quasi-permanent et tenace dans le domaine du textile. La décoloration de diverses solutions concentrées immergeant le textile nanoZnO/PET, sous émission continue d'Ultra-Violet (300nm-400nm), a été suivie par spectroscopie en transmittance. Selon les colorants choisis, la vitesse de dégradation en milieu aqueux est relativement lente, complète au bout de 6 à 12h selon les colorants (cinétique classique quasiment d'ordre 1). Lorsqu'un colorant est imprégné puis séché sur le textile nanoZnO/PET, la photodégradation

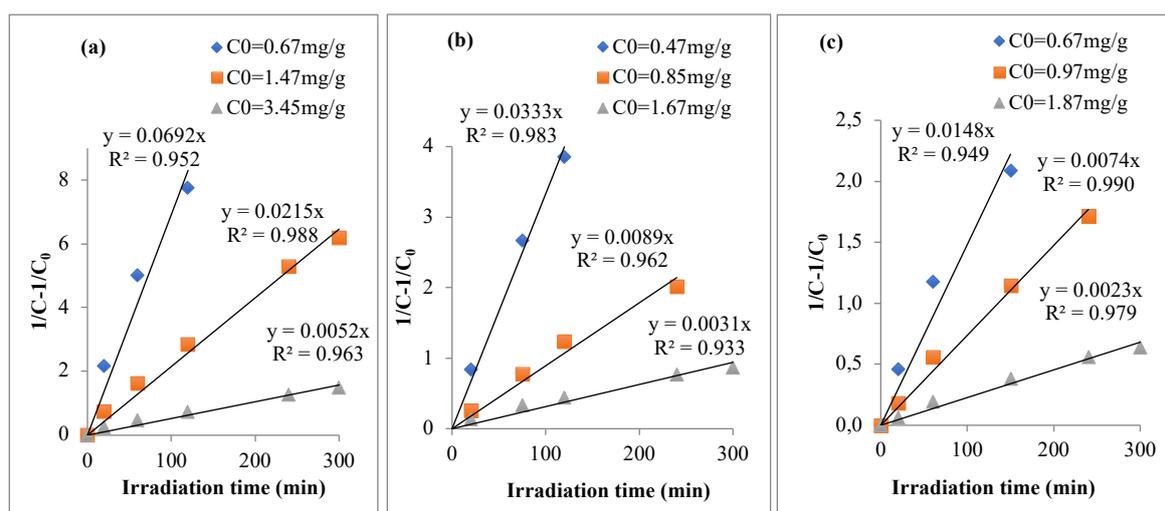
## Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes

du colorant sous UV est nettement plus rapide qu'en solution (100% de dégradation en à peine 2h pour le colorant Acid Blue-9 par exemple).

Dans ce cas particulier de textiles nanoZnO/PET imprégnés d'un colorant C, séché, puis placé sous lampe UV, nous avons pu mettre en évidence une vitesse apparente de dégradation du colorant C systématiquement d'ordre 2 (avec  $R = -\frac{d(C)}{dt} \approx k_{ap}^B(C)^2$ ). Ainsi, l'expression linéaire suivante a permis de vérifier que tous les textiles nanoZnO/PET sec photo-dégradent les salissures de façon biomoléculaire (plus rapidement qu'en solution diluée), avec détermination possible des constantes de vitesse ( $k_{ap}$ ) :

$$\frac{1}{(C)} - \frac{1}{(C)_0} = k_{ap}^B t$$

A titre d'exemple, La **figure 22** présente les évolutions linéaires du terme  $\frac{1}{(C)} - \frac{1}{(C)_0}$  en fonction du temps d'irradiation UV pour divers textiles nanoZnO/PET (colorés et séchés) selon trois différents types de colorants et diverses concentrations massiques initiales  $C_0$  (masse de colorant C imprégnés par rapport à la masse de l'échantillon textile).



**Figure 22** – Évolutions linéaires obtenues, typiques d'une vitesse de dégradation d'ordre 2, permettant d'estimer les constantes de vitesse apparentes  $k_{ap}$  de différents ( $y = k_{ap} \cdot x$ ): (a) Acid blue 9 (b) Reactive orange 13 (c) Reactive violet 5.

Il s'agit dans ce cas d'un très bon auto-nettoyage chimique qui reste toutefois sélectif en termes d'efficacité, selon l'organique à dégrader.

### - Un effet antibactérien apporté aux textiles :

L'auto-nettoyage biologique (activité antibactérienne) a été vérifié à partir d'essais qualitatifs et quantitatifs avec l'aide de biologistes (LMCPA et laboratoire ProBioGem (UPRES EA 1026, Polytech Lille, Villeneuve d'Ascq). L'article publié [TH10] rassemble les principaux résultats : Le traitement des textiles PET a permis d'apporter une propriété antibactérienne plus élevée pour S. Aureus (mortelle pour

## **Partie 2** : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes

l'Homme) que pour E. Coli (problèmes intestinaux pour l'Homme) Après 24h d'incubation, la mortalité du staphylocoque doré est de 99% contre 53% dans le cas de l'Escherichia Coli. Cet effet est favorisé par une pré-activation sous UV du textile fonctionnalisé.

### ***En conclusion sur ces travaux de thèse :***

Ces travaux visait à former des nanoaiguilles de ZnO sur des tissus de poly(éthylène téréphtalate) pour imiter la topologie d'une feuille de Lotus, réputée superhydrophobe. Ce type de revêtement a été obtenu par des voies chimiques douces et perdurent dans le temps, avec un triple effet apporté sur le textile : Lotus, Bactéricide et photocatalytique.

Un quatrième article co-écrit [TH11] rassemble d'ailleurs ces performances associées et leur durabilité après des cycles de lavage et d'utilisation répétée en termes d'auto-nettoyage.

Un verrou scientifique, l'adhérence de nanocéramiques sur un textile, a été levé : nous avons montré la nécessité de réaliser un pré-traitement plasma sur le polyester pour augmenter son affinité chimique avec les précurseurs de zinc préhydrolysés à déposer et atteindre un taux de recouvrement optimal sur le textile. La germination-croissance peut être conduite sous des conditions solvothérmiques très douces ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ) par l'utilisation de précurseurs d'acétate de zinc préhydratés placés dans un bain aqueux ( $\text{pH} > 7$ ) riche en nitrate de zinc.

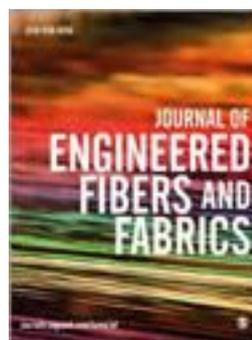
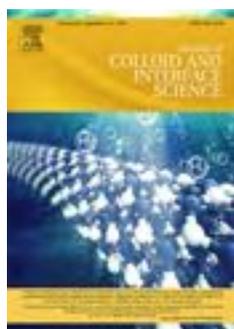
Les propriétés exceptionnelles de ce revêtement de ZnO nanostructuré obtenu m'ont motivé pour écrire d'autres projets de recherche, étendus à divers substrats, que je citerai dans la **Partie 3** suivante (*Bilan et perspectives de recherche*). Les articles publiés sur ces travaux de recherche, évoqués dans ce paragraphe sont consultables dans le supplément qui fait suite.

## Supplément au paragraphe 3-2

### Articles co-écrits et publiés

Sur le thème :

**Élaboration de revêtements autonettoyants à base d'oxyde de Zinc sur les textiles**



*Journal of Colloid and  
Interface Science*  
Impact Factor: 6,36

*Journal of Industrial  
Textiles*  
Impact Factor: 1,88

*Journal of Engineered  
Fibers and Fabrics*  
Impact Factor: 0,47

**[TH08]** “Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing Zinc Oxide nanorods”

M. Ashraf, C. Campagne, A. Perwuelz, P. Champagne, A. Leriche, and C. Courtois

*J. Colloid Interface Sci.*, vol. 394, no. 1, **2013**.....111

**[TH09]** “Photocatalytic solution discoloration and self-cleaning by polyester fabric functionalized with ZnO nanorods”

M. Ashraf, P. Champagne, A. Perwuelz, C. Campagne, and A. Leriche

*J. Ind. Text.*, vol. 44, no. 6, **2015**..... 120

**[TH10]** “Development of antibacterial polyester fabric by growth of ZnO nanorods”

M. Ashraf, F. Dumont, C. Campagne, P. Champagne, A. Perwuelz, A. Leriche, N.E. Chihib

*J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 9, no. 1, **2014**..... 135

**[TH11]** “Study the multi self-cleaning characteristics of ZnO nanorods functionalized polyester fabric”

M. Ashraf, P. Champagne, C. Campagne, A. Perwuelz, F. Dumont, and A. Leriche

*J. Ind. Text.*, vol. 45, no. 6, **2014**.....142

[TH08]

Journal of Colloid and Interface Science 394 (2013) 545–553



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis



## Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing Zinc Oxide nanorods

Munir Ashraf<sup>a,b,c,1,2</sup>, Christine Campagne<sup>a,b,1,2</sup>, Anne Perwuelz<sup>a,b,\*</sup>, Philippe Champagne<sup>b,c,3</sup>, Anne Leriche<sup>b,c,3</sup>, Christian Courtois<sup>b,c,3</sup>

<sup>a</sup> ENSAIT, GEMTEX, UPRES EA 2461, F-59100 Roubaix, France

<sup>b</sup> Univ Lille Nord de France, Lille F-5900, France

<sup>c</sup> Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés, EA 2443, PECMA, Z.I. Champ de l'Abbesse, 59600 Maubeuge, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 20 August 2012

Accepted 12 November 2012

Available online 29 November 2012

#### Keywords:

Superhydrophilicity

Superhydrophobicity

Water sliding angle

Nanorods

Capillary diffusion coefficient

Textile

### ABSTRACT

ZnO nanorods were grown on microfibers of Polyethylene terephthalate (PET) fabric by seeding method to develop hierarchical roughness structure. XRD and XPS analysis show the presence of crystalline ZnO and chemical Zn species at the fiber surface at each stage of the process. Five series of samples with different seed concentrations have been realized, and their surface morphology and topography were characterized by AFM and SEM. Increasing seed concentrations lead to samples with superhydrophilic properties. Not only the water contact angle at fabric surface tends to zero but also the water capillary diffusion inside fabric is faster. Nanostructuration affects the structure inside the fabric, and further experiments with decane liquid have been made to get a better understanding of this effect. To study the superhydrophobicity, nanorods treated samples were modified with octadecyltrimethoxysilane (ODS) by two methods; solution deposition and vapor deposition. The superhydrophobicity was characterized by measuring the water contact angle and water sliding angle with 5  $\mu$ l water droplet. The samples modified with ODS by vapor deposition showed higher water contact angles and low water sliding angle than the ones modified with solution method. The lotus effect has been well correlated with the surface morphology of the nanorods structured fibers. The application of the Cassie–Baxter equation is discussed.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

With the advent of synthesizing and modifying the materials at micro and nanoscale, a lot of work has been done to modify surfaces at nanoscale to obtain desired wettability. All these efforts have been inspired by superhydrophilic or superhydrophobic natural surfaces which contain micro and nanoroughness. This roughness not only makes the natural surfaces superhydrophilic ( $\theta < 10^\circ$ ) but also absorb lot of water through capillarity. For instance, Peat moss has sponge like surface structure, which makes it superhydrophilic and helps it absorb water about 20 times of its own dry weight [1]. The reverse of superhydrophilicity is superhydrophobicity, which is also greatly influenced by the surface roughness.

One of the most common examples of natural superhydrophobic surface is lotus leaf. The lotus leaf has micro-roughness covered with nanoscale hydrophobic wax crystal, and this forms a hierarchical structure [2]. Due to this structure, the lotus leaf has very high water contact (WCA)  $160^\circ$  and very low water sliding angle (SA)  $< 5^\circ$  [3].

During the last two decades, mimicking the nature has become focal point for research. Various attempts have been made to develop hierarchical structures either for superhydrophilicity or superhydrophobicity. For example, hierarchical structure was developed by plasma etching and subsequently anodization process on aluminum sheet for superhydrophilicity [4]. Superhydrophilic surfaces for antifogging and antifouling were prepared by electrodeposition of tin oxide on glass and polyester film [5] and deposition of silica nanoparticles on silicon wafer and glass [6]. Similarly, superhydrophobicity has been developed to mimic lotus leaf on different surfaces like glass [7], silicon wafer [8], and textiles (cotton) [9–12] with different techniques like sol–gel process to prepare nanoparticles of SiO<sub>2</sub> [13–15], hydrothermal process to grow nanorods of ZnO [16,17].

While mimicking the lotus leaf, the researchers focused on only on one aspect of lotus effect, that is, to generate nanoroughness to

\* Corresponding author. Address: 2 allée Louise et Victor Champier, BP 30329, 59056 Roubaix Cedex 1, France. Fax: +33 320248406.

E-mail addresses: munir.ashraf01@gmail.com (M. Ashraf), Christine.campagne@ensait.fr (C. Campagne), anne.perwuelz@ensait.fr (A. Perwuelz), philippe.champagne@univ-valenciennes.fr (P. Champagne), Anne.leriche@univ-valenciennes.fr (A. Leriche), christian.courtois@univ-valenciennes.fr (C. Courtois).

<sup>1</sup> Postal Address: 2 allée Louise et Victor Champier, BP 30329, 59056 Roubaix Cedex 1, France.

<sup>2</sup> Fax: +33 320248406.

<sup>3</sup> Fax: +33 327531667.

get high water contact angle, but on water sliding angle, a little work has been done. The low water sliding angle leads to self cleaning, because water droplet rolls over the surface very easily [18]. The water sliding angle depends on water contact angle and the roughness [19]. Different technique has been used to reduce the water sliding angle by manipulating the surface roughness. For example, water sliding angle of 4° was obtained by using fluoroalkylsilane (FAS) and polydimethylsilicone (PDMS) coating on glass surface [20], in two different studies with sol gel on glass, it was 2° and 9° [21,22], while that of obtained on carbon fabric with carbon nanotubes is 6° [23]. On textile surfaces, the water sliding angles obtained with silica nanoparticles deposited on cotton fabric modified with hexadecyltrimethoxysilane were 13° with 15  $\mu\text{l}$  [11] and 4° with 20  $\mu\text{l}$  modified by epoxy resin [24]. In another study, the 40  $\mu\text{l}$  water droplet slides at 9° on ZnO nanorods treated cotton fabric modified with dodecyltrimethoxysilane [25] PET fabric coated with trichloromethylsilane showed 5° water sliding angle with water droplet of 5  $\mu\text{l}$  [26].

As we have seen, the different methods and materials have been used to develop nanoroughness. Each process has its merits and demerits. The treatment of textiles with silica nanoparticles prepared by sol-gel method makes the fabric stiff due to cross-linking and reduces its tear strength. Similarly, the plasma etching has also been used by our group to generate roughness on polypropylene film [27], but for textile, its use is difficult due to complex textile structure. The objective of present work is to grow ZnO nanorods on polyester fabric by seeding method and to study the impact of seed concentration on superhydrophilicity, capillarity, and lotus effect which fabric shows after modification with octadecyltrimethoxysilane (ODS).

## 2. Materials and processes

### 2.1. Modification of PET fabric

A plain woven PET fabric made up of 9–10  $\mu\text{m}$  thick fibers was used. The plasma treatment was carried on clean and spinning oil free PET fabric to generate polar groups. The atmospheric air plasma device used in this study was the “Coating Star” Systems. Dielectric Barrier Discharge (DBD) was created in air at atmospheric pressure. The following machine parameters were used: speed of 2  $\text{m min}^{-1}$ , electrical power of 750 W, frequencies of 26 kHz. Each sample was treated twice on each side.

To check the effectiveness of plasma treatment, the water contact angle was measured by tensiometric method on GBX-3S. The water contact angle on PET surface before treatment was 88° and decreased to 33° for functionalized PET surface. This result confirms the creation of polar groups at the surface of PET. In order to check the presence of weak layer of oligomer if any, formed during plasma treatment, we carried out tensiometric test, that is, the surface tension of water was checked before and after immersion of a small piece of plasma treated PET fabric in water for 5 min. It was found that there was no change in surface tension of water before and after. Therefore, no oligomer was present on surface because if an organic impurities move from fabric to water, the surface tension of water reduces.

### 2.2. Growth of nanorods

Two-step processes was carried out to grow ZnO nanorods PET [28,29]. The first step was the application of seeds on plasma treated PET fabric which attaches on the surface due to the presence of polar groups created by plasma. The seeds were prepared with zinc acetate dihydrate (ACS reagent  $\geq 98\%$  from Sigma Aldrich) and

**Table 1**

Concentration of precursors for seed preparations.

Seed name	Zinc acetate dihydrate (mM/l)	Sodium hydroxide (mM/l)
A	180	150
B	90	75
C	45	37.5
D	10	3.75
E	1	0.75

granulated sodium hydroxide. The solutions of both reagents were prepared in absolute methanol (Carlo Erba, 99.6 %) according to concentration described in Table 1. Then, sodium hydroxide solution was added slowly to solution of zinc acetate dihydrate while stirring at 60 °C, and the mixture was refluxed. After 3 h, a transparent seed solution was obtained. In seed solutions A, B, C, D, and E, the zinc acetate dihydrate to sodium hydroxide ratio was kept constant while reducing the concentration.

When the seed solutions cooled down at room temperature, the plasma treated PET fabric was immersed in the seed solution for 5 min, then squeezed between two rollers at nip pressure of two bars and dried at 120 °C. This process was repeated 5 times to ensure uniform application of seeds on each fiber. Finally, the seeded fabric was cured at 170 °C for 8 min.

In the second step, nanorods were grown on these seeded samples. 100 mM/l zinc nitrate hexahydrate (Sigma Aldrich, reagent grade 98%) and 100 mM/l hexamethylenetetramine (Sigma Aldrich, assay > 99 % (T)) solutions were used to grow nanorods. 250 ml of each solution was added to Teflon bottle containing samples. The mixture was agitated at 90 °C for 4 h. Then, the samples were washed in distilled water for 3 times and dried at 120 °C for 10 min.

### 2.3. Hydrophobization

PET fabric treated with nanorods was modified with octadecyltrimethoxysilane (ODS) (Sigma Aldrich Technical grade 90%). Two methods were used to apply ODS on the treated PET fabric; Solution method and vapor deposition method.

In solution method, 1.5% ODS solution was prepared in absolute ethanol (Carlo Erba 99.7%). The samples were placed in this solution for 24 h at 40 °C. Then, they were cured at 150 °C for 5 min. While in vapor deposition method, 200  $\mu\text{l}$  of ODS was placed in ceramic dish at the bottom of Teflon bottle in which nanorods treated PET samples were held vertically, and the Teflon bottle was placed in oven at 150 °C for 3 h.

### 2.4. Characterization

#### 2.4.1. Morphology

The morphologies of ZnO nanorods grown on PET fabric were characterized by HITACHI S-3500N scanning electron microscope. As our samples were nonconducting, in order to avoid the accumulation of static charges on surface and to obtain high resolution images, the samples were metalized with ultrathin coating of gold. The surface structure of untreated PET fabric was analyzed with profilometer Altisurf 500 from ALTIMAT. Investigation using a “Nanoscope III” from Digital Instrument was carried out for AFM imaging in the AFM mode. The vertical z-deflections of a microtip scanning the fiber surface are measured when the sample is moved horizontally in the x and y directions. These allow the apparatus software to build-up a topographical image of the scanned fiber surface. Before measurement of roughness, the curvature of the fiber was straightened up. The software calculated the fiber surface roughness ( $R_a$ ):

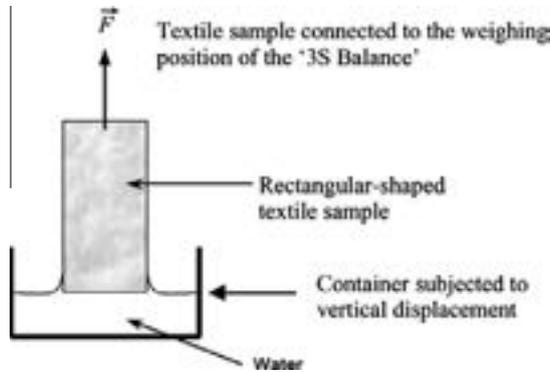


Fig. 1. Wettability measurement with the '3S Balance' from GBX Instruments (France).

$$R_a = \frac{1}{L_x \cdot L_y} \int_{L_x} \int_{L_y} f(x,y) \cdot dx \cdot dy \quad (1)$$

where  $f(x,y)$  is the average surface;  $L_x$  and  $L_y$  are surface size chosen for the roughness calculation.

X'PERT PROPANALYTICAL XRD spectroscopy was used to characterize crystal structures and their orientation. The chemical composition of samples at each stage was characterized by using SSX 100/206 photoelectron spectrometer from Surface Science Instruments (USA) equipped with a monochromatized microfocused Al X-ray source (powered at 20 mA and 10 kV). The angle between the surface normal and the axis of the analyser lens was 55°.

2.4.2. Hydrophilic properties

To measure the hydrophilicity of nanorods treated PET fabric, water contact angle and diffusion coefficients were measured by tensiometric method with GBX 3S in capillary rise mode. For each sample, four measurements were made. The arrangement of sample is shown in Fig. 1. The tensiometer gives the value of the total liquid weight ( $W_T$ ), which is the meniscus weight ( $W_m$ ) and the weight of the liquid entrapped inside the fabric by capillarity

( $W_c$ ). The contact angle between water and the fabric was determined by the following relation:

$$W_m = W_T - W_c = \gamma_L \cdot p \cdot \cos \theta$$

where  $p$  is the sample perimeter in contact with the liquid, which was determined by using total wetting liquid (decane;  $\theta = 0$ ,  $\cos \theta = 1$ ) in order to reduce the error in calculating the contact angle.  $\gamma_L$ : Surface tension of the liquid (mN/m). The coefficient of diffusion is the slope of the graph drawn between capillary rise and square root of time. It is expressed as  $mg \cdot s^{-1/2}$  [30].

2.4.3. Hydrophobic properties

The superhydrophobicity (lotus effect) was characterized by measuring the water contact angles (WCAs) and water sliding angles (SAs). The water contact angle measurements were carried out by using Digidrop from GBX. Digidrop apparatus uses a goniometric method to calculate the contact angle between a liquid and a solid. On each sample, six measurements were made with 5  $\mu$ l. In order to measure the water sliding angle, a graduated disc was used, which could measure sliding angle with an accuracy of 1°. The spirit level was used to ensure the balancing of our apparatus on table. 5  $\mu$ l water droplet was dropped from a syringe adjusted at 1 cm above the 6 cm long and 2 cm wide sample. On each sample, three measurements were made.

3. Results and discussion

3.1. Chemical characterization

The large peaks obtained with XRD analysis are due to semi-crystalline PET fibers (Fig. 2). On seeded PET fabric, these peaks are same which shows that nanoseeds deposited are either non-crystalline or its amount is too low. The three sharp peaks on PET fabric treated with nanorods confirm the good crystalline nature of the deposited ZnO. They were obtained at 32.01°, 34.65°, and 36.42° which correspond to (100), (001), and (101), respectively. The ZnO crystal grew preferentially along (001) because this plane has maximum surface free energy as compared to other planes, which favors the high growth rate along (001) [31].

Table 2 represents the data obtained by XPS analysis of the sample B. It confirms the oxidation of the fiber PET surface with

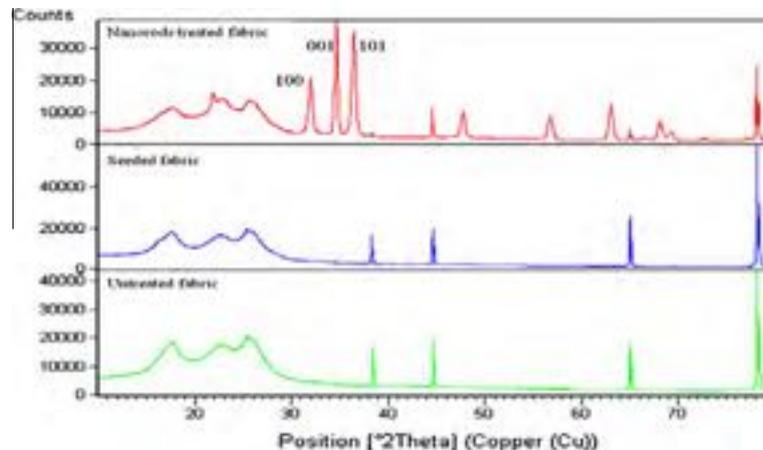


Fig. 2. XRD analysis at 2θ on untreated seeded and nanorods grown sample.

## Partie 2 : Différents cas concrets du développement de synthèses en voie liquide pour la réalisation d'oxydes

548

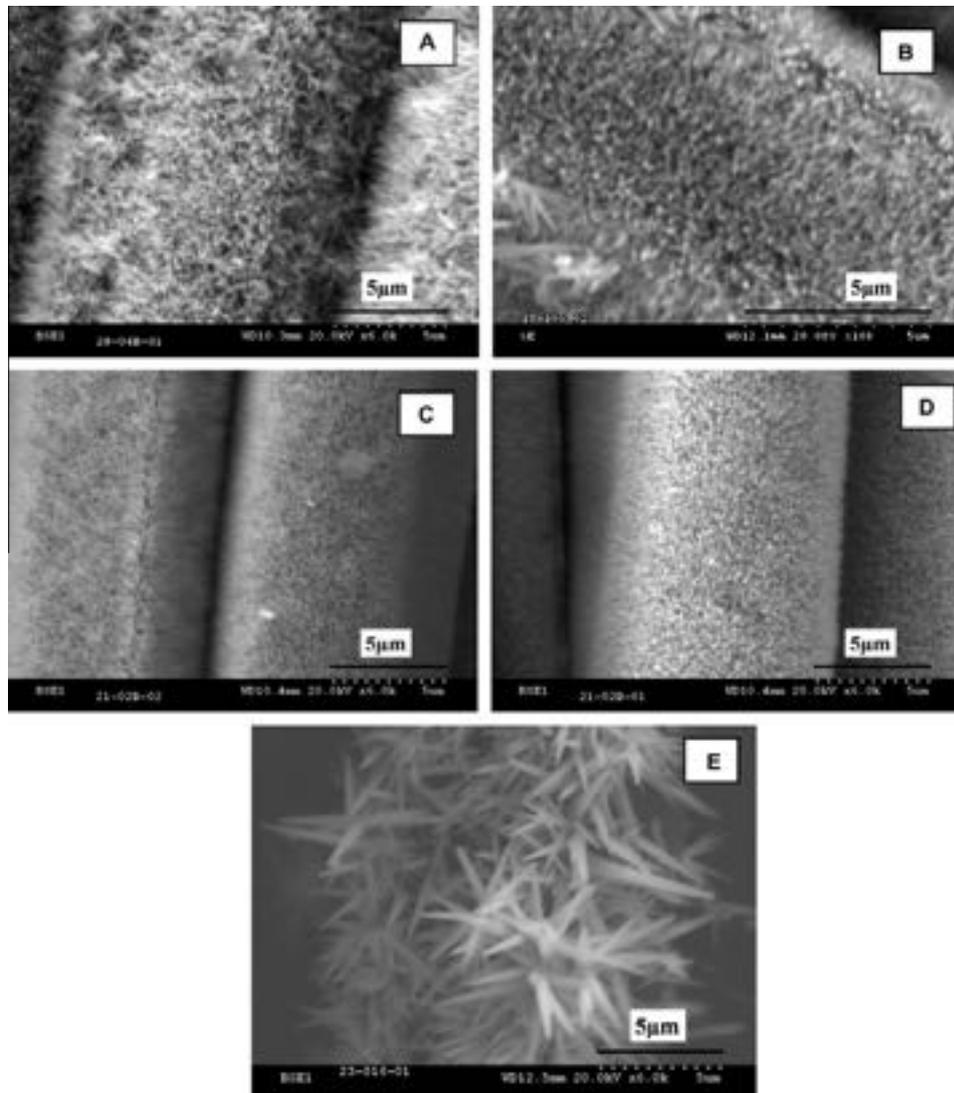
M. Ashraf et al./Journal of Colloid and Interface Science 394 (2013) 545–553

**Table 2**  
XPS analysis data (sample B).

Binding energy sample	Na 1071 eV	Zn 1021 eV	-O- 531 eV	C-(CH)- 288 eV	-Si- 101 eV
PET	0	0	29.32	70.68	0
Plasma treated PET	0	0	33.40	66.60	0
PET + seeds	1.72	2.66	30.26	65.36	0
PET + nanorods	0.89	30.64	40.22	28.25	0
PET + nanorods + ODS by vapor method	1.67	27.31	32.99	36.41	1.62
PET + nanorods + ODS by solution method	0.66	17.37	29.18	51.28	1.51

atmospheric plasma treatment as the O contents increases. After seeding, the surface shows small but significant amount peak of Zn at 1021 eV about 3%. It reaches 30% after the growth of ZnO.

After hydrophobization, because the surface is covered with ODS molecules, Si peak appears (101 eV), Zn peak is less, and C peak increases. The composition of the hydrophobized treated



**Fig. 3.** SEM images of A, B, C, D, and E are samples with nanorods grown on different seed concentrations (see Table 1).

fabrics depends on deposition method of the ODS. The amount of deposited ODS is less by vapor deposition method compared to solution deposition. As ODS contains long chain of carbon attached to Si; therefore, they cover more the Si and Zn species in case of solution deposition method.

### 3.2. Nanostructuration

The morphologies of samples checked with SEM show that the ZnO crystals have grown as nanorods at the fibers surfaces (Fig. 3). Apparently, all the samples except E look like uniformly covered with nanorods grown on different seed concentrations. Atomic force microscopy analysis reveals that each sample has different roughness and roughness patterns (Fig. 4). As seed concentration changes (samples A, B, C, D, and E), growth patterns of nanorods also change. The nanorods grow on scattered places on E because it has very low seed concentration; therefore, the AFM topographic images are very uneven.

The nanoseeds actually provide the site for nucleation which is prerequisite for growth of nanorods [32]. Higher the seed concentration, higher is the nucleation on surface, and denser will be array of nanorods grown on fabric. The size of nanoseeds also affects the morphology of nanorod. Bigger is the size of nanoseed, higher is the diameter of nanorods [33].

Table 3 presents the average of roughness measured on six different places of each sample and its standard deviation which gives the uniformity of roughness generated on surface. The sample B has minimum roughness just 23 nm as well as minimum roughness standard deviation that is 3.4. The sample A has roughness 30 nm, and its standard deviation is 7.3. The sample C and D have high roughness standard deviation. We can say that sample B has the less rough and most uniform surface structure.

When seed concentration is less than 50 mM/l (samples C, D, E), nanoseeds do not cover all the fibers, and the uniformity is not good. It is worth mentioning that the growth of nanorods does not make the fabric stiff, and its hand feel remains same.

### 3.3. Superhydrophilicity

Fig. 5 shows the cosine of the water contact angles measured on different samples by tensiometric method. If seed concentration exceeds 50 mg/l (samples A, B, and C), the cosine of angles reaches the saturation value, and the contact angle on these samples is zero. This means that as long as the nanorods cover the top of the fibers, the fabric is hydrophilic due to nanoroughness and the presence of ZnO [34]. The sample E with very low seed concentration has 24° water contact angle because nanorods grow on scattered places and do not cover the surface completely.

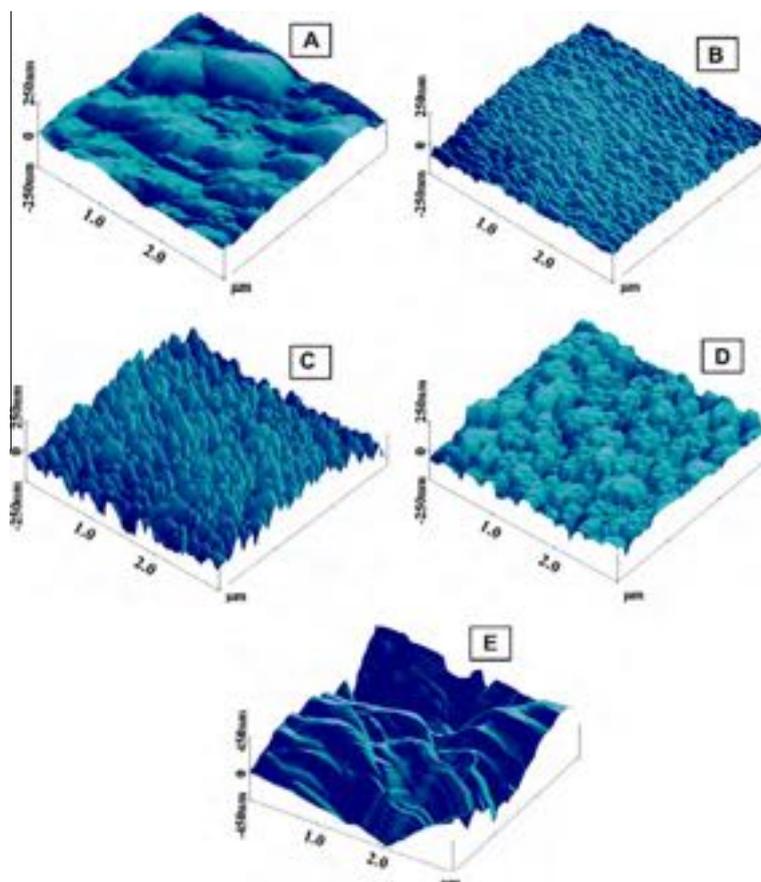
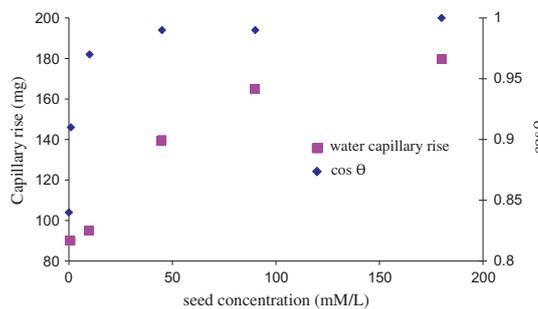


Fig. 4. AFM topographs of A, B, C, D, and E are samples with nanorods grown on different seed concentrations.

**Table 3**  
AFM analysis details of samples.

Sample name	Roughness (nm)	Standard deviation
A	30	7.35
B	23	3.37
C	69	26
D	52	10
E	265	25



**Fig. 5.** Contact angle and capillary rise of water on samples with different seed concentrations.

The weight of capillary rise of water after 2 min is increasing with the concentration of seeds. This means that the fibers surfaces inside the fabric are also covered by ZnO nanorods. As the seed concentration increases, the fibers inside the fabric become more and more hydrophilic, but the capillary weight does not reach saturation. Fig. 5 represents the capillary rise of water and cosine of water contact angle (WCA) as function of seed concentration. The capillarity of water continue to increase with the increase in seed concentration, whereas the cosine of WCA reaches to one that means the contact angle is zero on fabric surface.

To quantify the fiber surface properties, the capillary kinetics has been studied with water and decane. Decane is supposed to wet completely the fibers. As shown Fig. 6, the capillary weight absorbed is linear with square root of time according to the Lucas Washburn equation [35]. The correlation coefficient  $R^2$  is greater than 0.99 for all the experiments.

The diffusion coefficient  $D$  is the slope of capillary rise curve and is expressed as  $\text{mg s}^{1/2}$ . With the increase in seed concentra-

tion, the coefficient of water diffusion increases, while that of decane decreases. Let  $R$  be the ratio between ZnO treated and nontreated fabrics,  $R = D_T/D^\circ$  (Fig. 6). Depending on the seed concentrations, nanorods at fiber surfaces slow down the decane diffusion from 1 to 0.84, while the diffusion of water is multiplied by up to 2. There is a slight increase in the water capillary diffusion with sample E (1 mM/l seeds concentration) and a continuous increase to 180 mM/l. Contrary to the  $\cos \theta$  variation, the diffusion  $D$  of water continues to increase with the increase in seed concentration. Two main mechanisms could be proposed to explain this result.

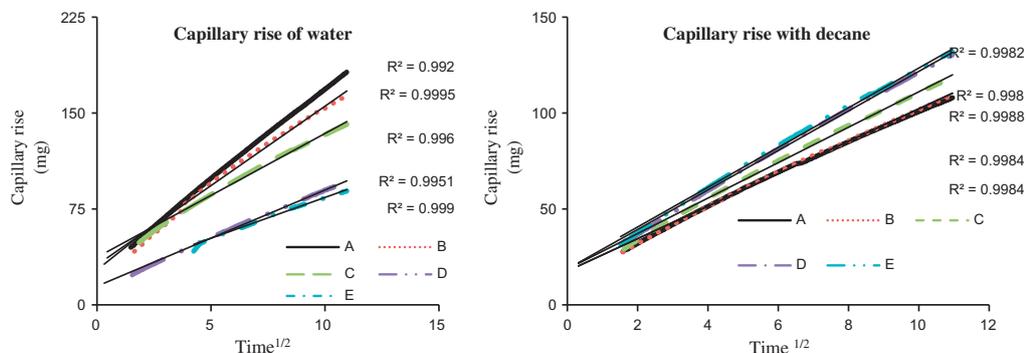
Firstly, the nanostructure by ZnO could be responsible for the change in the capillary diffusion. Ishino et al. [36] have studied the diffusion in the 2D layer made by forest of micropillars. The capillary diffusion coefficient increases depending on the structure of the micropillars. These results have been applied by Cebeci and al to analyze their superhydrophilic results obtained by nanostructure of film surfaces with silica nanoparticles [6]. However, it does not explain the difference between decane and water behavior on our textile structures.

Secondly, the capillary diffusion in porous structures such as fabrics depends on [37,38]:

- The geometry of the porous structure,  $D = K(Rc)$ ,  $Rc$  being an equivalent capillary radius.
- The physicochemical properties of the liquid  $P, D = P(\gamma, \eta, \rho)$  where  $\gamma$  is the surface tension of liquid,  $\eta$  the fluid viscosity, and  $\rho$  the density.
- The cosine of contact angle between the liquid and the fiber surface,  $f(\cos \theta)$

$$D = K(Rc).P(\gamma, \eta, \rho).f(\cos \theta) \quad (2)$$

As decane is a good wetting liquid, the contact angle is always equal to zero, whatever the fabric treatment. When seed concentrations change, only the  $K$  factor varies. Higher seed concentrations cause the blockage of pores due to which decane diffuses slowly. The  $R_d$  ratio, for decane capillary coefficient,  $R_d = D_{dT}/D_d^\circ$ , quantifies the decrease in the pores size geometry. The ratio of the water diffusion coefficients,  $R_w = D_{wT}/D_w^\circ$ , increases with seed concentration (Fig. 7). The better water wettability due to growth of nanorods balances the reduction in pore size. As a conclusion, the superhydrophilic properties of the PET fabric nanorods treatment are clearly shown not only by  $\cos \theta$  close to 1 at fabric surface, but also by the better capillary diffusion of water inside the treated fabric.



**Fig. 6.** Effect of seed concentrations on capillary rise of water and decane as function of  $t^{1/2}$ .

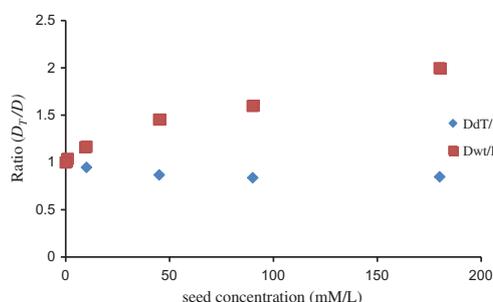


Fig. 7. The effect of seed concentration on diffusion coefficient ratios of treated and untreated fabric for water ( $D_{wt}/D_{w^\circ}$ ) and decane ( $D_{dt}/D_{d^\circ}$ ).

3.4. Superhydrophobicity (lotus effect)

Lotus effect was characterized by measuring water contact angle ( $\theta$ ) and water sliding angle ( $\phi$ ). Table 4 shows that by vapor deposition of ODS, the water contact angle on all the samples is high, and water sliding angle is low as compared to solution deposition method. This is because, in solution method, high amount of ODS deposits on nanorods as shown by XPS analysis, which might change the nanoroughness, while in case of vapor deposition, only a mono layer of ODS is formed on the surface. Therefore, it does not impair the nanoroughness.

The WCA on untreated PET fabric (without nanorods) is  $123^\circ$  and  $125^\circ$  by solution method and vapor deposition method of ODS, respectively, while SA is  $15^\circ$  by both methods. The WCA and SA on sample B are  $158^\circ$  and  $1^\circ$  by vapor deposition method whereas  $154^\circ$  and  $3^\circ$  by solution method, respectively. The WCA and SA on sample C are  $151^\circ$  and  $4^\circ$  by vapor deposition method, respectively. The samples A and D have low WCA and high SA. The sample B has minimum contact angle standard deviation that is just 1.8 in vapor deposition method and 2.1 in solution method. While in all other samples, the standard deviations are high.

In this study, the fabric used contains fibers of diameter 9–10  $\mu\text{m}$ . The surface structure of fabric analyzed with profilometer shown in (Fig. 8) looks like microstructure of lotus leaf, and the surface roughness calculated on this image is 18  $\mu\text{m}$ . The fibers act as microprotrusions of lotus leaves, which are decorated with nanorods. This formation makes hierarchical structure required for lotus effect. The micro-roughness in all our samples is same as we used same fabric while nanoroughness varies from sample to sample due to difference in seed concentration. Therefore, these are the only nanorods, which affect lotus effect.

The sections of AFM analysis reveal the distance between the nanorods or the distance of one group of nanorods from the other group and height of the nanorods, whether the nanorods are of same height or different heights. It has been found that the sample B which has uniform distance between nanorods and uniform heights of nanorods gives highest water contact angle and lowest water sliding angle.

Furmidge proposed a model [39] which has also been used by Extrand with slight modifications [40]. According to this model,

Table 4  
The water contact angle and water sliding angles measured with 5  $\mu\text{L}$  water.

Name	Solution method				Vapor deposition method			
	Water contact angle		Water sliding angle $\phi^\circ$	$f$	Water contact angle		Water sliding angle $\phi^\circ$	$f$
	$\theta^\circ$	Standard deviation			$\theta^\circ$	Standard deviation		
A	138	2.5	12	0.56	142	2	9	0.49
B	154	2.1	3	0.22	158	1.8	1	0.17
C	145	4	11	0.39	151	2.4	4	0.29
D	130	7	25	0.78	143	4	7	0.47
E	135	4.8	20	0.64	147	9	4	0.38
Untreated PET	123	3	15	1	125	2	15	1

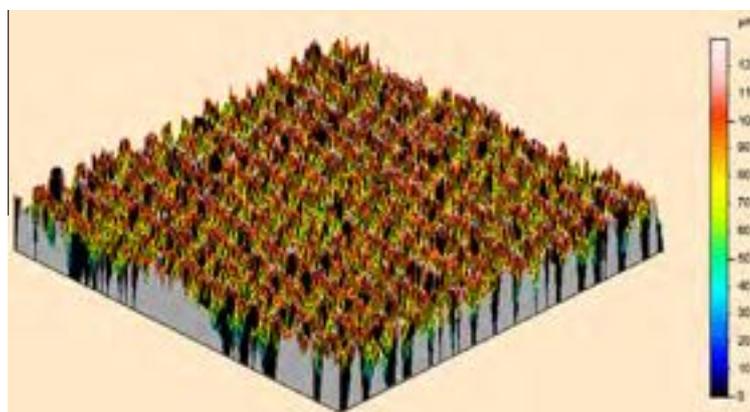


Fig. 8. Surface structure analysis of untreated PET fabric with profilometer Altisurf 500.

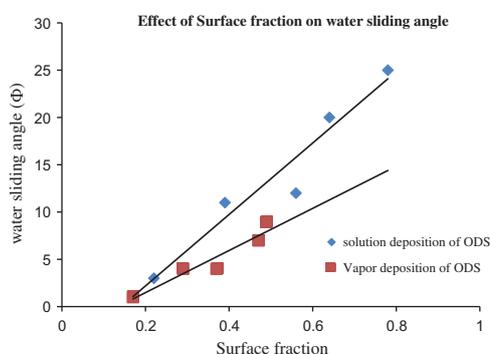


Fig. 9. The graph between surface fraction “f” and water sliding angle  $\phi$ .

the contact angle hysteresis and sliding angles are directly linked with each other. Yoshida et al. [41] and more recently Zhao [42] showed experimentally that the sliding angle is linearly linked with contact angle hysteresis. The measurement of sliding angle is easier than the contact angle hysteresis, and it can be used to describe the hydrophobicity of surface [19].

The coefficient of friction can be calculated from sliding angle ( $\Phi$ ) by using the following equation:

$$\text{Coefficient of friction } (\mu) = \tan \Phi \quad (3)$$

From this value, the resistance offered by the surface to water droplet when it rolls over it can be calculated:

$$\text{Resistance } (R) = \mu F = \mu mg \quad (4)$$

where the “m” is the mass of the water droplet. The coefficient of friction and resistance force calculated on sample B is 0.017 and 0.83  $\mu\text{N}$ . These values are very small compared to previous study, which are 0.158 and 62  $\mu\text{N}$ , respectively [25]. The basic reason for this high WCA and low SA is the formation of droplet on composite surface. A composite interface is formed among air, water droplet, and the surface of fabric due to presence of nanoroughness [43]. Due to this composite interface, not only the water contact angle is high but also the water droplet rolls easily over the surface. An approximation is given by Cassie–Baxter equation:

$$\cos \theta_c = f \cos \theta_0 - (1 - f) \quad (5)$$

$\theta_c$  is the composite contact angle formed on PET fabric treated with nanorods, and  $\theta_0$  is the contact angle formed on untreated PET

fabric. “f” is the surface fraction which touches the water droplet. As we experimentally measured the WCA on both untreated PET fabric and treated PET fabric, the values of “f” were calculated. As the surface fraction increases, the water sliding angle also increases (Fig. 9). This is because of the resistance offered by the surface to water droplet while it rolls over it. Higher surface fraction means the more contact between water droplet and surface. Therefore, more will be resistance to rolling off. Hence, the sliding angle will be high.

In Fig. 9, the variation of sliding with respect to surface fraction is not the same for the samples treated by vapor and solution deposition methods of ODS. For the given surface fraction, the sliding angles are different. For instance, if  $f = 0.4$ , the sliding angle is 3° for vapor deposition whereas that of by solution deposition is 10°. This difference is due to different organization of ODS molecules on nanorods as shown in Fig. 10. These results also show that Cassie–Baxter equation is not valid. According to Erbil and Cansoy [44] and Milne and Amirfazli [45], there is also some penetration of liquid in asperities of the surface which is not considered in Cassie and Baxter equation. Unfortunately, the equation proposed in the review [45] cannot be applied to our study. The textile structure is very complex because of porosity. However, this reveals that the penetration of water droplet on the samples modified by solution deposition is higher as compared to the ones modified by vapor deposition.

#### 4. Conclusions

In conclusion, ZnO nanorods have been successfully prepared vertically on seeded PET fabric with different seed concentrations to generate hierarchical roughness structures to develop superhydrophilic and superhydrophobic fabric.

Before modification with ODS, the fabric shows superhydrophilicity and the WCA decreases as the seed concentration increases. The capillarity of water and coefficient of water diffusion increases with the increase in seed concentration while that of decane decreases. Due to growth of nanorods, pores are smaller which tend to slow down the diffusion. The better water wettability due to growth of nanorods balances the reduction in pore size.

On modification with ODS, the samples show lotus effect with very high WCA and low SA. It is found that the nanoroughness as well as its pattern affects the lotus effect. Not only the solid surface fraction is responsible for the water sliding angle value but also the way that the water drop penetrates the “top” of the asperities. This explains the differences between samples obtained by vapor and solution hydrophobization methods.

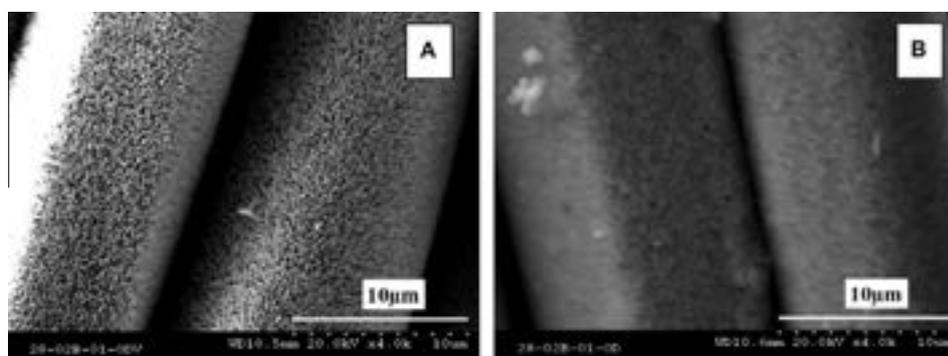


Fig. 10. Nanorods treated samples modified with ODS by (A) vapor deposition, (B) solution method.

### Acknowledgments

We are thankful to higher education commission of Pakistan for sponsoring this Project. We are also grateful to Christian CATEL, Gerard MOREAU and Francois DASSONVILLE for their support.

### References

- [1] K. Koch, W. Barthlott, *Philos. Trans. R. Soc.*, A 367 (2009) 1487.
- [2] Z. Guo, W. Liu, *Plant Sci.* 172 (2007) 1103.
- [3] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* 202 (1997) 1.
- [4] D. Kim, S. Lee, W. Hwang, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 219.
- [5] P. Patel, C.K. Choi, D.D. Meng, *JALA* 15 (2010) 114.
- [6] F.A. Cebeci, Z. Wu, L. Zhai, R.E. Cohen, M.F. Rubner, *Langmuir* 22 (2006) 2856.
- [7] O.-U. Nimittrakoolchai, S. Supothina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 947.
- [8] Y. Song, R. Nair, M. Zou, Y. Wang, *Nano Res.* 2 (2009) 143.
- [9] B. Leng, Z. Shao, G. de With, W. Ming, *Langmuir* 25 (2009) 2456.
- [10] G.Y. Bae, B.G. Min, Y.G. Jeong, S.C. Lee, J.H. Jang, G.H. Koo, *J. Colloid Interface Sci.* 337 (2009) 170.
- [11] L. Xu, W. Zhuang, B. Xu, Z. Cai, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5491.
- [12] M. Yu, G. Gu, W.-D. Meng, F.-L. Qing, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3669.
- [13] C.-T. Hsieh, F.-L. Wu, W.-Y. Chen, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3377.
- [14] C.-T. Hsieh, F.-L. Wu, S.-Y. Yang, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 6103.
- [15] Y. Xiu, D.W. Hess, C.P. Wong, *J. Colloid Interface Sci.* 326 (2008) 465.
- [16] B. Xu, Z. Cai, W. Wang, F. Ge, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 1556.
- [17] M.T.Z. Myint, R. Kitsomboonloha, S. Baruah, J. Dutta, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 810.
- [18] Y. Li, F. Liu, J. Sun, *Chem. Commun.* 19 (2009) 2730.
- [19] C. Yang, P. Hao, F. He, *Chin. Sci. Bull.* 54 (2009) 727.
- [20] K. Kamitani, T. Teranishi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 823.
- [21] S.A. Mahadik, M.S. Kavale, S.K. Mukherjee, A.V. Rao, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 333.
- [22] S.S. Latthe, S.L. Dhere, C. Kappenstein, H. Imai, V. Ganesan, A.V. Rao, P.B. Wagh, S.C. Gupta, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3259.
- [23] C.-T. Hsieh, W.-Y. Chen, *Carbon* 48 (2010) 612.
- [24] C. Su, J. Li, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4220.
- [25] B. Xu, Z. Cai, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5899.
- [26] J. Zimmermann, S. Seeger, F.A. Reifler, *Text. Res. J.* 79 (2009) 1565.
- [27] F. Leroux, C. Campagne, A. Perwuelz, L. Gengembre, *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2008) 412.
- [28] S.H. Yi, S.K. Choi, J.M. Jang, J.A. Kim, W.G. Jung, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007) 705.
- [29] J.W.P. Hsu, W.M. Clift, L.N. Brewer, *Langmuir* 24 (2008) 5375.
- [30] F. Leroux, A. Perwuelz, C. Campagne, N. Behary, *J. Adhes. Sci. Technol.* 20 (2006) 939.
- [31] J.H. Park, P. Muralidharan, D.K. Kim, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1019.
- [32] Y. Tong, Y. Liu, L. Dong, D. Zhao, J. Zhang, Y. Lu, D. Shen, X. Fan, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20263.
- [33] W.A. Daoud, J.H. Xin, X.M. Tao, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1782.
- [34] P. Ruankham, L. Macaraig, T. Sagawa, H. Nakazumi, S. Yoshikawa, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 23809.
- [35] E.W. Washburn, *Phys. Rev.* 17 (1921) 273.
- [36] C. Ishino, M. Reyssat, E. Reyssat, K. Okumura, D. Quéré, *EPL* 79 (2007) 56005.
- [37] B.V. Zhmud, F. Tiberg, K. Hallstenson, *J. Colloid Interface Sci.* 228 (2000) 263.
- [38] L. Zhu, A. Perwuelz, M. Lewandowski, C. Campagne, *J. Adhes. Sci. Technol.* 22 (2008) 745.
- [39] C.G.L. Furnidge, *J. Colloid Sci.* 17 (1962) 309.
- [40] C.W. Extrand, Y. Kumagai, *J. Colloid Interface Sci.* 170 (1995) 515.
- [41] N. Yoshida, Y. Abe, H. Shiget, K. Takami, H. Osaki, T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Nakajima, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 31 (2004) 195.
- [42] H. Zhao, K.-C. Park, K.-Y. Law, *Langmuir* 28 (2012) 14925.
- [43] S. Wang, L. Jiang, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3423.
- [44] H.Y. Erbil, C.E. Cansoy, *Langmuir* 25 (2009) 14135.
- [45] A.J.B. Milne, A. Amirfazli, *Adv. Colloid Interface Sci.* 170 (2012) 48.

[TH09]

Article



International

Journal of  
Industrial Textiles

0(00) 1–15

© The Author(s) 2014

Reprints and permissions:

sagepub.co.uk/journalsPermissions.nav

DOI: 10.1177/1528083713519662

jit.sagepub.com



## Photocatalytic solution discoloration and self-cleaning by polyester fabric functionalized with ZnO nanorods

Munir Ashraf<sup>1</sup>, Philippe Champagne<sup>2,3</sup>, Anne Perwuelz<sup>2,4</sup>,  
Christine Campagne<sup>2,4</sup> and Anne Leriche<sup>2,3</sup>

### Abstract

Polyester fabric was functionalized with ZnO nanorods grown by hydrothermal method. The ZnO seeds were deposited on fabric which provided the sites for growth of nanorods. The functionalized fabric showed self-cleaning by degrading color stains and solution discoloration under the effect of ultraviolet (UV) light which was studied using two azo and one triphenylmethyle dye. The stained fabric was exposed to UV light and  $K/S$  ( $K$  = absorption coefficient,  $S$  = scattering coefficient) values were measured by spectrophotometer. Most of the stains were degraded in first 300 min and they disappeared completely after 24 h. The solution discoloration was studied by using different concentrations of dyes and was characterized by measuring absorbance. The rubbing and washing durabilities of the functionalized fabric were also investigated.

### Keywords

ZnO nanorods, photocatalytic self-cleaning, stain degradation, solution discoloration, functionalized textiles

<sup>1</sup>National Textile University, Faisalabad, Pakistan

<sup>2</sup>Univ Lille Nord de France, Lille, France

<sup>3</sup>UVHC, LMCRA, Maubeuge, France

<sup>4</sup>ENSAIT, GEMTEX, UPRES, Roubaix, France

### Corresponding author:

Munir Ashraf, National Textile University, Sheikhupura road, Faisalabad, Pakistan.

Email: munir.ashraf01@gmail.com

## Introduction

During the recent years, the semiconductors have been used to functionalize different textiles to impart photocatalytic self-cleaning properties. These functionalized fabrics have the ability to oxidize the coloring substances in the form of solutions and stains [1,2]. Under the effect of UV light, the electrons present in valence band jump to the conduction band and the positive holes are produced. The electrons react with oxygen to produce  $\bullet\text{O}_2^-$ , on the other hand, the positive holes react with adsorbed water to produce free hydroxyl radicals [3]. These free radicals are highly oxidative with very high redox potential ( $E^0 = +3.06\text{ V}$ ) and cause mineralization of several organic species [4].

Mostly, the nanoparticles of  $\text{TiO}_2$  prepared by sol-gel [1,2,5] and hydrothermal methods [6] have been used to generate self-cleaning textiles [7,8]. Another semiconductor which appears to be an alternative to  $\text{TiO}_2$  is zinc oxide (ZnO). It has also been reported that ZnO has better photocatalytic properties than  $\text{TiO}_2$  [9] and it absorbs larger fraction of the solar spectrum [10]. Recently, a few attempts have also been made to functionalize textiles with ZnO to generate self-cleaning properties. For this, the nanoparticles of ZnO were deposited on cotton which degraded methylene blue solution [11]. ZnO in powder form has been extensively used for photocatalytic degradation of dyes present in effluent [9,12]. However, the usage of powdered ZnO has problem of recovery after degradation, because some of ZnO powder is lost while draining the solutions. This can be overcome by attaching ZnO to a substrate particularly textiles because they offer the highest surface area. These ZnO functionalized textiles can be used for effluent treatment as well as self-cleaning.

For this purpose, various kinds of nanostructures of ZnO like nanofilms [13], nano flower like structures [14–17], nano-dumbbell [18], nanobelts [19], nano-cages [20] and nanorods [21–23] can be grown to functionalize textile surfaces. Among all the above mentioned nanostructures, the nanorods have attracted lot of attention because of their facile synthesis by hydrothermal method. In this method, the substrate is first coated with ZnO seeds on which the nanorods are grown [24–26]. Recently, Athauda et al. have reported the growth of nanorods and nanowire on cotton and nylon [27,28].

The objectives of the present work is to study the self-cleaning and solution discoloration by the immobilized ZnO nanorods grown on polyester (PET) fabric and to check the possibility for its re-use. To carry out this study, C.I. reactive orange 13 (RO), C.I. reactive violet 5 (RV) and C.I. acid blue 9 (AB) have been used. The dyes RO and RV are azo while dye AB is triphenylmethylenes. These dyes are extensively used for dyeing of cotton and wool fabrics as well as coloration of food stuff. Also, they form the biggest part of textile effluent and can also stain the fabric during usage and handling. Therefore, they were used as representative of azo and triphenylmethylenes dyes.

## Experimental procedure

### Materials

American Chemical Society (ACS) reagent grade zinc acetate dihydrate, zinc nitrate hexahydrate, hexamethylenetetramine (HMT) and sodium hydroxide were bought from Sigma Aldrich. Methanol of 99.6% was bought from Carlo Erba, France. C.I. acid blue 9, C.I. reactive orange 13 and C.I. reactive violet 5 were supplied by Dystar.

### Functionalization of PET fabric

The plasma treated plain woven PET fabric made up of microfilaments (9–10  $\mu\text{m}$ , 1 denier) was functionalized with ZnO nanorods according to our recently published work [29] see supplementary information for details. The atmospheric air plasma device used in this study was the “Coating Star” Systems. Dielectric barrier discharge (DBD) was created in air at atmospheric pressure. The following machine parameters were used: speed of  $2\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ , electrical power of 750 W and frequencies of 26 kHz. Each sample was treated twice on each side. This plasma treated fabric was functionalized with ZnO nanorods in two steps by using hydrothermal method. The first step consists of preparation and application of ZnO seeds on fabric. The ZnO seeds were prepared by adding 75 mM solution of sodium hydroxide slowly to 90 mM solution of zinc acetate dihydrate in methanol with continuous stirring by using magnetic stirrer at 100 r/min. The mixture was refluxed at 60°C and a transparent ZnO seed solution was obtained after 3 h. The fabric was immersed in it for 5 min, then padded at pick up of  $70 \pm 5\%$  (for each padding cycle) and dried at 120°C for 2 min. This process was repeated five times to ensure uniform application of seeds on each filament. Finally, seeded fabric was cured at 170°C for 8 min.

The seeded PET fabric was held vertically in AHIBA TURBOCOLOUR type TU 1000 dyeing machine and 800 mL each of 100 mM solution of zinc nitrate hexahydrate and 100 mM solution of HMT were added. The mixture was agitated at 25% agitation at 90°C for 4 h. Then, the sample was washed five times in distilled water and dried at 120°C for 10 min.

### Characterization

**Nanorods:** The morphologies of ZnO nanorods grown on PET fabric were characterized by HITACHI S-3500N scanning electron microscope (SEM). To get high resolution images, the samples were coated with ultrathin layer of gold. FEI Tecnai G2 20 transmission electron microscope (TEM) was used to check the size of nanorod. *PANalytical's X'Pert PRO* Materials Research Diffraction system operating at 45 kV and 40 mA was used to characterize crystal structures and their orientation. The wavelengths of tube Cu were  $K\alpha_1 = 1.540593 \text{ \AA}$ ,  $K\alpha_2 = 1.54442 \text{ \AA}$  and  $K\alpha_3 = 1.54187 \text{ \AA}$ .

The amount of zinc present on fabric in the form of ZnO nanorods was determined by using Atomic Absorption Spectroscopy (PERKIN ELMER 1100 B). A piece of functionalized textile (1 g) was conditioned at 65% relative humidity and 25°C for 5 h then it was stirred in 1 M hydrochloric acid by using magnetic stirrer at 100 r/min for 1 h. The diluted solution was injected into the instrument and absorption peak for zinc (Zn) was determined. An average amount of Zn%w/w was calculated from five different samples. The amount of ZnO was determined by using stoichiometric calculations.

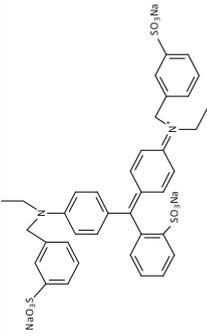
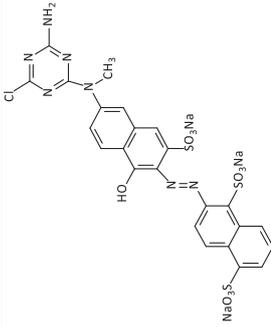
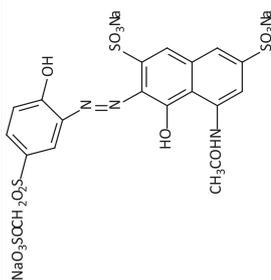
**Self-cleaning and solution discoloration:** The structures of dyes used for self-cleaning and solutions discoloration are presented in Table 1.

For the solution discoloration, a circular piece of functionalized fabric with 2.8 cm diameter was placed in each beaker containing 6 mL solution of dye and exposed to a Sylvania F20T12BLB backlight 20 W UV (UV = 315–400 nm with maximum emission at 368 nm) at a distance of 18 cm below the light source. One milliliter aliquot of the solution was removed periodically after each hour and was poured back in beaker after measuring the absorbance in visible region by using JASCO UV/VIS spectrophotometer V-530. The adsorption of dyes by the control fabric (with and without plasma treatment) as well as nanorods functionalized fabric was also studied in dark. It was found that either the adsorption was so small that it could not be detected by spectrophotometer with absorbance accuracy 0.001 or the dyes have no affinity for control and functionalized fabrics.

To study the stain degradation, the functionalized samples (3 cm × 2 cm) were dipped in solution of each dye for 3–5 s for staining (pickup 120 ± 5%), then dried and conditioned for 15 min. These samples were exposed to UV by placing them below the light source at a distance of 18 cm. The  $K/S$  values as function of time were measured with the help of DATA COLOR spectrophotometer SPECTRA FLASH SF 600 PLUS using illuminant D65 excluding UV at band width of 10 nm. The aperture size was 2°. According to Kubelka-Munk equation,  $K/S = (1 - R)^2 / 2R$ . Where  $K$  = absorption coefficient,  $S$  = scattering coefficient and  $R$  = reflectance. The  $K/S$  represents the color strength on a surface and is directly proportional to the amount of dye present on it. The decrease in  $K/S$  values shows that the stains are disappearing.

**Durability of functionalized samples:** The washing and abrasion tests were carried out to determine the durability of samples. For washing durability, ISO 105 C10:2007 tests were carried out. In these tests, the samples were washed by using WASHTEC P at 40°C and 60°C for 30 min. These washing tests are equivalent to one washing cycle at 40°C and 60°C. The abrasion durability was determined by rubbing the samples against cotton abrasents at 7.5 oz and in continuously changing directions for 100 and 500 cycles using M235 Martindale Abrasion Tester (ASTMD-4970). The stain degradation was studied before and after these tests. The ability of functionalized fabric to degrade dye stains and decolorize the solutions more than once was determined by carrying out the successive discolorations with dye

Table 1. Structures of dyes used for stain degradation and solution discoloration.

<p>C.I. Acid blue 9(AB)</p> 	<p>C.I. Reactive orange 13(RO)</p> 	<p>C.I. Reactive violet 5(RV)</p> 
<p><math>\lambda_{\text{max}} = 628\text{nm}</math></p>	<p><math>\lambda_{\text{max}} = 488\text{nm}</math></p>	<p><math>\lambda_{\text{max}} = 554\text{nm}</math></p>

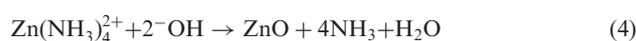
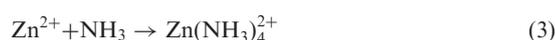
AB. For this, the sample was stained, dried and exposed to UV light. After degradation, it was re-stained on the same place. This process was repeated five times and a comparison was made using  $K/S$  values measured during UV irradiation for each stain degradation. Similarly, five successive discolorations of solution were carried out. The functionalized fabric was placed in dye AB solution and exposed to UV light as described for solution discoloration. After complete discoloration, the solution was drained and new dye solution was added in the beaker containing same piece of functionalized fabric. This process was repeated five times.

## Results and discussions

### Nanorods

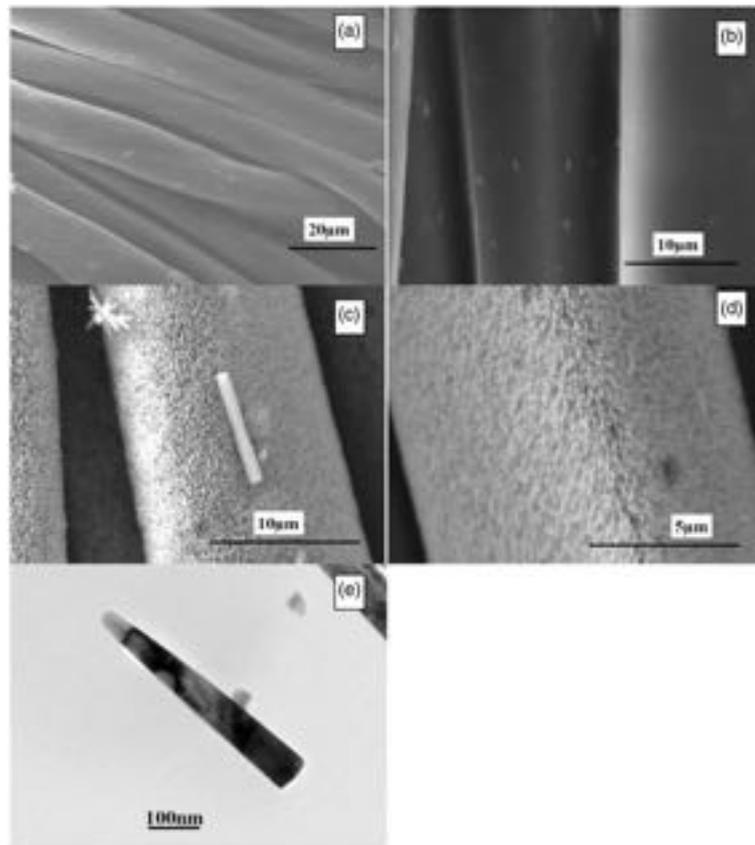
The micrographs a, b, c and d in Figure 1 show the morphologies of untreated, seeded and nanorods functionalized PET fabric, respectively. The nanorods grow as an array of forest on seeded fabric which is highly oriented and perpendicular to fiber surface. The plasma treatment was carried out to make the fabric hydrophilic by generation of polar groups. These polar groups attach the seeds which are responsible for uniform growth of nanorods [19]. Figure 1(e) shows TEM micrograph of single nanorod. The nanorod is about  $1\ \mu\text{m}$  long and  $50\ \text{nm}$  thick at the top.

Under the hydrothermal conditions, HMT decomposes to produce ammonia which reacts with water and  $\text{Zn}^{2+}$  according to following reactions [30].



The ZnO precipitates on seeds which provide the site for growth of nanorods. There are some nanorods which grew in solution and deposited on the fabric in the form of aggregates and remained there due to inadequate washing of treated fabric (Figure 1b). The functionalized fabric contains around  $5.60 \pm 0.06\ \text{wt}\%$  Zn which corresponds to  $7\ \text{wt}\%$  ZnO present in the form of nanorods.

As PET fibers consist of both amorphous and crystalline regions, the intense diffraction peaks at  $2\theta = 17.9^\circ$ ,  $23.0^\circ$  and  $26.3^\circ$  are due to the (010), (-110) and (100) reflection planes of PET, respectively. Similar spectra is obtained on seeded fabric which indicates that deposited seeds are either non crystalline or their amount is too low but the typical diffraction peaks at  $2\theta = 32^\circ(100)$ ,  $34.6^\circ(002)$ ,  $36.4^\circ(101)$ ,  $48^\circ(102)$ ,  $57^\circ(110)$ ,  $63^\circ(103)$  and  $68.5^\circ(112)$  which correspond to Figure 2 suggest that the nanorods are assigned to hexagonal zincite as pure ZnO (JCPDS Card no.

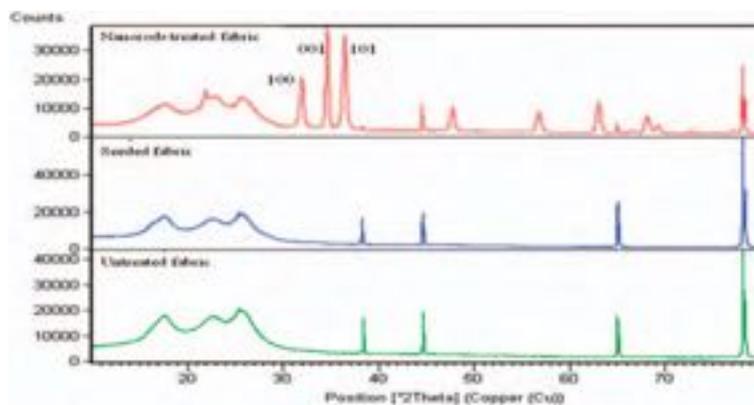


**Figure 1.** Scanning electron microscope (SEM) micrographs of (a) untreated polyester (PET) fabric, (b) fabric treated with ZnO seeds, (c) nanorods grown on seeded PET fabric, (d) high magnification micrograph of nanorods functionalized fabric and (e) TEM micrograph of nanorod scraped from fabric.

36-1451). The diffraction peaks at  $2\theta = 38.5^\circ, 45^\circ, 65^\circ$  and  $78^\circ$  for all three samples (untreated, seeded and nanorods functionalized fabrics) are attributed to the (111), (200), (220) and (311) planes of the face-centered cubic Al (JCPDS Card no.04-0787), respectively. These peaks are caused by the tested Al plate.

#### *Solution discoloration*

Figure 3 represents the evolution of solution absorbance as a function of time during discoloration by functionalized fabric under the effect of UV. As absorption



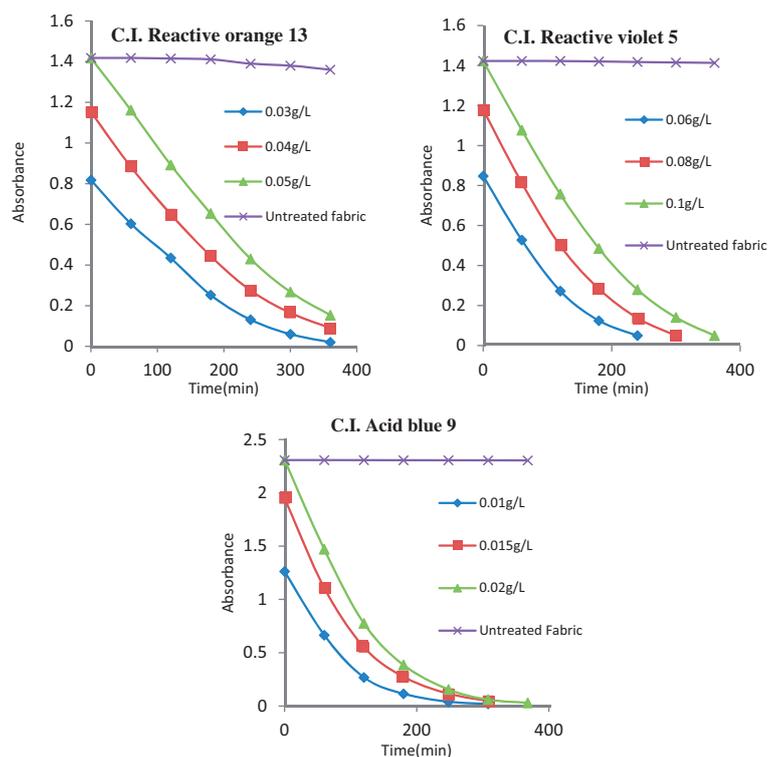
**Figure 2.** X-ray diffraction (XRD) analysis at  $2\theta$  on untreated, seeded and nanorods functionalized samples.

of the solution is directly proportional to concentration of dye in solution, the decrease in absorption shows the decrease in dye concentration. After 4 h of UV irradiation, most of the dyes are decolorized. The absorbance of dyes solutions containing untreated PET fabric does not change with the passage of time which shows that they have good UV fastness and the discoloration takes place only due to photocatalytic effect of nanorods.

The discoloration of solution is quick at the beginning but it slows down with the passage of time. At the beginning, only dye molecules adsorb on the active sites and the degradation takes place but once the reaction proceeds, the degraded products compete for adsorption with the dye molecules. This slows down the adsorption of the molecules and their subsequent degradation.

With the increase in initial concentration of dyes, the discoloration slows down. It is possibly because of two reasons. Due to increase in concentration, the more and more molecules adsorb on active sites which causes their blockage [20]. The second important reason is shielding effect of dyes. At low concentrations, the UV light can easily reach to zinc oxide to activate it but with the increase in initial concentration, the absorbance of dyes is also increased which acts as a shield against UV and prevents it from reaching to ZnO. Therefore, the rate of degradation decreases.

Figure 4 shows the absorbance evolution of five successive discoloration of dye AB solution as function of time. There is no change in photocatalytic effect of functionalized fabric during successive discoloration. Even after five discolorations, the sample does not lose its activity. This shows that it can be re-used for several times.



**Figure 3.** Evolution of absorbance of C.I. acid blue 9, C.I. reactive orange 13 and C.I. reactive violet 5 solutions in contact with functionalized and untreated fabrics as function of time during UV irradiation.

### Self-cleaning

Figure 5 shows the stains of all three dyes on functionalized fabric at the beginning, after 300 min and 24 h of UV irradiation. Most of the stains disappear within 300 min and the samples become approximately white.

Figure 6 shows the  $K/S$  values of stained samples measured at different times. At the beginning, the stain degradation is very fast, but it slows down afterward. For instance, the color strength of dye AB stains decrease by 50% during initial 20 min of exposure in all three concentrations which means that half of dye stains are degraded, while the rest of 35% disappear in the following 4 h and the remaining 15% take 20 h for degradation. Approximately similar behavior is observed for the other two stains. The reason for decrease in stain degradation rate is entirely

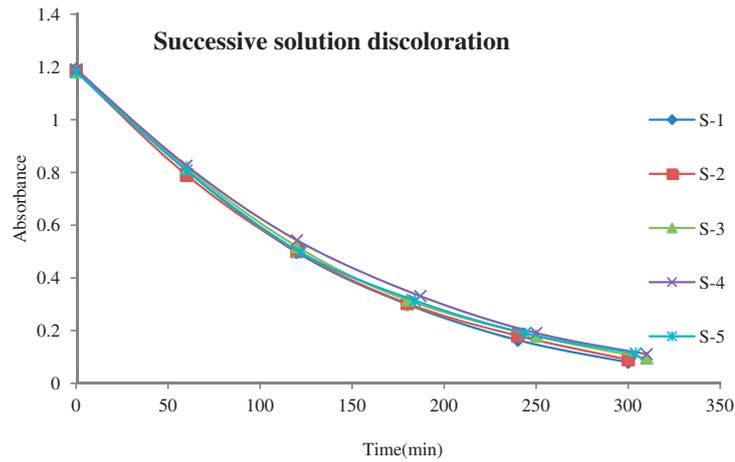


Figure 4. Five successive solution discolorations by the functionalized fabric (S-1 = first discoloration, S-2 = second discoloration and so on).

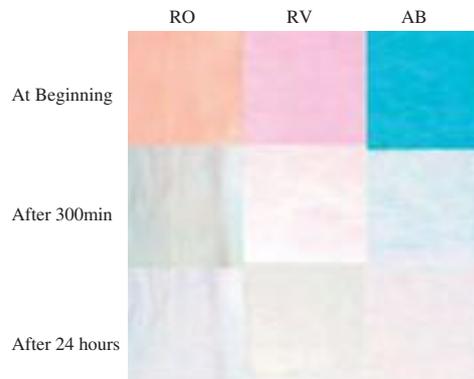
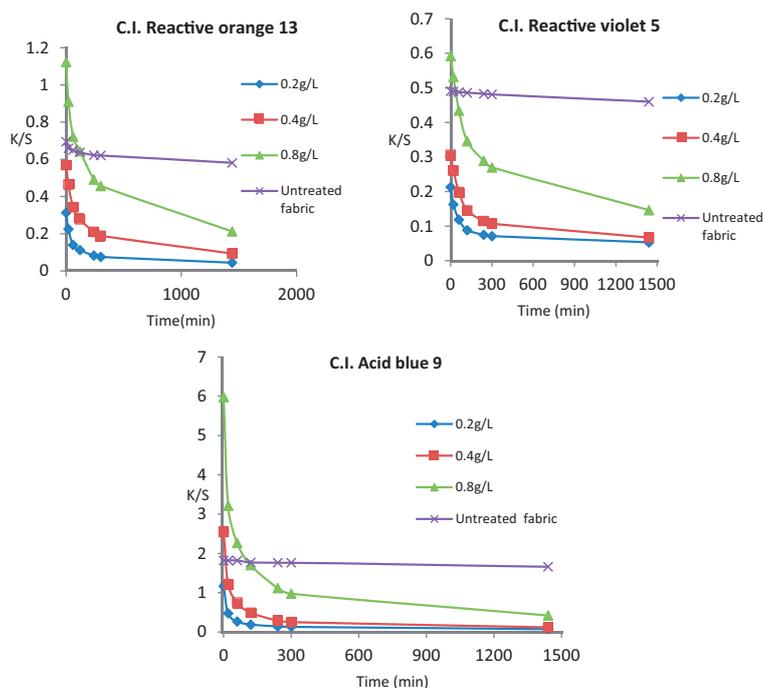


Figure 5. Stains of C.I. reactive orange 13, C.I. reactive violet 5 and C.I. acid blue 9 before, after 300 min and 24 h of exposure to UV light.

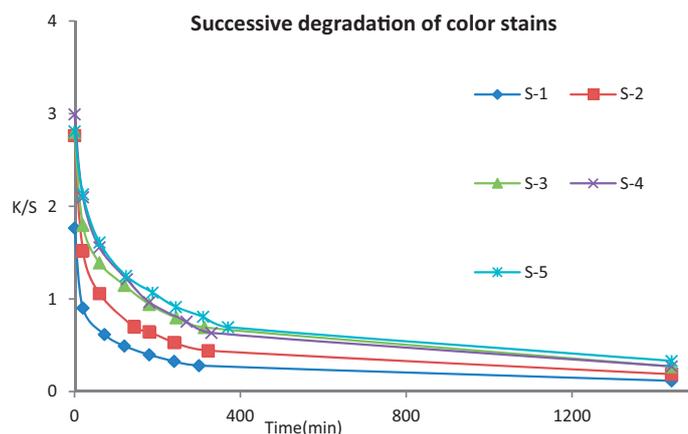
different than solution discoloration. As the dye stain is deposited on nanorods, the part of it which is on top of nanorods degrades quickly because it is completely exposed to UV whereas the dye deposited on the sides of nanorods takes more time. With the increase in initial concentration of dye stains, their degradation slows down. This is due to the same reason described for solution discoloration (shielding effect).



**Figure 6.** Evolution of  $K/S$  values as function of time during UV irradiation of samples stained with C.I. acid blue 9, C.I. reactive orange 13 and C.I. reactive violet 5.

To check the light sensitivity of dyes, the blank experiments were also carried out. For this, untreated PET fabric was stained with each dye solution and exposed to UV light under the same conditions. It was found that there was no significant decrease in  $K/S$  values even after 24 h exposure to UV (Figure 6). Therefore, all three dyes have good light durability. Although the concentrations used for blank experiments were highest (0.8 g/L), the depths of stains were lower than the ones on nanorods functionalized samples. This is due to low absorbency of PET even after plasma treatment which becomes superhydrophilic on functionalization with nanorods.

The functionalized fabric is capable of degrading dye stains more than once. Figure 7 shows the results of five successive stain degradations without intermediate washing. Apparently, the ability to degrade stains decreases with successive degradations. Due to UV activation during first degradation, the hydrophilicity of ZnO is increased [21] which leads to absorption of more dye and the depth of stain is higher than the previous one. This prevents the UV light from reaching to ZnO (shielding effect). Therefore, the degradation of S-2 is relatively slower than S-1.



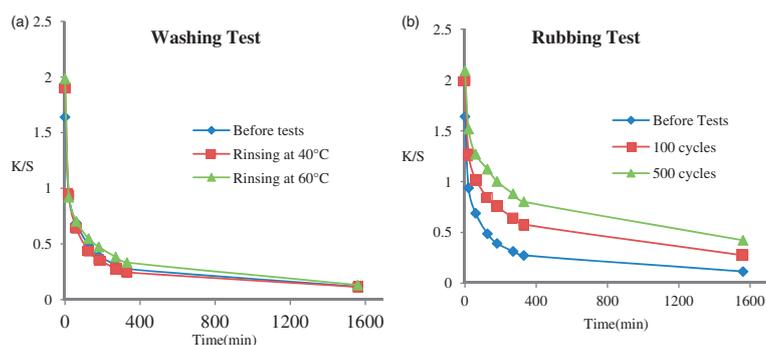
**Figure 7.** Successive stain degradations by functionalized fabric (S-1 = first stain degradation, S-2 = second degradation and so on).

In the three successive degradations, the depth of stains are the same however, their degradations take more time. This is due to the presence of the degraded products of previous stains on the nanorods. These products mask the ZnO rods and reduce its photocatalytic activity.

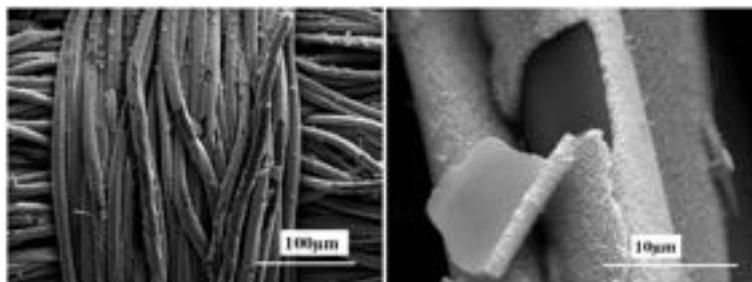
If we compare successive solution discolorations and stain degradations, the functionalized fabric retains its photocatalytic effect even after five solution discolorations but its stain degradability decreases successively. In the solution discoloration, once the solution is decolorized, it is drained and new dye solution is added. Therefore, all the degraded products are removed and they do not interfere in next discoloration process. However, in the stain degradation, the stain is in dry state. Once it is decolorized, the fabric is stained once again by dipping in dye solution without washing the degraded products of previous stain. These products continue to accumulate on fabric after every stain causing a decrease in degradation rate.

#### *Durability of treated samples*

The functionalized fabric has excellent washing durability. It withstands washing tests conducted at 40°C and 60°C. The stain degradation before and after these tests does not show any loss of photocatalytic activity which means that the nanorods treated sample has very good water durability (Figure 8a). Contrary to this, the stain degradations before and after Martindale rubbing tests at 100 and 500 cycles show that there is small decrease in the ability of fabric to degrade color stains. After 100 cycles, the loss in stain degradability is about 6% which increases to 13% after 500 cycles (Figure 8b). Due to rubbing, the nanorods are peeled off from



**Figure 8.** (a) Stain degradation carried out on samples before and after washing tests conducted at 40°C and 60°C for 30 min. (b) Stain degradation carried out on samples before and after Martindale rubbing test at 100 cycles and 500 cycles.



**Figure 9.** Scanning electron microscope (SEM) micrographs of nanorods functionalized fabric showing the removal of nanorods after 100 cycles on Martindale.

fabric surface as shown in Figure 9 which causes the reduction in stain degradability.

### Conclusion

By using hydrothermal method, the ZnO nanorods have been grown on PET fabric, which are single crystalline wurtzite. The fabric contains around 7%w/w ZnO present in the form of nanorods. The functionalized fabric degrades the stains and decolorizes the solution due to photocatalytic effect of ZnO. The fabric sustains the repetitive usage for solution discoloration but its stain degradability decreases after each degradation. The functionalized fabric has excellent washing fastness but fairly good rubbing durability.

The kinetics of self-cleaning and solution discoloration by nanorods functionalized fabric will be studied in the future.

#### Funding

This research received no specific grant from any funding agency in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

#### Acknowledgments

We are also grateful to Christian Courtois, Christian Catel and Gerard Moreau for their support.

#### References

- [1] Bozzi A, Yuranova T, Guasaquillo I, et al. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO<sub>2</sub> at low temperatures under daylight irradiation. *J Photochem Photobiol A* 2005; 174: 156–164.
- [2] Wu D, Long M, Zhou J, et al. Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO<sub>2</sub> through a facile approach. *Surf Coat Technol* 2009; 203: 3728–3733.
- [3] Doh SJ, Kim C, Lee SG, et al. Development of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants. *J Hazard Mater* 2008; 154: 118–127.
- [4] Daneshvar N, Salari D and Khataee AR. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters. *J Photochem Photobiol A* 2003; 157: 111–116.
- [5] Yuranova T, Mosteo R, Bandara J, et al. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coating. *J Mol Catal A Chem* 2006; 244: 160–167.
- [6] Zhang H, Zhu H and Sun R. Fabrication of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticle film on PET fabric by hydrothermal method. *Text Res J* 2012; 82: 747–754.
- [7] Ibrahim NA, Amr A, Eid BM, et al. Poly(acrylic acid)/poly(ethylene glycol) adduct for attaining multifunctional cellulosic fabrics. *Carbohydr Polym* 2012; 89: 648–660.
- [8] Ibrahim NA, Refaie R and Ahmed AF. Novel approach for attaining cotton fabric with multi-functional properties. *J Ind Text* 2010; 40: 65–83.
- [9] Gouvêa CAK, Wypych F, Moraes SG, et al. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere* 2000; 40: 433–440.
- [10] Velmurugan R and Swaminathan M. An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2011; 95: 942–950.
- [11] Çakır BA, Budama L, Topel Ö, et al. Synthesis of ZnO nanoparticles using PS-b-PAA reverse micelle cores for UV protective, self-cleaning and antibacterial textile applications. *Colloid Surface A* 2012; 414: 132–139.
- [12] Pare B, Jonnalagadda SB, Tomar H, et al. ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation. *Desalination* 2008; 232: 80–90.
- [13] Ansari AA, Singh R, Sumana G, et al. Sol-gel derived nano-structured zinc oxide film for sexually transmitted disease sensor. *Analyst* 2009; 134: 997–1002.

- [14] Jiang Y, Wu M, Wu X, et al. Low-temperature hydrothermal synthesis of flower-like ZnO microstructure and nanorod array on nanoporous TiO<sub>2</sub> film. *Mater Lett* 2009; 63: 275–278.
- [15] Gao X, Li X and Yu W. Flowerlike ZnO nanostructures via hexamethylenetetramine-assisted thermolysis of zinc-ethylenediamine complex. *J Phys Chem B* 2005; 109: 1155–1161.
- [16] Wang Z, Qian XF, Yin J, et al. Large-scale fabrication of tower-like, flower-like, and tube-like ZnO arrays by a simple chemical solution route. *Langmuir* 2004; 20: 3441–3448.
- [17] Wahab R, Hwang IH, Kim YS, et al. Photocatalytic activity of zinc oxide microflowers synthesized via solution method. *Chem Eng J* 2011; 168: 359–366.
- [18] Wang RH, Xin JH and Tao XM. UV-blocking property of dumbbell-shaped ZnO crystallites on cotton fabrics. *Inorg Chem* 2005; 44: 3926–3930.
- [19] Ni HK, Zou Q and Fu X. Production of ZnO nanobelts and meso-scale study of mechanical properties. *Chin Phys Lett* 2010; 27: 116801.
- [20] Castañeda L. Synthesis and characterization of ZnO micro- and nano-cages. *Acta Mater* 2009; 57: 1385–1391.
- [21] Ner Y, Asemota C, Olson JR, et al. Nanofiber alignment on a flexible substrate: Hierarchical order from macro to nano. *ACS Appl Mater Interfaces* 2009; 1: 2093–2097.
- [22] Niarchos G, Makarona E and Tsamis C. Growth of ZnO nanorods on patterned templates for efficient, large-area energy scavengers. *Microsyst Technol* 2010; 16: 669–675.
- [23] Park JH, Muralidharan P and Kim DK. Solvothermally grown ZnO nanorod arrays on (101) and (002) single- and poly-crystalline Zn metal substrates. *Mater Lett* 2009; 63: 1019–1022.
- [24] Xu B and Cai Z. Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification. *Appl Surf Sci* 2008; 254: 5899–5904.
- [25] Athauda TJ, Ozer RR and Chalker JM. Investigation of cotton functionalized with ZnO nanorods and its interaction with *E. coli*. *RSC Adv* 2013; 3: 10662–10665.
- [26] Athauda TJ, Butt U and Ozer RR. Hydrothermal growth of ZnO nanorods on electrospun polyamide nanofibers. *MRS Commun* 2013; 3: 51–55.
- [27] Athauda TJ, Hari P and Ozer RR. Tuning physical and optical properties of ZnO nanowire arrays grown on cotton fibers. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013; 5: 6237–6246.
- [28] Athauda TJ and Ozer RR. Nylon fibers as template for the controlled growth of highly oriented single crystalline ZnO nanowires. *Cryst Growth Des* 2013; 13: 2680–2686.
- [29] Ashraf M, Campagne C, Perwuelz A, et al. Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing zinc oxide nanorods. *J Colloid Interface Sci* 2013; 394: 545–553.
- [30] Wahab R, Kim Y-S, Lee K, et al. Fabrication and growth mechanism of hexagonal zinc oxide nanorods via solution process. *J Mater Sci* 2010; 45: 2967–2973.

[TH10]



## Development of Antibacterial Polyester Fabric by Growth of ZnO Nanorods

Munir Ashraf, PhD<sup>1</sup>, Frédéric Dumont, PhD<sup>2</sup>, Christine Campagne, PhD<sup>3</sup>,  
Philippe Champagne<sup>2</sup>, Anne Perwuelz, PhD<sup>3</sup>, Anne Leriche, PhD<sup>2</sup>, Nour-Eddine Chihib<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Gemtex, Roubaix Cedex 1, Nord pas de Calais FRANCE

<sup>2</sup>UVHC, LMCPA, Maubeuge, Nord Pas de Calais FRANCE

<sup>3</sup>Ensait, Gemtex, Roubaix Cedex 1, Nord Pas de Calais FRANCE

<sup>4</sup>ProBioGem, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Correspondance to:

Munir Ashraf email: [munir.ashraf01@gmail.com](mailto:munir.ashraf01@gmail.com)

### ABSTRACT

ZnO nanorods were grown on polyester fabric by hydrothermal process. The seeding of fabric to grow ZnO nanorods was necessary because they did not grow without seeding. An air plasma treatment was carried out on polyester fabric to generate polar groups which could attach ZnO seeds. ZnO nanorods were grown on these seeds. The generation of polar groups was confirmed by XPS analysis. The morphology of nanorods was characterized with SEM and TEM. The quantity of ZnO deposited on fabric in the form of nanorods was estimated to be 5.6 % w/w by atomic absorption spectroscopy. Two Gram negative bacteria; *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa* and a Gram positive; *Staphylococcus aureus* were used for antibacterial activity evaluation by qualitative method. *E. coli* and *S. aureus* were used for quantitative assessment by using NF ISO 20743:2009 Transfer Method. It was noted that the functionalized fabric prevented the growth of bacteria not only on and below the fabric but also in the immediate proximities for all three bacteria. It was also observed that the fabric was more effective against Gram positive as compared to Gram negative bacteria. Moreover, it was shown that UV pre-activation of functionalized fabric enhanced the antibacterial activity.

### INTRODUCTION

Microbial contaminations are harmful not only to human beings, but they also cause severe economic loss because of destruction of industrial and process equipment. The attachment of bacteria on any surface is the first step towards its contamination. Therefore, it is important to kill the bacteria as soon as they come in the vicinity of the surface or attach on it. On the basis of the mechanism of bacterial killing,

the surfaces can be divided into two main categories; contact active biocidal surfaces and biocide releasing surfaces [1].

The contact active or non leaching surfaces are the ones which kill the bacteria when they attach on the surface. These surfaces are treated with compound such as quaternary ammonium compounds, chitosan, and polyhexamethylene biguanide [2, 3] which are chemically bound to the surface and do not release any active species into the environment around them. The biocide releasing or leaching surfaces are the ones treated with compounds which produce reactive oxygen species like hydroxyl radicals and release them into the environment. These species kill the bacteria before they attach themselves on the surface [4]. Classically, silver and TiO<sub>2</sub> have been used as biocide releasing antibacterial agents [4-6]. For example, textile surfaces were treated with TiO<sub>2</sub> for antibacterial activity [7] and Orthodontic ceramic brackets were coated with nanoparticles of TiO<sub>2</sub> to avoid the growth of *Streptococcus mutans* and *Candida albicans*[8].

Recently, ZnO has been used as an interesting antibacterial agent which represents a good alternative to TiO<sub>2</sub> [9-11]. The possibility to fabricate various types of nanostructures and to functionalize different surfaces also makes it a versatile material. The most commonly fabricated structures of ZnO include nanofilms [12], nano-flower like structures [13-16], nano-dumbbell shaped [17] nanobelts [18], nano-cages [19] and nanorods [20-22]. All these structures have been used for applications such as photodetection, gas sensing, and dye sensitized.

Various nanostructures of ZnO have been used to functionalize different surfaces for antibacterial purposes. For example, ZnO nano-flower like structures were deposited on cotton fabric with the help of binder to develop an antibacterial textile [23]. The ZnO nanoparticles embedded in polyurethane films were prepared which have excellent antibacterial activity [24]. During recent years, a new method was developed to grow the nanorods of ZnO directly on the solid surfaces. For this purpose, seeds are deposited on the surface and nanorods are grown subsequently by a hydrothermal process. Nanorods were grown on solid substrate by seeding method to study the antibacterial activity against *Escherichia coli* and a Gram positive bacterium *Bacillus atrophaeus* [25]. The ZnO treated surfaces produce hydroxyl free radicals which have the ability to kill the bacteria not only when they attach on the surface but also in the proximity of the surface [26]. ZnO has been used as a food additive and is the most commonly used zinc source in the fortification of cereal-based foods. Because of its antimicrobial properties, ZnO has been incorporated into the linings of food cans in packages for meat, fish, corn, and peas to preserve color and to prevent spoilage [27]. It has recently been shown that ZnO is nontoxic for human cells [28].

The objective of the present study was to functionalize polyester fabric by growing zinc oxide nanorods using a hydrothermal method and to study the antibacterial activity of the functionalized fabric by quantitative and qualitative methods. For qualitative assessment, a Gram positive bacterium; *Staphylococcus aureus* and two Gram negative bacteria; *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* (ATCC 8739) were used whereas, *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* (ATCC 8739) were used for quantitative assessment by NF ISO 20743:2009 Transfer Method.

## MATERIALS AND METHODS

### Functionalization of Polyester (PET) Fabric

A plain-woven PET fabric made of 9-10 $\mu$ m fibers was used. The plasma treatment was carried out on clean and spinning oil free PET fabric to generate polar groups. The atmospheric air plasma device used in this study was from the "Coating Star" Systems (Ahlbrandt system). Dielectric Barrier Discharge (DBD) was created in air at atmospheric pressure. The following machine parameters were used: speed 2 m.min<sup>-1</sup>, electrical power 750 W, and frequency 26 kHz. The sample was treated twice on each side.

To check the effectiveness of plasma treatment, the water contact angle (WCA) was measured by the tensiometric method on balance GBX-3S. The WCA on PET surface before treatment was 95° and decreased to 30° for plasma treated PET surface. This result confirms the creation of polar groups at the surface of PET. In order to check the presence of thin layer of oligomer if any, formed during plasma treatment, a tensiometric test was carried out. The surface tension of water was checked before and after immersion of a piece of plasma-treated PET fabric in water for 5 minutes. It was found that there was no change in surface tension of water before (72.9m N.m<sup>-1</sup>) and after (72.8m N.m<sup>-1</sup>). This showed the absence of oligomers on the surface of fabric, because if any organic impurities (oligomers) had moved from fabric to water, the surface tension of water would have been reduced.

### Growth of Nanorods

The growth of nanorods was done with the seeding technique by using a hydrothermal method [21, 29, 30]. In the first step, ZnO seeds were prepared by using zinc acetate dihydrate (ACS reagent  $\geq$  98 % from Sigma Aldrich) 90 mM.l<sup>-1</sup> and sodium hydroxide 75 mM l<sup>-1</sup>. Solutions of both chemicals were prepared in absolute methanol. Then, sodium hydroxide solution was added slowly to zinc nitrate dihydrate solution in round bottom flask. The mixture was refluxed at 60 °C for three hours. The plasma treated PET fabric was immersed in this seed solution for five minutes, then padded at nip pressure of two bars and dried at 120 °C for two minutes. This process was repeated five times to ensure uniform application of seeds on each fiber. Finally, seeded fabric was cured at 170 °C for eight minutes.

To grow the nanorods, 100 mM.l<sup>-1</sup> zinc nitrate hexahydrate (reagent grade, 98 % Sigma Aldrich) and 100mM.l<sup>-1</sup> hexamethylenetetramine solutions were used. Seeded PET fabric was placed in 250 ml solution of each reagent. The mixture was stirred at 90 °C for four hours. Then, the sample was washed in distilled water five times and dried at 120 °C for ten minutes.

## CHARACTERIZATION

### Nanorods

The generation of polar groups on polyester fabric by plasma treatment was characterized by XPS. SSX 100/206 photoelectron spectrometer from Surface Science Instruments (USA) equipped with a monochromatized micro focused Al X-ray source (powered at 20 mA and 10 kV) was used for this purpose. The angle between the surface normal and the axis of the analyser lens was 55°.

The morphologies of ZnO nanorods grown on PET fabric were characterized using a HITACHI S-3500N scanning electron microscope. To get the high resolution of SEM images, the samples were coated with an ultrathin layer of gold. To study the fine details of nanorods grown on PET fabric; morphology, crystal orientation, and lattice structure, a FEI Tecnai G2 20 transmission electron microscope (TEM) was used. The nanorods were scraped from the surface and used for this study.

In order to determine the amount of zinc oxide present on fabric in the form of nanorods, Atomic Absorption Spectroscopy PERKIN ELMER 1100 B was carried out. A piece of functionalized textile (about 20 cm<sup>2</sup>) was weighed and then stirred in chlorohydric acid (1M. l<sup>-1</sup>) for an hour. After complete dissolution of Zn<sup>2+</sup> species, the obtained solution was filtered and diluted. Thanks to the factors of dilution and initial weight of the textile, it was possible to calculate an average of weight percentage of ZnO/PET.

#### **Evaluation of Antibacterial Activity**

Two Gram negative bacteria: *Escherichia coli* ATCC 8739 and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, and a Gram positive bacterium: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 were used. Pre-cultures were performed at 37 °C for 24 h by the inoculation of Muller Hinton (MH) broth (5 ml) (Biocar Diagnostic, Beauvais, France) with a colony of the desired bacterium. A culture was then prepared by injecting 0.1 ml of bacterial suspension into 5 ml of MH broth. The overnight cultures performed at 37 °C were used to prepare cell suspensions of (1-3) x 10<sup>6</sup> Colony-Forming Units.ml<sup>-1</sup> (CFU.ml<sup>-1</sup>) into a fresh MH broth. These cell suspensions were used for qualitative or quantitative antibacterial experiments to study the antibacterial effect of the plasma treated polyester fabric by growing zinc oxide nanorods.

#### **Qualitative Antibacterial Assessment**

The Muller Hinton (Biocar Diagnostic, Beauvais, France) agar plates were inoculated with 1 ml of the dilution described above. Afterward, a swatch of the test sample (1.2 cm in diameter) was placed on the agar surface and incubated at 37 °C for 24 h before observation. At least 3 repetitions of each fabric were performed

#### **Quantitative Antibacterial Assessment**

Reduction of bacterial growth on the finished samples was estimated for the Gram negative bacteria *Escherichia coli* (ATCC 8739) and the Gram positive bacteria *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) using the NF ISO 20743:2009 Transfer Method. The agar

plates were inoculated with 1 ml of a Muller Hinton (Biocar Diagnostic, Beauvais, France) nutrient broth culture containing (1-3) x 10<sup>6</sup> CFU ml<sup>-1</sup>. Afterward, a swatch of the test sample (3.8 cm in diameter) was placed on the agar surface and pressed down with a 200 g cylindrical weight for 60 ± 5 s. For each test, 6 samples were used. Three of them were removed from the agar surface and immediately analyzed for counting; the three other test samples were then removed from the agar surface, placed in a container with the transferred surface face up, and incubated at 37 °C for 24 h in a humidity chamber. For each fabric, 20 ml of neutralizing solution was poured on the test sample in a sterile bag and shaken vigorously using a stomacher shaker for 1 min on each side of the bag.

Serial dilutions were performed with sterilized in physiological saline (0.85 % NaCl) with tryptone (0.1 %) (Biocar Diagnostic, Beauvais, France), and the appropriate dilutions were plated onto agar medium as required by the ISO 20743:2007(F) standard and incubated at 37 °C for 24 h.

The antibacterial activity (A) of the functionalized polyester fabric was calculated as follows:

$$A = (\log C_i - \log C_0) - (\log T_i - \log T_0) \quad (1)$$

Where

- A is the antibacterial activity value
- log C<sub>0</sub> and log C<sub>i</sub> are the decimal logarithm average corresponding to the number of bacteria obtained from the three untreated samples immediately after inoculation and after an incubating period of 24h respectively.
- log T<sub>0</sub> and log T<sub>i</sub> is the decimal logarithm average corresponding to the number of bacteria obtained from the three functionalized samples immediately after inoculation and after an incubating period of 24 h.

## **RESULTS AND DISCUSSIONS**

### **Nanorods**

Figure 1-a shows the SEM micrograph of a sample on which nanorods were grown without seeding. They did not grow on the surface. There were few nanorods deposited on fibers which grew in the solution. Then, the seeding method was adopted. In this method, ZnO seeds were deposited on the surface which provided the sites for the uniform growth of nanorods [29, 31]. For this, the fabric was seeded and nanorods were grown which grew only on scattered places. Polyester is hydrophobic and does not have

any polar groups which can attach the seeds. Therefore, the seeds were removed from fabric during the growth process. To attach these seeds on fabric, polar groups were generated by plasma treatment. The *Figure 1-b* shows the micrograph of nanorods grown on seeded fabric after plasma treatment. Highly oriented and perpendicular to fiber surface nanorods grew all over the surface. This uniform growth is attributed to the attachment of seeds. The XPS analysis of fabric surface before and after treatment confirmed the generation of polar groups *Table I*. It shows that O/C ratio was increased after plasma treatment due to the generation of oxidized carbons (C-O and -(C=O)-O).

The plasma treatment had very minor effect on mechanical properties of fabric and also there was no weight loss of fabric which happened if the fabric was treated with caustic soda [30]. No cavitation was observed and the fabric retained its tensile strength after plasma treatment (strength retention > 95 %).

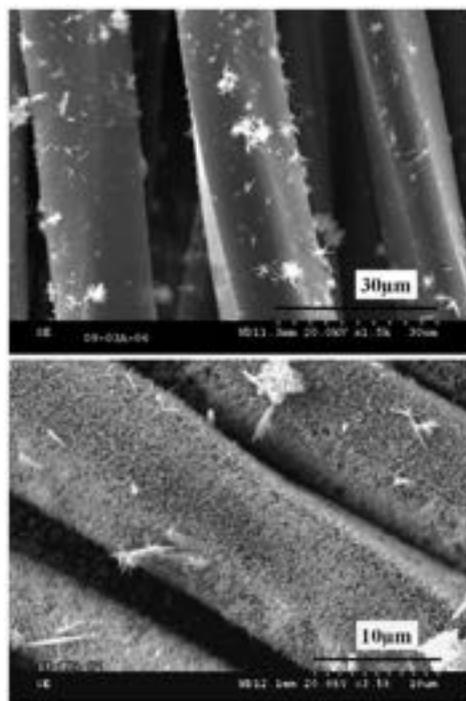


FIGURE 1. SEM image of nanorods grown; (a) on PET fabric without seeds. (b) on seeded PET fabric after plasma treatment.

TABLE I. Chemical composition of PET fabric before and after plasma and after plasma treatment determined by XPS.

Sample	-(C=O)-O-	-C-O-	-C-C-
	288.8eV	286.3eV	284.8eV
PET	14.68%	25.71%	59.60%
Plasma treated PET	21.70%	28.64%	49.66%

The TEM images are presented in *Figure 2*. These images were made after scraping the nanorods from the fabric. The *Figure 2-a* shows that nanorod grows in taper shape; its diameter at the bottom is about 100nm which decreases to 50nm at the top. It also confirms that the nanorods are highly crystalline *Figure 2-b*. The selected area electron diffraction SAED shows that the nanorods grow as mono crystals with hexagonal unit cell (wurtzite).

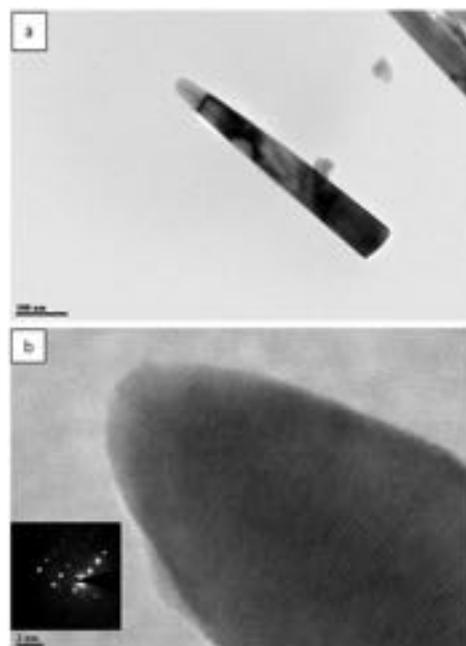


FIGURE 2. (a). TEM images of nano rod (b). high resolution of TEM image and saed in inset.

The atomic absorption spectroscopy gave mass concentration of Zn species present in acidic aqueous solution used to dissolve ZnO deposited on fabric. An average of 5.6 % w/w Zn was calculated.

## ANTIBACTERIAL ACTIVITY

### Qualitative Assessment

The qualitative antibacterial activity of functionalized fabric was evaluated by using one Gram positive; *S. aureus* and, two Gram negative bacteria; *E. coli* and *P. aeruginosa*. The functionalized and as-received samples were placed on agar plates containing these bacteria. After 24 hours of incubation in the dark, it was observed that the bacteria grew below, on, and in the immediate proximities of untreated samples but the functionalized samples inhibited their growth not only on the top and below but also in their vicinities. This phenomenon was observed more remarkably for *S. aureus* than other two bacteria. The antibacterial activity was approximately same for both Gram negative bacteria; *E. coli* and *P. aeruginosa*.

The inhibition of bacteria above and below the functionalized samples can be due to both physical and chemical reasons. ZnO has + 24 mV zeta potential at 7.2 pH whereas the surfaces of bacteria are negatively charged. The bacteria attach on ZnO surface due to electrostatic interaction [32]. If the size of ZnO is very small like in our case, the tips of the nanorods are around 50nm, they can penetrate the cells membranes leading to their disintegration and malfunctioning of the permeability barrier [33] which cause the death of bacteria. The second important reason for bacterial growth inhibition by ZnO is the production of reactive oxygen species (ROS) which includes  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . As the bacteria carry negative charge on the surface, therefore, the penetration of  $\text{O}_2^{\cdot-}$  seems impossible but the hydroxyl radical and hydrogen peroxide can penetrate into the cell membrane which leads to the death of bacteria.

The functionalized samples inhibit the bacterial growth in their immediate proximities as well. To understand whether this inhibition is due to leaching of  $\text{Zn}^{2+}$ , the neutralizing solutions in contact with textile were collected after the bacterial extraction of the samples and the atomic absorption spectroscopy was carried out to determine the presence of Zn. It was found that it contained  $0.0473 \pm 0.0042 \text{ g.l}^{-1}$  of Zn. This shows that in bacterial culture, ZnO dissolve and generate  $\text{Zn}^{2+}$  ions which attach on the bacterial surface and prevent the growth of bacteria in the vicinities of the functionalized samples.

To study the effect of UV pre-activation on antibacterial activity of functionalized fabric, the samples were exposed to UV light for 24 hours. Then antibacterial activity was tested for *S. aureus*. It was noted that the area of immediate proximity of the sample where the growth of bacteria was prevented, had increased. In order to estimate the mortality of bacteria by the functionalized fabric and the effect of UV pre-activation on this mortality, quantitative evaluation of antibacterial activity was carried out.

### Quantitative Assessment Under Laboratory Conditions

The quantitative assessment of the antibacterial activity of the functionalized fabric was performed on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. As both the Gram negative bacteria showed similar antibacterial activity in qualitative test. Therefore, a second Gram negative bacteria (*P. aeruginosa*) was not used for quantitative assessment. Figure 3 shows the cell count of *S. aureus* and *E. coli* obtained from control and the functionalized fabrics after their contamination ( $t = 0$ ) and after their incubation period of 24 h ( $t = 24 \text{ h}$ ).

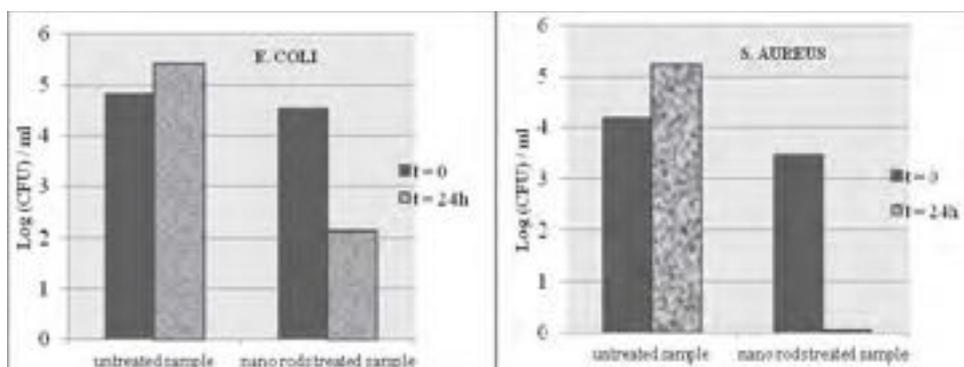


FIGURE 3. Counting of *S. aureus* and *E. coli* population directly after inoculation ( $t = 0$ ) and after an incubating period of 24 h ( $t = 24 \text{ h}$ ) on control and functionalized fabrics.

Our findings show that the antibacterial activity of functionalized fabric is much higher on *S. aureus* as compared to *E. coli*. The cell enumeration of *S. aureus* from the contaminated functionalized sample shows a decrease of the initial cell count from 3.5 CFU.ml<sup>-1</sup> to up ca 0 CFU.ml<sup>-1</sup> after 24 h of incubation, under dark conditions. However, *S. aureus* enumeration carried out on the control fabric shows an increase of the cell count of ca 1 log CFU.ml<sup>-1</sup> after 24 h of incubation, under dark conditions. The results obtained for *E. coli* show a decrease of the initial cell count from 4.5 log CFU.ml<sup>-1</sup> to 2 log CFU.ml<sup>-1</sup> after 24 h of incubation, under dark conditions. The cell count performed on control fabric show an increase of *E. coli* cell count from 4.7 log CFU.ml<sup>-1</sup> to 5.3 log CFU.ml<sup>-1</sup>. The calculation of the antibacterial activity of the functionalized fabric on the basis of the NF ISO 20743:2009 (Eq. 1) gave a value of 4.5 against *S. aureus* and 3 against *E. coli*. The percentage cell death of the bacteria was calculated by using the following formula;

$$\text{Percentage mortality} = (\log T_1 - \log C_t) \times 100 / \log T_1 \quad (2)$$

48 hours UV pre-activation respectively. The percentage cell death increased from 96 % to 99 % after 24 hours of UV activation.

Due to UV illumination, the electron present in the valence band jumps to the conduction band which causes generation of positive hole and electron pair. Some of the positive holes react with the lattice oxygen leading to the formation of surface oxygen vacancies. Similarly, the electrons generated react with surface metal (Zn) to reduce it from Zn<sup>++</sup> to Zn<sup>+</sup> to form defective sites [37]. The water and oxygen may compete to adsorb on them. The defective sites are kinetically more favorable for hydroxyl adsorption than oxygen adsorption [38]. After UV illumination, the surface of ZnO will be rich in hydroxyl which is one of the reactive oxygen species and has ability to kill bacteria.

The antibacterial activity on *S. aureus* presented in Figure 3 is higher (A=4.47) than the one presented in Figure 4 for the sample (A=4.29) placed in complete dark. The difference is 34 % if represented without log. According to norm, the acceptable tolerance is 20 %. Therefore, this difference is really significant. Although the samples used were the same, the one used to study the UV effect was first put in complete darkness before carrying out the test; whereas, the other was used as prepared without putting it in darkness. It must have been activated by the sun light and the normal tube light because both contain some amount of UV light.

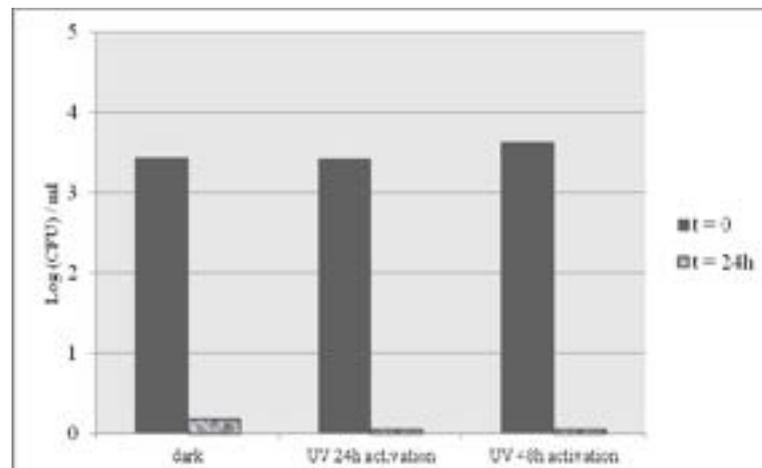


FIGURE 4. Counting of *S. aureus atcc 6538* population (in decimal logarithm average per milliliter) directly after inoculation (t=0) or after an incubating period of 24h (t= 24 h) on functionalized fabrics conserved in dark, after 24 h of UV activation, and after 48 h of UV activation.

### CONCLUSION

Polyester fabric was successfully functionalized with ZnO by growing nanorods on plasma treated polyester fabric. This fabric showed the ability to kill the bacteria and to prevent its growth. The antibacterial activity of functionalized fabric for *S. aureus* was much higher than for *E. coli*. The mortality of *S. aureus* and *E. coli* after 24 hours incubation was 99 % and 53 % respectively. The effect of UV pre-activation was studied and it was found that the antibacterial activity was increased after 24 and 48 hours of UV activation.

### ACKNOWLEDGEMENTS

We are thankful to higher education commission of Pakistan for sponsoring this project. We are also grateful to Christian COURTOIS, Christian CATEL, Ahmed ADDAD and Gerard MOREAU for their support.

### REFERENCES

- [1] Siedenbiedel, F. and Tiller, J. C., *Polymers* 4(1):46.
- [2] Yuan, G. and Cranston, R., *Textile Research Journal* 78(1):60(2008).
- [3] Shalev, T., Gopin, A., Bauer, M., et al., *Journal of Materials Chemistry* 22(5):2026.
- [4] Maneerat, C. and Hayata, Y., *International Journal of Food Microbiology* 107(2):99(2006).
- [5] Sondi, I. and Salopek-Sondi, B., *Journal of Colloid and Interface Science* 275(1):177(2004).
- [6] Eduardo, J. F. n., Jorge, G. a.-B., Antonio, L., et al., *Nanotechnology* 19(18):185602(2008).
- [7] Kiwi, J. and Pulgarin, C., *Catalysis Today* 151(1-2):2.
- [8] Özyıldız, F., Güden, M., Uzel, A., et al., *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 15(4):680.
- [9] Chao, C.-H., Huang, J.-S., and Lin, C.-F., *The Journal of Physical Chemistry C* 113(2):512(2008).
- [10] Velmurugan, R. and Swaminathan, M., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95(3):942.
- [11] Quintana, M., Marinado, T., Nonomura, K., et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 202(2-3):159(2009).
- [12] Ansari, A. A., Singh, R., Sumana, G., et al., *Analyst* 134(5):997(2009).
- [13] Jiang, Y., Wu, M., Wu, X., et al., *Materials Letters* 63(2):275(2009).
- [14] Gao, X., Li, X., and Yu, W., *The Journal of Physical Chemistry B* 109(3):1155(2005).
- [15] Wang, Z., Qian, X.-f., Yin, J., et al., *Langmuir* 20(8):3441(2004).
- [16] Wahab, R., Hwang, I. H., Kim, Y.-S., et al., *Chemical Engineering Journal* 168(1):359.
- [17] Wang, R. H., Xin, J. H., and Tao, X. M., *Inorganic Chemistry* 44(11):3926(2005).
- [18] Ni, H.-K. and et al., *Chinese Physics Letters* 27(11):116801.
- [19] Castañeda, L., *Acta Materialia* 57(5):1385(2009).
- [20] Ner, Y., Asemota, C., Olson, J. R., et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* (2009).
- [21] Niarchos, G., Makarona, E., and Tsamis, C., *Microsystem Technologies* 16(5):669.
- [22] Park, J. H., Muralidharan, P., and Kim, D. K., *Materials Letters* 63(12):1019(2009).
- [23] Sivakumar, P. M., Balaji, S., Prabhawathi, V., et al., *Carbohydrate Polymers* 79(3):717.
- [24] Li, J. H., Hong, R. Y., Li, M. Y., et al., *Progress in Organic Coatings* 64(4):504(2009).
- [25] Tam, K. H., Djuricic, A. B., Chan, C. M. N., et al., *Thin Solid Films* 516(18):6167(2008).
- [26] Wang, Y., Huang, F., Pan, D., et al., *Chemical Communications* (44):6783(2009).
- [27] Xie, Y., He, Y., Irwin, P. L., et al., *Applied and Environmental Microbiology* 77(7):2325.
- [28] Reddy, K. M., Feris, K., Bell, J., et al., *Applied Physics Letters* 90(21):213902(2007).
- [29] Yi, S. H., Choi, S. K., Jang, J. M., et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 313(2):705(2007).
- [30] Zhou, Z., Zhao, Y., and Cai, Z., *Applied Surface Science* In Press, Corrected Proof.
- [31] Zhou, Z., Zhao, Y., and Cai, Z., *Applied Surface Science* 256(14):4724.
- [32] Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., et al., *Journal of Nanoparticle Research* 9(3):479(2007).
- [33] Applerot, G., Lipovsky, A., Dror, R., et al., *Advanced Functional Materials* 19(6):842(2009).
- [34] Tayel, A. A., El-Tras, W. F., Moussa, S., et al., *Journal of Food Safety* 31(2):211.
- [35] Espitia, P., Soares, N. d. t., Coimbra, J. I. d., et al., *Food and Bioprocess Technology* 5(5):1447.
- [36] Sonohara, R., Muramatsu, N., Ohshima, H., et al., *Biophysical Chemistry* 55(3):273(1995).
- [37] Sun, R.-D., Nakajima, A., Fujishima, A., et al., *The Journal of Physical Chemistry B* 105(10):1984(2001).
- [38] Feng, X., Feng, L., Jin, M., et al., *Journal of the American Chemical Society* 126(1):62(2003).

[TH11]

Article

 Journal of  
Industrial Textiles

0(00) 1–17

© The Author(s) 2014

Reprints and permissions:

sagepub.co.uk/journalsPermissions.nav

DOI: 10.1177/1528083714562086

jit.sagepub.com



## Study the multi self-cleaning characteristics of ZnO nanorods functionalized polyester fabric

Munir Ashraf<sup>1</sup>, Philippe Champagne<sup>2,3</sup>,  
Christine Campagne<sup>2,4</sup>, Anne Perwuelz<sup>2,4</sup>, Frédéric Dumont<sup>2,3</sup>  
and Anne Leriche<sup>2,3</sup>

### Abstract

The conditions to make nanorods functionalized fabric superhydrophobic have been optimized to obtain three kinds of self-cleaning characteristics such as physical, chemical, and biological. Physical self-cleaning is the lotus effect which is characterized by measuring both water contact and sliding angles. Chemical self-cleaning is the degradation of color stains and solutions due to photocatalytic effect of ZnO when exposed to ultraviolet. Biological self-cleaning refers to the antibacterial activity of functionalized fabric which is characterized by using a Gram-negative bacterium (*Escherichia coli*) and a Gram-positive bacterium (*Staphylococcus aureus*) by both qualitative and quantitative methods using NF ISO 20743:2009 transfer method. The chemical and biological self-cleanings are studied on nanorods functionalized fabric before and after hydrophobization.

### Keywords

Self-cleaning, functionalization, lotus effect, antibacterial activity, photocatalytic effect

### Introduction

Self-cleaning textiles are the ones which clean themselves without any substantial physical assistance. These textiles can be divided into three categories, namely,

<sup>1</sup>National Textile University, Faisalabad, Pakistan

<sup>2</sup>Univ Lille Nord de France, Lille, France

<sup>3</sup>Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés, Maubeuge, France

<sup>4</sup>ENSAIT, GEMTEX, UPRES EA 2461, Roubaix, France

### Corresponding author:

Munir Ashraf, National Textile University, Sheikhpura Road, Faisalabad 37610, Pakistan.

Email: munir.ashraf01@gmail.com

physical, chemical, and biological self-cleanings. The physical self-cleaning refers to lotus effect that can be defined as the cleaning of lotus leaves due to the rolling of rain droplets on them. The lotus leaves exhibit this characteristic due to the presence of hierarchical roughness structure, i.e., micro-roughness covered with hydrophobic nano-roughness [1–3]. In various studies [4–8], textiles have been functionalized with different nanostructures to generate roughness on fibers which on modification with hydrophobic compounds exhibited physical self-cleaning (lotus effect).

The chemical self-cleaning means the degradation of color stains or discoloration of solutions in contact with fabric. For this, the fabric is functionalized with photocatalysts which produce hydroxyl radicals on ultraviolet (UV) light activation. This radical is highly oxidative and non-selective with high-redox potential ( $E_0 = +3.06$  V) [9]. Therefore, it degrades stains and other organic species. Recently, the textiles have been treated with nanoparticles of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) which degraded red wine stains [10–12] and decolorized methyl orange solution [13].

The biologically self-cleaning textiles have the ability to kill bacteria attached on them and prevent their growth. Several attempts have been made to develop antibacterial fabrics using organic and inorganic species. Nylon fabrics have been functionalized with quaternary ammonium salts to develop antibacterial activity [14,15]. Natural materials like chitosan have also been used to develop antibacterial textiles [16,17]. Inorganic materials, particularly, nanostructures of silver (Ag) and zinc oxide (ZnO) have been used to treat textiles for imparting antibacterial activity. Cotton fabric has been functionalized with ZnO nanoparticles which inhibits the growth of *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumonia* [18]. In another study, the textile has been functionalized with Ag which prevented growth of bacteria like *Escherichia coli* K-12 [19]. Cotton fabric deposited with silica particles functionalized with Ag nanoparticle has shown excellent antibacterial activity [20].

It is evident from literature that each type of self-cleaning has been developed individually on different textiles. Recently, some attempts have also been made to integrate more than one self-cleaning characteristics into one fabric. The polyester fabric has been treated with  $\text{TiO}_2$  and Ag nanoparticles using polysiloxane. The functionalized fabric shows chemical self-cleaning by degrading dye stains and antibacterial activity [21]. The cotton fabric functionalized with ZnO nanowires exhibits UV protection, chemical, and physical self-cleanings [22]. In another study, ZnO nanoparticles have been attached on the cotton fabric using polystyrene-block-poly(acrylic acid) copolymer for biological self-cleaning against *E. coli* and *S. aureus* and chemical self-cleaning by discoloration of methylene blue solution [23]. So far, two self-cleanings have been developed on one fabric.

ZnO appears to be excellent functionalizing material due to its photocatalytic effect [24,25], antibacterial characteristics, [26,27], and the possibility to grow various kinds of nanostructures on different surfaces [28–31]. These properties of ZnO are yet to be used in textiles. Therefore, the objective of present study is to use ZnO as functionalizing material for polyester fabric to integrate all the three

self-cleanings. For this, ZnO nanorods are grown on the fabric to generate nano-roughness which on treatment with octadecyltrimethoxysilane (ODS) exhibits physical self-cleaning. The fabrics with ZnO nanorods have photocatalytic effect and antibacterial properties. However, when ODS is added, these properties are reduced. The challenge of this research was to find the best conditions for ODS hydrophobization to obtain all three properties on the same sample.

## Materials and processes

### *Growth of nanorods*

The plain woven plasma-treated polyester polyethylene terephthalate (PET) fabric was functionalized with ZnO nanorods according to our recently published work [32]. The fabric was seeded with ZnO seeds which were prepared by using 90 mM zinc acetate dihydrate (ACS reagent  $\geq 98\%$  from Sigma Aldrich) and 75 mM sodium hydroxide. This seeded fabric was placed in 100 mM solutions of zinc nitrate hexahydrate (reagent grade 98%, Sigma Aldrich) and hexamethylenetetramine (ACS reagent grade assay  $\geq 99.0\%$ , Sigma Aldrich) at  $90^\circ\text{C}$  for 4 h. Then, the sample was rinsed five times in distilled water and dried at  $120^\circ\text{C}$  for 10 min. The sample obtained is called N.

### *Hydrophobization*

PET fabric functionalized with ZnO nanorods was modified with ODS (Sigma Aldrich, Technical grade 90%). Two methods, solution method (samples S) and vapor deposition method (samples V), were used to apply ODS on the treated PET fabric.

In solution method, ODS solutions with its various concentrations (0.05% to 4% v/v) were prepared in absolute ethanol (Carlo Erba 99.7%). The nanorods functionalized fabric samples were placed in these solutions for 24 h at  $40^\circ\text{C}$  and cured at  $150^\circ\text{C}$  for 5 min. In vapor deposition method, 200  $\mu\text{L}$  of ODS was placed in ceramic dish at the bottom of Teflon bottle in which samples were held vertically, and the bottle was placed in an oven at  $150^\circ\text{C}$  for 1, 2, 3 and 4 h.

## Characterization

### *Nanorods*

The morphologies of nanorods were characterized by scanning electron microscope (SEM; HITACHI S-3500N). As samples were not conducting, they were metalized with ultrathin coating of gold in order to avoid accumulation of static charges on surface and to obtain high-resolution images. FEI Tecnai G2 20 transmission electron microscope was also used to study the morphology and size of nanorods. Nanoscope III from Digital Instrument was used for atomic force microscopy

(AFM) imaging in the AFM mode. The chemical compositions of samples were characterized by using XPS. SSX 100/206 photoelectron spectrometer from Surface Science Instruments (USA) equipped with a monochromatized micro focused Al X-ray source (powered at 20 mA and 10 kV) was used for this purpose. The angle between the surface normal and the axis of the analyser lens was equal to 55°.

#### *Physical self-cleaning (lotus effect)*

The physical self-cleaning was characterized on samples S and V by measuring water contact angle (WCA) and water sliding angle (WSA). The WCA measurements were carried out using sessile drop method using Digidrop from GBX, France. On each sample, six measurements were made with 5 µl of water droplet. The WSA was determined according to procedure described elsewhere [32].

#### *Chemical self-cleaning*

The chemical self-cleaning was studied by stain degradation and solution discoloration. The C.I. acid blue 9 was chosen for this because it is extensively used in food stuffs. The staining of fabric functionalized with just nanorods (N) was made by dipping the sample in dye solution in water, whereas the hydrophobic fabrics S and V could only be stained when the color was dissolved in acetone. Then they were dried in an oven. For solution discoloration, the sample N was immersed in aqueous solution of acid blue 9, but it was not possible to dip samples S and V due to hydrophobicity. Therefore, they were first soaked in acetone and then immersed in dye solution.

The UV light exposure was carried out at a distance of 18 cm from UV source (300 nm–400 nm with maximum emission at 368 nm) in the light box (VeriVide CAC60). The stain degradation was characterized by measuring the K/S values of the samples with the help of DATA COLOR spectrophotometer SPECTRA FLASH SF 600 PLUS. According to Kubelka-Munk equation,  $K/S = (1-R)^2/2R$ , where K = absorption coefficient, S = scattering coefficient, and R = reflectance. The K/S values are directly proportional to the amount of color present on a surface. To study the solution discoloration, the absorbance of dye solution in contact with fabric sample was measured at  $\lambda = 628$  nm by using JASCO UV/VIS spectrophotometer V-530.

#### *Biological self-cleaning (antibacterial activity)*

Biological self-cleaning of the fabric was studied on samples N, V, and S. A Gram-negative (*E. coli* ATCC 8739) and Gram-positive (*S. aureus* ATCC 6538) bacteria were used for this purpose. For the experiments, liquid cultures were prepared by inoculating colonies into test tubes containing 5 mL of Muller Hinton (MH) broth (Biocar Diagnostic, Beauvais, France) maintained at 37°C for 24 h. A subculture was then prepared by injecting 0.1 mL of bacterial

suspension into 5 mL of MH broth, and this was grown at the same temperatures as those described above. Cells were harvested after 18 to 24 h growth period. A dilution of the cell culture was then performed by injecting correct volume of the culture described above into 50 mL of MH broth in order to obtain a cell concentration of  $(1-3) \times 10^6$  colony-forming units of bacteria which could be immediately used for experiments. The antibacterial activity was studied by qualitative and quantitative method.

**Qualitative evaluation:** The MH (Biocar Diagnostic, Beauvais, France) agar plates were inoculated with 1 mL of the dilution described above. Afterward, a swatch of the test sample (1.2 cm in diameter) was placed on the agar surface and incubated at 37°C for 24 h before observation. For each sample, the test was repeated three times.

**Quantitative evaluation:** Reduction of bacterial growth on the functionalized samples was estimated for Gram-negative bacterium *E. coli* (ATCC 8739) and the Gram-positive bacterium *S. aureus* (ATCC 6538) using NF ISO 20743:2009 Transfer Method.

Agar plates were inoculated with 1 mL of a MH (Biocar Diagnostic, Beauvais, France) nutrient broth culture containing  $(1-3) \times 10^6$  colony-forming units of bacteria. Afterward, a swatch of the test sample (3.8 cm in diameter) was placed on the agar surface and pressed with a 200 g cylindrical weight for  $60 \pm 5$  s. For every sample (N, S, and V), six swatches were used: three of them were removed from the agar surface and immediately analyzed for counting and three remaining were then removed from the agar surface, placed in a container with the transferred surface face up, and incubated at 37°C for 24 h in a humidity chamber. For each fabric, 20 mL of neutralizing solution was poured on the test sample in a sterile bag and shaken vigorously using a stomacher shaker for 1 min on each side of the bag.

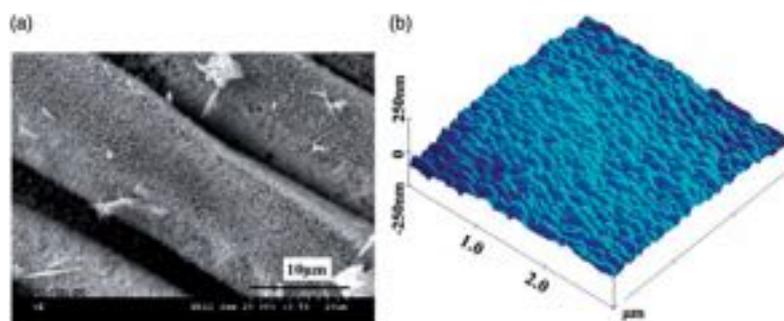
Serial dilutions were made with sterilized peptone water (Biocar Diagnostic, Beauvais, France), and the suspensions were placed on MH nutrient agar and incubated at 37°C for 24 h.

The antibacterial activity (A) on the functionalized sample in comparison to the unfunctionalized one was calculated as

$$A = (\log C_t - \log C_0) - (\log T_t - \log T_0) \quad (1)$$

where

- $\log C_0$  and  $\log C_t$  are the decimal logarithm average corresponding to the number of bacteria obtained from the three untreated samples immediately after inoculation and after an incubating period of 24 h, respectively.
- $\log T_0$  and  $\log T_t$  are the decimal logarithm average corresponding to the number of bacteria obtained from the three treated samples immediately after inoculation and after an incubating period of 24 h.



**Figure 1.** (a) micrograph of nanorods functionalized fabric sample N and (b) topograph of same sample.

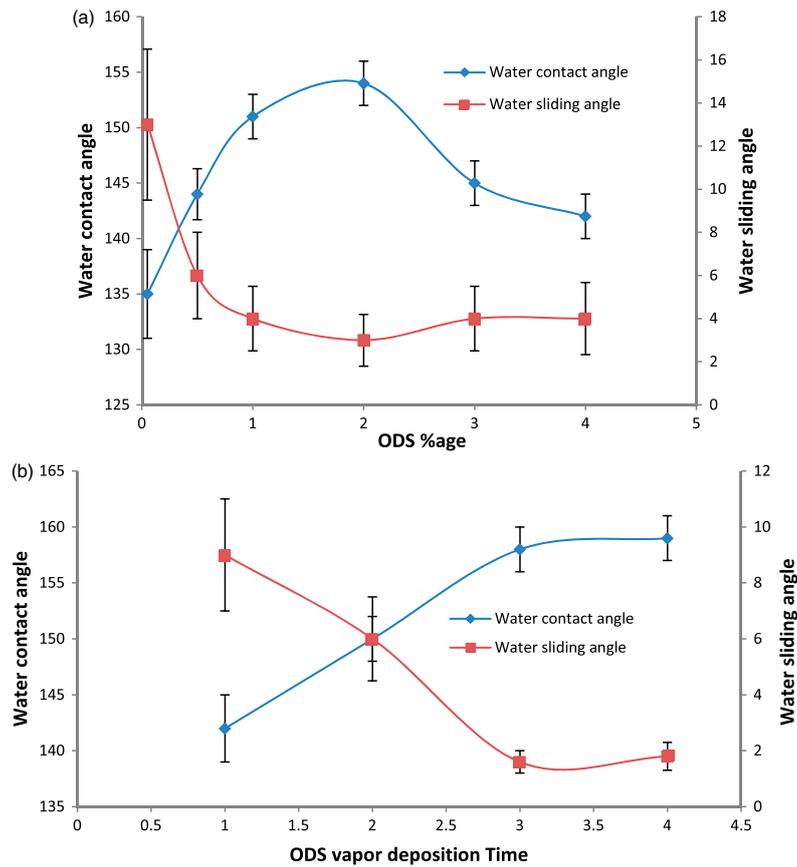
## Results and discussion

### Physical self-cleaning (lotus effect)

Figure 1 shows the micrograph and topograph of nanorods grown on microfibrers. The nanorods grow uniformly all over the fibers. The roughness generated due to growth of these nanorods on microfibrers is  $23 \pm 3.4$  nm. Therefore, a hierarchical roughness structure like lotus leaf has been developed. On modification with hydrophobic chemical (ODS), the nanorods functionalized fabric exhibited physical self-cleaning with very high WCA and very low WSA.

Figure 2(a) shows the effect of ODS concentration deposited on nanorods functionalized fabric by solution method. The WCA increases with increase in ODS concentration and reaches its maximum value when the concentration is 2%. On further increase, it starts decreasing. The WSA decreases and gains minimum value at the same ODS concentration at which WCA is the highest. On the contrary, the WCA angle continues to increase, whereas WSA continues to decrease with increase in vapor deposition time and their values stay constant after 3 h of ODS deposition as shown in Figure 2(b).

In solution deposition method, the more and more molecules of ODS deposited on nanorods with the increase in its concentration in ethanol and all the nanorods were completely covered when the concentration was 2%. Therefore, the WCA and WSA were highest and lowest, respectively, at this concentration. On further increase, the deposition of ODS molecules was so high that they masked the nano-roughness due to which the WCA decreased and WSA increased. After 3% ODS, the WCA and WSA become almost stable. It is so because all the roughness has been masked with ODS and on further increase in its concentration, it did not have any significant effect. However, only a thin layer of ODS was formed in vapor deposition method. Therefore, after gaining the best self-cleaning characteristics at 3 h of deposition, the WCA and WSA remained constant on further increasing deposition time.



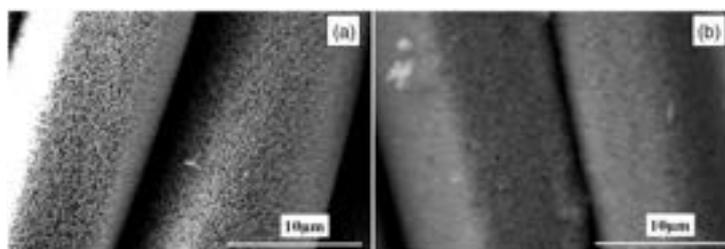
**Figure 2.** (a) effect of ODS concentration in solution on water contact and water sliding angles and (b) effect of ODS vapor deposition time on water contact and water sliding angles.

Table 1 represents the highest WCAs and lowest WSAs measured on samples S and V and resistance to sliding of droplet. The WCA and WSA measured on untreated polyester fabric which had just micro-roughness when modified with ODS by both methods were 125° and 15°, respectively. This means that the generation of hierarchical roughness structure substantially increases WCA and decreases the WSA. However, the sample functionalized with only nanorods (N) showed very high absorbency. The water droplet placed on fabric was absorbed immediately which could be attributed to capillaries between nanorods. The resistance force to sliding of water droplet offered by the fabric was calculated using WSA and droplet weight (Table 1).

**Table 1.** The highest WCA, WSA, and resistance offered by fabric to sliding of droplet.

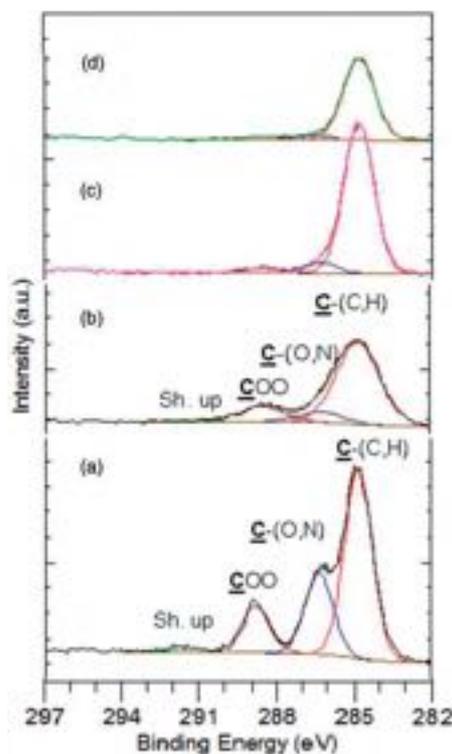
Sample	Water contact angle	Water sliding angle	Resistance to sliding for 5 $\mu$ l water droplet ( $\mu$ N)
S fabric	$154^\circ \pm 2^\circ$	$3^\circ \pm 1.2^\circ$	3.43
V fabric	$158^\circ \pm 2^\circ$	$1.6^\circ \pm 0.4^\circ$	1.36
PET fabric (without nanorods +ODS)	$125^\circ \pm 3^\circ$	$15^\circ \pm 1.5^\circ$	13.12

PET: polyethylene terephthalate; ODS: octadecyltrimethoxysilane.

**Figure 3.** SEM micrographs of nanorods functionalized samples modified with ODS. (a) sample V and (b) sample S.

The comparison of the best self-cleaning characteristic by both hydrophobization methods shows that the sample V is better than sample S. The SEM micrographs of samples V and S shown in Figure 3 reveal the reason of this difference. It shows that the nanorods are completely masked with ODS layer in solution deposition method, whereas the individual nanorods can be seen in vapor deposition. The ODS layer deposited on sample S impairs the roughness due to which it has less WCA and high WSA as compared to sample V.

To further substantiate this argument that sample S has higher quantity of ODS as compared to sample V, XPS analysis was carried out. XPS C1s spectra of all samples (untreated, N, S, and V) are presented in Figure 4. The peaks at 288.8 eV, 286.3 eV, and 284.8 eV correspond to  $-\text{COOC}-$ ,  $-\text{C}-(\text{O}, \text{N})$ , and  $-\text{C}-(\text{C}, \text{H})$ , respectively. The heights of these peaks on nanorods functionalized sample are smaller than that of untreated. The nanorods cover the fibers due to which the heights of peak are reduced. The peaks at 288.8 eV and 286.3 eV disappear completely after modification with ODS because it covers PET fiber. However, the peak at 284.8 eV increases significantly for sample S, but the increase is not that significant for sample V. Table 2 also represents the composition of nanorods functionalized



**Figure 4.** XPS C 1s spectra of samples: (a) untreated polyester fabric, (b) nanorods functionalized polyester fabric, (c) nanorods functionalized polyester fabric modified with ODS by solution method (S), and (d) nanorods functionalized polyester fabric modified with ODS by vapor deposition (V).

fabric modified with ODS by both methods. The sample S has higher percentage of  $-C-(CH)-$  as compared to that of V. This means that the deposition of ODS in solution is higher than vapor deposition method which impairs the roughness generated due to nanorods.

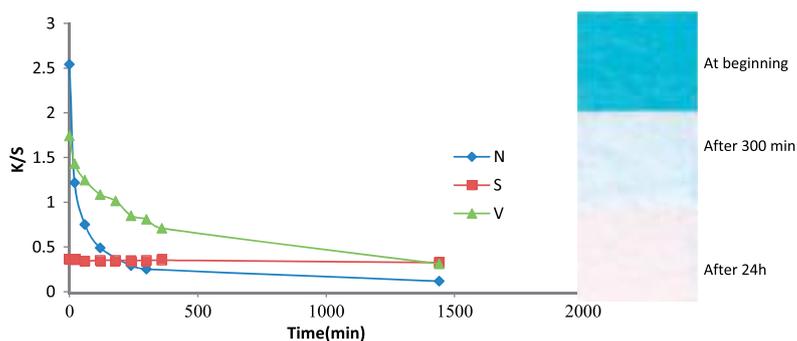
#### Chemical self-cleaning

The chemical self-cleaning was studied by degradation of dye stains and discoloration of solutions. Figure 5 represents the K/S values measured on samples N, V, and S as function of time. Here, it is worth mentioning that the samples V and S are the ones with best physical self-cleaning characteristics, and sample N is nanorods functionalized fabric without hydrophobization. There is no significant reduction

**Table 2.** XPS analysis data.

Sample	Binding energy				
	Na	Zn	-O-	-C-(CH)-	-Si-
PET + nanorods (N)	1071 eV	1021 eV	531 eV	288 eV	101 eV
PET + nanorods + ODS by vapor method (V)	1.67	27.31	32.99	36.41	1.62
PET + nanorods + ODS by solution method(S)	0.66	17.37	29.18	51.28	1.51

PET: polyethylene terephthalate; ODS: octadecyltrimethoxysilane.



**Figure 5.** Stain degradation on samples N, V and S; K/S values were measured as function of time. Inset picture represents the stain color on sample N at the beginning, after 300 min and after 24 h.

in K/S values measured on sample S even after 24 h. This means that there is no degradation of color stain. Despite the fact that initial concentration of stain on sample N was much higher, about 50% K/S value was reduced in first 20 min, whereas on V, it took 240 min for 50% reduction. In 300 min, about 90% stain was degraded on N. The inset photo (Figure 3) shows the color stain on sample N at the beginning, after 300 min and after 24 h of UV exposure. The fabric became almost white after 300 min.

The absorbance evolution of dye solutions in contact with samples N, S, and V as function of time is presented in Figure 6. The sample N decolorizes the solution in 240 min, whereas V takes 360 min for discoloration of the same solution. The solution in contact with sample S remained unchanged.

Due to superhydrophobicity, the samples V and S shed the droplets and did not get stained by the dye solution in water, ethanol, and methanol. The solution

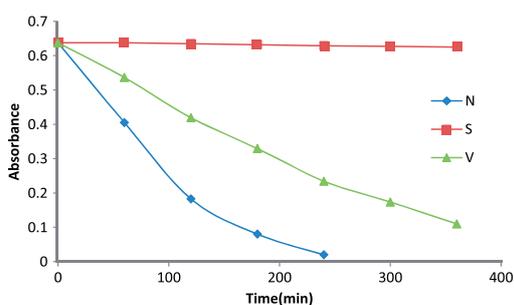


Figure 6. Evolution of absorbance curves of solutions in contact with samples N, V, and S.

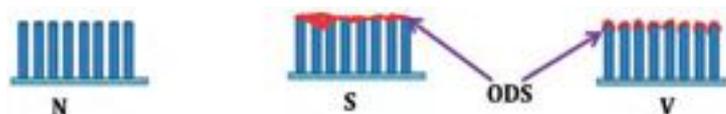


Figure 7. Graphical representation of nanorods functionalized fabric N, functionalized fabric modified with ODS by solution method S and functionalized fabric modified with ODS by vapor deposition method V. ODS: octadecyltrimethoxysilane.

droplets slipped over the fabric when they were pressed to penetrate into samples for staining. Only very low-energy liquids like acetone could wet the samples. Therefore, the dye solution in acetone was used for staining of samples S and V. Even then, the depth of stain on sample S was very low. The stain and solution degradation by sample N was very quick. Because all the active sites of photocatalyst (ZnO) were available, a thin layer of ODS is formed on top of nanorods in vapor deposition method (sample V) as discussed in physical self-cleaning section. Therefore, the number of active sites was less than N which caused slow degradation. In case of solution deposition of ODS, the nanorods were completely masked and there was no active site available (Figure 7).

#### Biological self-cleaning (antibacterial activity)

The antibacterial activities (A) of samples N, V, and S were evaluated by both qualitative and quantitative methods.

**Qualitative evaluation:** The qualitative evaluation of A of treated fabric was carried out with Gram-negative (*E.coli*) and Gram-positive (*S. aureus*) bacteria. The untreated (without nanorods) (C) and functionalized samples N, V, and S were placed on agar plates containing bacterial cultures. After 24 h of incubation in dark, it was observed that the bacteria grew below, above, and in the immediate

proximities of sample C. The sample S inhibited the growth above and below but bacteria were observed in their vicinities. The samples V and N caused complete inhibition of bacterial growth on, below as well as in the immediate proximities. The zone of inhibition was bigger in case of sample N than sample V. The anti-bacterial activity was relatively higher against *S. aureus* than *E. coli*.

The functionalized fabric can inhibit the growth of bacteria possibly by two mechanisms. First, the nanorods whose tip diameter is around 50 nm (Figure 8) can penetrate into membranes of bacteria and mechanically damage it. This causes the disintegration, malfunctioning of the permeability barrier, and ultimately death of bacteria [33]. The second important reason is the production and penetration of reactive oxygen species (ROS). The ROS includes  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and  $\text{O}_2^{2-}$ . As the bacteria carry negative charge on their surfaces, the penetration of  $\text{O}_2^{2-}$  seems impossible but the hydroxyl radical and hydrogen peroxide can penetrate into the cell membranes which lead to the death of bacteria.

Another possible reason for the zones of inhibition is due to the presence of  $\text{Zn}^{++}$  ions in the bacterial culture [34]. To determine it, the atomic absorption spectroscopy (AAS) was carried out on the bacterial cultures which were dissolved in  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  hydrochloric acid after the removal of samples. Table 3 presents the

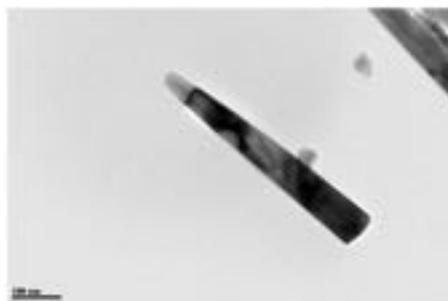


Figure 8. TEM image of ZnO nanorods scraped from fabric.

Table 3. Zone of inhibition and amount of Zn detected in bacterial culture.

Sample	Zone of inhibition	Average [Zn] (g/L)
N	++	$0.0473 \pm 0.0042$
V	+	$0.0357 \pm 0.0006$
S	--	Non-detected

Note: ++= big zone of inhibition, += small zone of inhibition, --= no zone of inhibition.

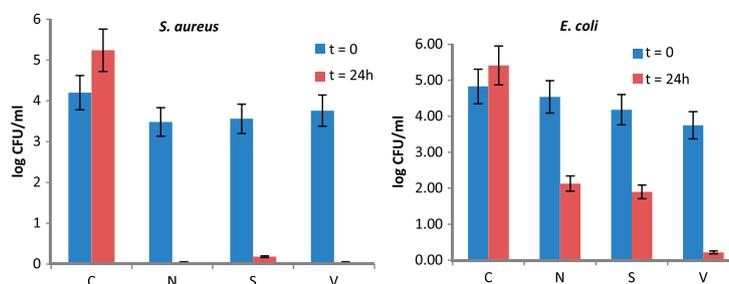
amount of Zn measured by AAS. It shows that the amount of Zn measured in bacterial culture of sample N is higher than that of sample V and the zone of inhibition is also higher. Zn is not detected in the bacterial culture of sample S and also it has no zone of inhibition.

It can be said that the presence of Zn<sup>++</sup> ions was responsible for zone of inhibition because ZnO dissolved in bacterial culture and released Zn<sup>++</sup> [35]. These ions were attached on the surfaces of bacteria due to electrostatic attraction and prevented their growth.

**Quantitative evaluation:** Figure 9 shows the counting of *S. aureus* and *E. coli* population (in decimal logarithm average per milliliter) directly on the samples after inoculation ( $t = 0$ ) and after an incubation period of 24 h ( $t = 24$  h). The A for *S. aureus* with treated samples of N, V, and S are 4.47, 4.75, and 4.42, whereas for *E. coli*, are 2.99, 4.10, and 2.85, respectively. The percentage mortality of the bacteria was calculated by equation (2) and presented in Table 4:

$$\text{Percentage mortality} = (\log T_t - \log C_t) \times 100 / \log T_t \quad (2)$$

It is quite clear that the functionalized samples are more effective against *S. aureus* than *E. coli*. This difference in antibacterial activity is due to the difference in cell membranes of both the bacteria. The killing and growth inhibition of



**Figure 9.** Antibacterial activity of samples, i.e., untreated (C), nanorods functionalized (N), nanorods functionalized modified with ODS by solution method (S) and modified by vapor deposition method (V) against *S. aureus* and *E. coli*.

**Table 4.** Percentage mortality of bacteria for samples N, V, and S.

Bacteria	N (%)	S (%)	V (%)
<i>S. aureus</i>	99	96	99
<i>E. coli</i>	53	58	95

bacteria takes place due to both physical and chemical mechanisms. The Gram-negative bacteria membranes have some additional components. For instance, Gram-negative bacteria contain the extra outer membranes and the pathogen-associated molecular patterns which include lipopolysaccharide (consisting of lipid A, core polysaccharide, and O antigen), porins, and particular fragments of peptidoglycan. This structure prevents attachment of ZnO on the surface [36]. The complex structure of Gram-negative bacteria mentioned above also acts as permeability barrier to ROS and prevents their penetration into the membrane [37]. *S. aureus* is charged less negatively as compared to *E. coli* [38]. This will lead to penetration of negatively charged reactive oxygen species like peroxide and superoxide ions in addition to hydroxyl radicals into *S. aureus* membrane which cannot penetrate into *E. coli* that has higher negative charge. This penetration causes the death of *S. aureus*.

Another important point is the higher antibacterial activity of samples V as compared to N and S against *E. coli*. To understand this difference, it is important to recall the formation of biofilm on a surface which takes place in five steps [39]: (i) reversible attachment of bacteria on surface, (ii) transition from reversible to irreversible attachment by production of extracellular polymers by the bacteria, (iii) early development of biofilm architecture, (iv) development of microcolonies into a mature biofilm, and (v) dispersion of cells from the biofilm into surrounding environment. It shows that bacteria will grow only when the transition between their reversible and irreversible attachment takes place. The nanostructured superhydrophobic surfaces prevent the attachment of bacteria and they take longer time to attach and make colonies [40]. The rod-like bacteria cannot attach themselves properly on these surfaces [41]. *E. coli* whose morphology is also rod-like finds it difficult to attach on superhydrophobic nanorods functionalized fabric; therefore, the samples V and S prevent the attachment of bacteria. The sample V has higher antibacterial activity than S. As shown in Figure 3, the sample S is completely masked with ODS, and the production of ROS seems impossible which is also confirmed by the degradation of dye stain and solution (Figures 5 and 6). It can be said that the sample S only prevents the transition of bacterial attachment from reversible to irreversible. Therefore, some of bacteria adhered at  $t = 0$  could not attach themselves irreversibly and were removed from the surface. The sample V could degrade both stains and solutions; therefore, it has double characteristics; prevention to attachment due to superhydrophobicity and production of ROS. This synergistic effect enhances the antibacterial activity of V which is much higher than sample N against *E. coli*, because it inhibits the growth only by production of ROS.

## Conclusion

The conditions for hydrophobization of nanorods functionalized fabric have been optimized to obtain all three types of self-cleanings on single fabric. The samples modified by vapor deposition method showed better physical self-cleaning

characteristics than the ones modified by solution method. Sample V showed chemical self-cleaning as well but the sample S could not degrade the color stains and decolorize solutions due to deposition of thick layer of ODS.

All three samples prevented the growth of bacteria, but they had different zones of inhibition. The zone of inhibition was bigger for sample N as compared to sample V, whereas the sample S did not have any zone. The antibacterial activity was higher against *S. aureus* as compared to *E. coli*. The sample V was more effective against *E. coli* as compared to other two samples (N and S).

On the basis of preceding conclusion, it can be concluded that chemical and biological self-cleanings have been demonstrated by sample N. The sample S has physical and biological self-cleanings. All three self-cleanings, i.e., physical, chemical, and biological have been integrated into sample V.

### References

- [1] Guo Z and Liu W. Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure. *Plant Sci* 2007; 172: 1103–1112.
- [2] Bhushan B and Jung YC. Biomimetics inspired surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. In: Bhushan B (ed.) *Nanotribology and nanomechanics II*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011, pp.533–699.
- [3] Bhushan B. Biomimetics: Lessons from nature-an overview. *Phil Trans R Soc A* 2009; 367: 1445–1486.
- [4] Leng B, Shao Z, de With G, et al. Superoleophobic cotton textiles. *Langmuir* 2009; 25: 2456–2460.
- [5] Xue C-H, Jia S-T, Zhang J, et al. Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization. *Thin Solid Films* 2009; 517: 4593–4598.
- [6] Bae GY, Min BG, Jeong YG, et al. Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent. *J Colloid Interface Sci* 2009; 337: 170–175.
- [7] Su C and Li J. The friction property of super-hydrophobic cotton textiles. *Appl Surf Sci* 2010; 256: 4220–4225.
- [8] Xu L, Zhuang W, Xu B, et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by silica hydrosol and hydrophobization. *Appl Surf Sci* 2011; 257: 5491–5498.
- [9] Daneshvar N, Salari D and Khataee AR. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *J Photochem Photobiol A* 2004; 162: 317–322.
- [10] Bozzi A, Yuranova T, Guasaquillo I, et al. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO<sub>2</sub> at low temperatures under daylight irradiation. *J Photochem Photobiol A* 2005; 174: 156–164.
- [11] Meilert KT, Laub D and Kiwi J. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO<sub>2</sub> clusters attached by chemical spacers. *J Mol Catal A: Chem* 2005; 237: 101–108.
- [12] Yuranova T, Mosteo R, Bandara J, et al. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coating. *J Mol Catal A: Chem* 2006; 244: 160–167.

- [13] Wu D, Long M, Zhou J, et al. Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO<sub>2</sub> through a facile approach. *Surf Coat Technol* 2009; 203: 3728–3733.
- [14] Kim YH and Sun G. Durable antimicrobial finishing of nylon fabrics with acid dyes and a quaternary ammonium salt. *Text Res J* 2001; 71: 318–323.
- [15] Son Y-A and Sun G. Durable antimicrobial nylon 66 fabrics: Ionic interactions with quaternary ammonium salts. *J Appl Polym Sci* 2003; 90: 2194–2199.
- [16] Tavaría FK, Soares JC, Reis IL, et al. Chitosan: Antimicrobial action upon staphylococci after impregnation onto cotton fabric. *J Appl Microbiol* 2012; 112: 1034–1041.
- [17] Ferrero F and Periolatto M. Antimicrobial finish of textiles by chitosan UV-curing. *J Nanosci Nanotechnol* 2012; 12: 4803–4810.
- [18] Nadanathangam V, Sampath K, Kathe AA, et al. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide–soluble starch nanocomposites. *Nanotechnology* 2006; 17: 5087.
- [19] Yuranova T, Rincon AG, Bozzi A, et al. Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver. *J Photochem Photobiol A* 2003; 161: 27–34.
- [20] Nischala K, Rao TN and Hebalkar N. Silica–silver core–shell particles for antibacterial textile application. *Colloids Surf B* 2011; 82: 203–208.
- [21] Dastjerdi R and Montazer M. Nano-colloidal functionalization of textiles based on polysiloxane as a novel photo-catalyst assistant: Processing design. *Colloids Surf B* 2011; 88: 381–388.
- [22] Ates ES and Unalan HE. Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics. *Thin Solid Films* 2012; 520: 4658–4661.
- [23] Çakır BA, Budama L, Topel Ö, et al. Synthesis of ZnO nanoparticles using PS-b-PAA reverse micelle cores for UV protective, self-cleaning and antibacterial textile applications. *Colloids Surf A* 2012; 414: 132–139.
- [24] Pare B, Jonnalagadda SB, Tomar H, et al. ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation. *Desalination* 2008; 232: 80–90.
- [25] Gouvêa CAK, Wypych F, Moraes SG, et al. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere* 2000; 40: 433–440.
- [26] Tam KH, Djuricic AB, Chan CMN, et al. Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *Thin Solid Films* 2008; 516: 6167–6174.
- [27] Sivakumar PM, Balaji S, Prabhawathi V, et al. Effective antibacterial adhesive coating on cotton fabric using ZnO nanorods and chalcone. *Carbohydr Polym* 2010; 79: 717–723.
- [28] Xi Y, Hu CG, Han XY, et al. Hydrothermal synthesis of ZnO nanobelts and gas sensitivity property. *Solid State Commun* 2007; 141: 506–509.
- [29] Khan SB, Faisal M, Rahman MM, et al. Low-temperature growth of ZnO nanoparticles: Photocatalyst and acetone sensor. *Talanta* 2011; 85: 943–949.
- [30] Zhou Y, Wu W, Hu G, et al. Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays with the addition of polyethyleneimine. *Mater Res Bull* 2008; 43: 2113–2118.
- [31] Kansal SK, Ali AH, Kapoor S, et al. Synthesis of flower like zinc oxide nanostructure and its application as a photocatalyst. *Sep Purif Technol* 2011; 80: 125–130.
- [32] Ashraf M, Champagne P, Perwuelz A, et al. Photocatalytic solution discoloration and self-cleaning by polyester fabric functionalized with ZnO nanorods. *J Ind Text.* Epub ahead of print 13 January 2014. DOI: 10.1177/1528083713519662.

- [33] Applerot G, Lipovsky A, Dror R, et al. Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury. *Adv Funct Mater* 2009; 19: 842–852.
- [34] Zhang L, Jiang Y, Ding Y, et al. Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against *E. coli*. *J Nanopart Res* 2010; 12: 1625–1636.
- [35] Perelshtein I, Applerot G, Perkas N, et al. Antibacterial properties of an in situ generated and simultaneously deposited nanocrystalline ZnO on fabrics. *ACS Appl Mater Interfaces* 2008; 1: 361–366.
- [36] Tayel AA, El-Tras WF, Moussa S, et al. Antibacterial action of zinc oxide nanoparticles against foodborne pathogens. *J Food Saf* 2011; 31: 211–218.
- [37] Espitia P, Soares NDT, Coimbra JID, et al. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food Bioprocess Technol* 2012; 5: 1447–1464.
- [38] Sonohara R, Muramatsu N, Ohshima H, et al. Difference in surface properties between *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* as revealed by electrophoretic mobility measurements. *Biophys Chem* 1995; 55: 273–277.
- [39] Houdt RV and Michiels CW. Role of bacterial cell surface structures in *Escherichia coli* biofilm formation. *Res Microbiol* 2005; 156: 626–633.
- [40] Loo C-Y, Young PM, Lee W-H, et al. Superhydrophobic, nanotextured polyvinyl chloride films for delaying *Pseudomonas aeruginosa* attachment to intubation tubes and medical plastics. *Acta Biomater* 2012; 8: 1881–1890.
- [41] Fadeeva E, Truong VK, Stiesch M, et al. Bacterial retention on superhydrophobic titanium surfaces fabricated by femtosecond laser ablation. *Langmuir* 2011; 27: 3012–3019.

## Références bibliographiques

### Partie 2

- [1] Guo, Z. and W. Liu, Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure. *Plant Science*, 2007. 172(6): p. 1103-1112.
- [2] Guo, F., et al., Fabrication of superhydrophobic TiO<sub>2</sub> surface with cactus-like structure by a facile hydrothermal approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 395(0): p. 70-74.
- [3] Crick, C.R. and I.P. Parkin, Superhydrophobic silica films on glass formed by hydrolysis of an acidic aerosol of tetraethylorthosilicate. *Journal of Materials Chemistry*.
- [4] Huang, W., et al., Durable Hydrophobic Cellulose Fabric Prepared with Polycarboxylic Acid Catalyzed Silica Sol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49(19): p. 9135-9142.
- [5] Xu, L., et al., Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by silica hydrosol and hydrophobization. *Applied Surface Science*. 257(13): p. 5491-5498.
- [6] Song, J., et al., A rapid two-step electroless deposition process to fabricate superhydrophobic coatings on steel substrates. *Journal of Coatings Technology and Research*. 9(5): p. 643-650.
- [7] Xu, B. and Z. Cai, Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification. *Applied Surface Science*, 2008. 254(18): p. 5899-5904.
- [8] Ishino, C., et al., Wicking within forests of micropillars. *EPL (Europhysics Letters)*, 2007. 79(5): p. 56005.
- [9] Ganesh, V.A., et al., Photocatalytic superhydrophilic TiO<sub>2</sub> coating on glass by electrospinning. *RSC Advances*. 2(5): p. 2067-2072.
- [10] Meilert, K.T., D. Laub, and J. Kiwi, Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO<sub>2</sub> clusters attached by chemical spacers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005. 237(1-2): p. 101-108.
- [11] Yuranova, T., et al., Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coating. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006. 244(1-2): p. 160-167.
- [12] Wu, D., et al., Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO<sub>2</sub> through a facile approach. *Surface and Coatings Technology*, 2009. 203(24): p. 3728-3733.
- [13] Tiller, J., H.G. Börner, and J.-F. Lutz, *Antimicrobial Surfaces Bioactive Surfaces*, Springer Berlin / Heidelberg. p. 193-217.
- [14] Yuranova, et al., Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver. Vol. 161. 2003, Amsterdam, PAYS-BAS: Elsevier. 8.

- [15] Perelshtein, I., et al., A One-Step Process for the Antimicrobial Finishing of Textiles with Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Chemistry – A European Journal*. 18(15): p. 4575-4582.
- [16] Perelshtein, I., et al., Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2008. 1(2): p. 361-366.
- [17] Sivakumar, P.M., et al., Effective antibacterial adhesive coating on cotton fabric using ZnO nanorods and chalcone. *Carbohydrate Polymers*. 79(3): p. 717-723.
- [18] Kiwi, J. and C. Pulgarin, Innovative self-cleaning and bactericide textiles. *Catalysis Today*. 151(1-2): p. 2-7.
- [19] Morin, S.A., F.F. Amos, and S. Jin, Biomimetic Assembly of Zinc Oxide Nanorods onto Flexible Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 2007. 129(45): p. 13776-13777.
- [20] Wang, R., et al., ZnO Nanorods grown on cotton fabrics at low temperature. *Chemical Physics Letters*, 2004. 398(1-3): p. 250-255
- [21] Sugunan, A., et al., Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006. 39(1): p. 49-56..
- [22] W. Chen, X. Sun, and D. Weng, "Morphology control of titanium oxides by tetramethylammonium cations in hydrothermal conditions," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 29–30, pp. 3477–3480, Dec. 2006.
- [23] P. Colombo et E. Bernardo, « Macro- and micro-cellular porous ceramics from preceramic polymers », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, n° 16, p. 2353-2359, déc. 2003.

# Partie 3

## Bilan et perspectives de Recherche



## Partie 3

### *Bilan et perspectives de Recherche*

Fort d'une expérience confirmée en synthèse par voies hydrothermales et/ou sol-gel visant à élaborer des surfaces céramiques multicouches, j'ai impulsé et/ou participé activement à des demandes de financements acceptés sur le thème des revêtements céramiques. En particulier, le thème propre que j'ai pu consolider au LMCPA se rapporte à la nanostructuration chimique des matériaux. L'écriture de projets de Recherche visant à élaborer des revêtements par des procédés chimiques à basse température ont ainsi pu se concrétiser depuis 2013. L'oxyde de zinc aciculaire disposés en « tapis de Fakir » est une solution prometteuse pour combiner plusieurs propriétés physicochimiques sur une même surface (ex : superhydrophobe, photocatalytique, antibactérienne). Sous réserve que le substrat soit compatible ou rendu compatible (prétraitement) avec des conditions hydrothermales, la compréhension des facteurs prépondérants qui sont à l'origine de l'adhérence (selon la rugosité du substrat, le type de liaisons à l'interface,...) est donc à l'étude aujourd'hui sur divers substrats métalliques.

Dans cette partie 3, je préciserai succinctement quelques travaux récents et en cours sur ce thème dont je suis à l'origine (paragraphe I), avant de terminer sur mes perspectives de recherche (paragraphe II).

#### **I) Des travaux de recherche en cours sur les revêtements céramiques nanostructurés**

##### **A) Nanostructuration chimique dédié à la performance hydrodynamique de l'aluminium**

Un travail de thèse a pu être mené avec le doctorant *Ali Ahmed Alsheri* à l'aide d'un cofinancement l'UPHF et le KACST (Israël). Avec l'aide de partenaires industriels tels que Sirehna Naval group (Nantes) et DAMEN Shiprepair (Dunkerque), ces travaux ont été conduits au sein de trois laboratoires de l'UPHF (LMCPA, LAMIH, IEMN-DOAE) pour étudier la faisabilité de lutter contre le phénomène de *Fouling* par l'apport d'oxydes de zinc nanostructurés à la surface de pièces sensibles en milieu marin. L'élaboration et l'étude des propriétés de revêtements à base de nanorods de ZnO a concerné ici des substrats en Aluminium (dédiés au domaine du nautique). La difficulté majeure est de privilégier l'adhérence de tels revêtements sur le substrat étudié. L'étude du comportement de ces revêtements en immersion dans de l'eau (douce ou riches en sels) en écoulement laminaire) doit permettre d'y répondre scientifiquement. En termes d'optimisation des performances anti-fouling du revêtement final, les paramètres chimiques d'élaboration sont à corrélés avec la topologie de surface (distribution en tailles et degré d'orientation des cristallites par exemple).

**Contexte général et stratégies :** Dans le domaine du transport fluvial, les problématiques de corrosion sont habituellement levées par l'application de couches successives de peintures polymériques, le plus souvent à base de résines epoxy ou de silicone. Celles-ci ne répondent que partiellement à l'optimisation des performances hydrodynamiques et n'empêche pas ou peu la formation de biofilms, à

### Partie 3 : Bilan et perspectives de Recherche

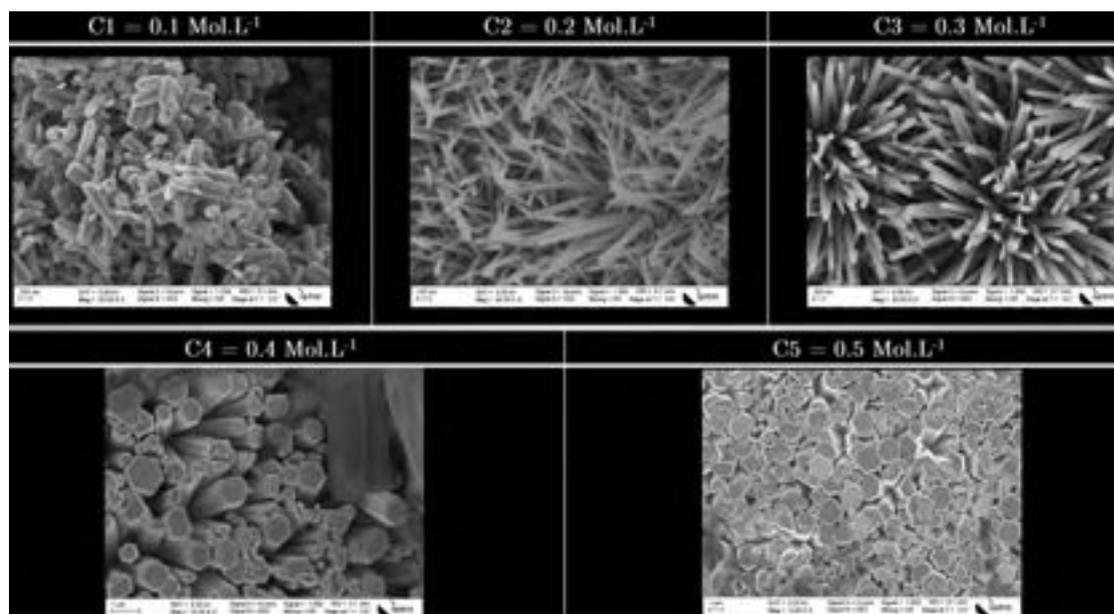
l'origine de la fixation d'organismes marins tels que les coquillages ou les algues. L'idée est d'améliorer la surface de ces peintures voire de trouver d'autres alternatives en termes de traitement de surface pour apporter une plus-value en termes de performances hydrodynamiques. Cela revient à limiter le phénomène d'encrassement en réduisant au mieux les frottements vis à vis des courants d'eau en contact par l'adjonction d'une surface idéalement la plus hydrophobe possible, incompatible avec les micro-organismes et destructrice des salissures organiques. Des peintures coûteuses à base de fibres de carbones (nano-tapis de fibres en surface) se développent mais améliorent principalement le glissement de l'eau par leur caractère lipophile, sans résoudre véritablement la problématique de formation de biofilms.

La mise au point de revêtements structurés en nanoaiguilles de ZnO doit être capable d'apporter des propriétés autonettoyantes durables sur le substrat d'aluminium nu ou sur une base polymérique (pré-couche de peinture à fonction anticorrosion par exemple). Dans le cas de substrats nus en Aluminium, nous avons montré qu'il convient d'améliorer leur compatibilité chimique de surface vis-à-vis des germes de ZnO, nécessaires au processus de germination-croissance exploité. Cette *étape clé* doit être verrouillée et comprise pour déclencher, sous contrôle cinétique, la formation de fils ZnO organisés selon une direction privilégiée. Rendre une surface la plus hydrophobe possible permet de réduire les frottements induits par l'écoulement permanent de l'eau. Une étude, mise en œuvre avec l'aide de mécaniciens des fluides, a donc consisté à tester des échantillons (quelques dizaines de centimètres) en aluminium ayant la forme d'un bateau, en immersion dans un milieu aqueux, selon différents modes d'écoulement (tests hydrodynamiques). Pour une approche comparative, ces types d'échantillons ont été pré-peints ou non par une résine epoxy (selon méthodologies industrielles) pour mettre en évidence les plus-values de nos revêtements nanostructurés vis-à-vis de revêtements polymériques usuels.

#### *Points forts : de la synthèse hydrothermale à la performance hydrodynamique...*

En premier lieu, l'adhérence des nanorods de ZnO vis-à-vis du substrat est considérablement améliorée en déposant une pré couche de quelques dizaines de nanomètres à la surface de l'aluminium par voie sol-gel (via alcoolates de silicium). Après traitement thermique (400°C, 1h) de cette couche d'accroche, l'enrichissement de la surface en germes de Zn(OH)<sub>2</sub> est facilité grâce à une accroche chimique Zn-O-Si observable par XPS. Les revêtements finaux obtenus par traitement hydrothermal de ces surfaces ainsi enrichies apportent une réduction significative des frottements à la surface du revêtement testé et une excellente résistance à l'arrachement induit par un écoulement laminaire d'eau.

Des « tapis » nanométriques ont été obtenus avec succès avec un degré de hiérarchisation qui dépend fortement de la concentration initiale en précurseur (Nitrate de zinc). Par exemple, pour un même temps de séjour de 24h dans le bain de croissance, la forte densité de population en nanorods (L=500nm, diamètre=225nm) est obtenue pour les plus hautes concentrations initiale en nitrate de zinc testées. Les cristaux adoptent alors une direction quasi-perpendiculaire au substrat et présente en vue de dessus leur face supérieure hexagonale typique de la phase wurzite attendue (**voir figure 22**) :



**Figure 22-** Influence de la concentration (C1, C2, C3, C4 ou C5) en précurseur Nitrate de Zinc fixée initialement dans le bain de croissance hydrothermal sur la hiérarchisation des nanorods de ZnO formés (C5 est le meilleur cas de hiérarchisation verticale obtenue, les cristallites étant perpendiculaire au substrat d'aluminium)

Les revêtements ainsi élaborés sont super-hydrophobes avec des valeurs moyenne mesurées d'angle de contact vis-à-vis de l'eau supérieures à 168 (au lieu de 100 pour les peintures en epoxy utilisés pour les bateaux). Les vitesses de glissement adoptées par une goutte d'eau sont considérablement améliorées vis-à-vis des peintures epoxy usuelles. Nous avons pu montrer le caractère anti-fouling du revêtement ZnO (tests réalisés pendant 4 semaines milieu marin simulé). Toutefois, des tests de corrosion menés également pendant 4 semaines, ont montré que ce type de revêtement active une corrosion à la surface de l'aluminium. Lorsqu'il est élaboré directement sur la résine epoxy couvrant l'aluminium, cette corrosion n'a pu du tout lieu et le revêtement ZnO ne génèrent quasiment pas de biofilm après 4 semaines alors que la résine epoxy seule en génère jusqu'à 10 fois plus dans le même temps. Les essais de Bio-fouling et de corrosion sont représentatifs car ont été menés en collaboration avec le TMSI (Topical Marine Science Institute) de l'université de Singapore (National University of Singapore) dont l'expertise dans le maritime s'est fortement développée sur le plan international car le phénomène de Fouling y est très présent et impactant sur le plan économique.

Ces travaux de thèse ont permis de communiquer dans quelques congrès (avec une conférence à Singapore en particulier). Un article soumis dans l'Open Access Journal *Coatings* a été accepté fin novembre 2019 (voir [TH12], page 167).

Des travaux similaires menés depuis 2018 concernent le projet ANR ECONOMICS (ECO-efficient and safe aNtifouling surfaces for MIlk and egg proCessing industries). Ce projet me permet de collaborer

### Partie 3 : Bilan et perspectives de Recherche

entre autres avec l'Université et l'INRA de Lille, via l'Institut Chevreul. L'objectif est de réduire l'encrassement d'échangeurs thermique agro-alimentaire et de diminuer les contaminations bactériennes. La solution étudiée au LMCPA a été là encore l'élaboration de revêtements nanostructurés en ZnO. A l'aide d'un post-doctorant (*Shaan Chamary – CDD 18 mois*), ce projet permet d'étudier la résistance de nos revêtements établis sur Inox au contact de protéines contenues dans le lait ou les œufs, au sein de dispositifs (INRA-Lille) simulant les échangeurs thermiques (flux aqueux à base de protéines pour tester la réduction de l'encrassement à la surface des revêtements réalisés). L'application d'une pré-couche compatible avec les aciers (polysilazane vinylique ou polysiloxane à base d'aminoalkyles) et porteuses d'atomes à doublets non liants (-O-, -OH, -NH-, NH<sub>2</sub>) semble favoriser la formation de liaisons consolidatrices à l'interface de l'acier, au regard de résultats d'analyses XPS et Tof SIMS et des tests hydrodynamiques réalisés par l'INRA. Ces tests sont en cours pour évaluer la tenue à l'arrachement et l'aptitude à limiter l'encrassement par des protéines laitières, dans les conditions de température et d'écoulement propres aux échangeurs thermiques en forme de plaques.

#### B) Durabilité des surfaces autonettoyantes céramiques déposés sur aciers inox

La durabilité et le comportement mécanique de ces revêtements à base d'oxydes de zinc (en tapis d'aiguilles) sont très peu étudiés dans la littérature voire inexistante en termes de modélisation du comportement de la couche lors de frottements répétés. L'étude de la durabilité des propriétés, telles que la propriété photocatalytique, au cours de diverses sollicitations répétées est une approche que j'ai souhaitée initié par un sujet de thèse impliquant des spécialistes de la tribologie.

Depuis octobre 2017, la thèse d'*Elodie NIEMIEC*, dont je suis le responsable scientifique et co-auteur du projet est le résultat d'un cofinancement (50% UPHF - 50% Agglomération AMVS) en codirection avec des mécaniciens du LAMIH (UPHF-INSA HdF). L'objectif est d'élaborer des modèles empiriques pour comprendre et évaluer les conséquences d'une hiérarchisation nanométrique à la surface d'un acier lors de sollicitations mécaniques.

**Contexte général et avancées :** Le choix de l'acier comme substrat a été insufflé lors d'échanges avec les fabricants d'équipements de train sur des problématiques d'hygiène à résoudre : un traitement antibactérien durable est recherché pour des matériaux dédiés aux transports en commun et dont les surfaces en contact avec les passagers (barre de maintien dans les trains par exemple) obligent à des opérations coûteuses d'entretien. Des problématiques comparables touchant également le secteur hospitalier, l'intérêt de porter un projet de thèse sur ce thème a convaincu les acteurs économiques régionaux.

Les résultats de cette thèse, en cours de consolidation, semblent montrer à ce jour que les surfaces obtenues les plus denses en cristallites ZnO et les plus hiérarchisés (orientation privilégiée) sont les plus performantes et constituent un modèle de référence (résistance à l'arrachement améliorée). Après 8h de

### Partie 3 : Bilan et perspectives de Recherche

croissance, des analyses par ellipsométrie de la couche formée ont montré que les nanorods de ZnO présente une hauteur moyenne de 700nm. Ce revêtement mieux hiérarchisé est plus résistant à l'arrachement, les nanorods étant quasiment tous orientés dans la même direction vis-à-vis de ceux obtenus lors de temps de séjour plus courts dans le bain de croissance. Des mesures quantitatives et dimensionnelles des revêtements à l'échelle nanométrique sont en cours pour corrélérer plus finement les propriétés mécaniques avec les modèles topologiques atteints par chimie douce (collaboration avec le LAMIH-UPHF). Ces modèles en construction qui diffèrent selon le temps de synthèse permettent notamment d'estimer une densité de population en nanocristallites et une surface offerte. Cela est intéressant pour révéler la quantité massique efficace ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) des photocatalyseurs ZnO déposé sur l'acier, et affiner les modèles cinétiques issus d'essais de photodégradation sur diverses salissures (bleu de méthylène pris en référence).

En termes de production scientifique, ces travaux de thèse en cours de finalisation (soutenance en mars 2021) ont déjà permis de communiquer dans plusieurs congrès nationaux et internationaux (dont XVI EcerS Conference 2019 Turin -16-20 juin). Les résultats feront l'objet d'un article qui démontre les corrélations entre la nanostructure élaborée (modélisée grâce à des méthodes d'ellipsométrie, d'interférométrie et d'AFM) et les propriétés mécaniques (tests de frottement) tout en considérant la durabilité de la propriété antibactérienne.

## II) Conclusions et perspectives

Pour conclure, ce mémoire décrit spécifiquement mes principales implications sur des projets initiés et gérés en toute autonomie, tant sur la synthèse hydrothermale de céramiques oxydes améliorées que sur l'élaboration de revêtements nano ou micrométriques. Les voies hydrothermale et sol-gel discutées dans ce mémoire mettent en jeu des précurseurs organométalliques voire des polymères précéramiques. Nous savions que les différences de réactivité de ces précurseurs vis-à-vis de l'eau, conditionnée par la structure de leur ligands organiques, peuvent influencer les propriétés intrinsèques des céramiques obtenues. En abaissant les températures de synthèse hydrothermale, il m'a été possible de mettre en évidence dans de nombreux cas une relation étroite entre précurseurs organométalliques et mécanismes de cristallisation. Comme discuté dans la partie 1 de ce mémoire, la construction initiale d'édifices spatialement contraints (lors d'une hydrolyse partielle de précurseurs organométalliques) influence, selon leur propriété de solubilité et leur conformation, les mécanismes de croissance cristalline mis en jeu au cours d'un processus hydrothermal. En bref, la structure des ligands organiques des précurseurs choisis initialement étant déterminante pour des températures de travail suffisamment abaissées, la mise au point de précurseurs « à façon » est un champ d'investigation inépuisable en vue d'induire la formation de populations de poudres cristallines à morphologie et/ou composition originale. Ces précurseurs modifiés sont aisément testables en voie sol-gel ou en voie hydrothermale. En pratique,

### Partie 3 : Bilan et perspectives de Recherche

l'immersion de substrats au sein d'un réacteur contenant une solution réactive de précurseurs organométalliques pré-hydrolysés sous contrôle cinétique, est une méthode *in situ* de choix pour créer des surfaces céramiques nanométriques (ex : travaux de thèse de Mélanie Wynn visant à apporter des propriétés dépolluantes à la surface de matériaux poreux).

Des collaborations variées, industrielles et académiques (Universités de Lille, de Montpellier, de Limoges...) se sont développées au cours de mes activités de Recherche. Dès 2017, en tant que responsable d'axe au LMCPA, j'ai aussi participé, initié et facilité des collaborations inter-laboratoires au sein de l'Université Polytechnique des Hauts de France afin de fédérer les compétences internes sur le thème des revêtements céramiques. A titre d'exemple, l'article <sup>[TH12]</sup> joint à la suite de cette partie (page 169) en témoigne (LAMIH-IEMN-DOAE-LMCPA). Je participe parallèlement au suivi de thèses à l'écriture de projets collaboratifs avec des partenaires industriels, dont le plus récent accepté (depuis novembre 2018 avec la SNCF) a permis d'associer le LMCPA et l'IRT de Valenciennes pour développer des revêtements autonettoyants de nouvelles générations sur des pare-brise de train.

En termes de perspectives de recherche, mon objectif est de construire des projets autour de la modification des matières premières pour améliorer la mise en œuvre et la qualité des céramiques techniques visées (massive ou en couche) et réduire la consommation d'énergie dédiée à leur fabrication. En particulier, dans le cas de l'élaboration de revêtements, la synthèse de précurseurs « sur mesure » (à ligands organiques chiraux par exemple), polycondensables et oxydables dans des conditions douces est une activité que je souhaite développer pour induire des matrices pré-organisées et accéder à des topologies originales après traitement thermique. Ces voies d'élaboration chimique sont une alternative à des méthodes physiques (texturation laser par exemple) parfois non adaptées à l'échelle industrielle voire inadaptées pour atteindre une résolution à l'échelle nanométrique. D'autre part, le LMCPA s'est équipé de fours micro-ondes (monomode et multimode) pour étudier et optimiser le frittage de poudres céramiques : l'assistance de micro-ondes sera mise à profit dans mes prochains projets de Recherche.

***Naissance d'un nouveau projet collaboratif :*** Concrètement pour 2020, un nouveau projet de Recherche initié et co-écrit cette année a été accepté et ouvre les portes d'une nouvelle collaboration franco-belge à partir du 1<sup>er</sup> octobre. Ce projet s'inscrit dans l'axe prioritaire « matériaux céramiques » de positionnement stratégique de l'UPHF pour les projets CPER 2021-2027 où la synthèse des matériaux céramiques par des procédés d'élaboration innovants y est clairement définie. Un financement de thèse que je compte diriger a été accordé pour un démarrage au 1<sup>er</sup> octobre 2020 (50% Communauté d'Agglomération Maubeuge Val de Sambre-50% Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique). Le sujet s'intègre notamment dans l'action phare intitulée « Eco-élaboration de matériaux céramiques avancées multi-usages » déposée par le LMCPA dans le CPER 2021-2027 projet CHeMaCT. Le candidat retenu, Pierre Grimaud (Ingénieur diplômé en Céramiques Industrielles ENSIL-ENSCI

### Partie 3 : Bilan et perspectives de Recherche

Limoges) va pouvoir se consacrer à la mise en forme de pièces de forme complexes et biocompatibles, ce qui renforcera le partenariat de longue date avec le BCRC qui existe notamment via les projets européens INTERREG et plus récemment avec la création du Groupement d'Interêt Scientifique, GIS Techcera.

#### ***Problématique du projet de thèse 2020-2023 :***

La fabrication additive céramique utilise les mêmes processus de conception et fabrication que ceux utilisés pour des pièces plastiques ou métalliques. Il existe aujourd'hui un très grand nombre de procédés adaptés à cette catégorie de matériaux (stéréolithographie, projection de liant, robocasting, fusion laser...). D'un point de vue industriel, la productivité de ces procédés reste faible et les coûts de revient élevé. En outre, la fiabilité de ces procédés céramiques d'impression 3D n'est pas encore au niveau de leurs homologues pour polymères par exemple.

En revanche, le *gel casting* est un procédé d'élaboration de pièces de géométries complexes développé initialement pour contrer les limitations d'autres procédés de mise en forme tels que le moulage par injection ou l'usinage. La compatibilité du gel casting avec différentes classes de matériaux (métaux & céramiques) en font une technique extrêmement polyvalente. En pratique, le gel casting repose sur l'élaboration d'une suspension de poudre en milieu aqueux en présence d'un dispersant et d'un monomère. La suspension est versée dans un moule de coulée en présence d'un initiateur pour catalyser la réaction de polymérisation et former un réseau tridimensionnel (gel) qui assure la prise de la suspension à l'intérieur du moule. La pièce désirée est obtenue après séchage puis démoulage tandis qu'un traitement thermique de déliantage/frittage permet d'assurer sa densification. Dans le présent projet nous proposons de travailler sur un procédé indirect de fabrication additive combinant stéréolithographie (SLA) polymère et gel casting. La technologie développée vise à surmonter les limitations inhérentes à la fabrication additive céramique par voie directe et sera appliquée à la fabrication de prothèses dentaires céramiques en zircone yttrée. Concrètement, la thèse comprendra les axes de développements majeurs suivants :

- L'élaboration des moules de coulées par stéréolithographie.
- Le développement et l'optimisation des suspensions de coulée.
- L'optimisation des conditions de traitements thermiques (Calcination des moules imprimés, déliantage et frittage des pièces coulées). Pour rendre possible la consolidation rapide de la céramique, nous proposons de fritter les pièces par micro-ondes afin de s'affranchir de la restriction de géométrie des pièces, rencontrée lors de l'utilisation d'autres technologies de frittage rapide telles que le SPS ou le frittage flash.

#### ***Caractérisations envisagées :***

La caractérisation physique et mécanique des pièces frittées recherchées (densités supérieures à 6,05 g/cm<sup>3</sup>, résistances en flexion > 1 GPa) est attendue pour satisfaire les exigences du secteur dentaire (ex : flexion biaxiale, étude de vieillissement ...). L'absence de déformations induites par le frittage sera évaluée par caractérisation dimensionnelle des pièces frittées en microscopie/scanning 3D.

### **Partie 3 : Bilan et perspectives de Recherche**

En amont, il s'agira de définir les agents gélifiants les plus adaptés pour l'application visée. Le recours à des agents bio-sourcés sera privilégié. Des prétraitements chimiques adaptés de ces agents bio-sourcés seront étudiés et testés afin d'améliorer leur intégration dans le milieu réactionnel (solubilité ; distribution spatiale des espèces organiques/ ioniques...) au cours des étapes de polymérisation. Une collaboration avec l'université de Lille (analyses RMN 2D) est en cours de consolidation pour comprendre les évolutions structurales de cette matrice avant et après traitement thermique.

Je vous invite désormais à consulter la partie 4 de ce mémoire. La prise en charge de fortes responsabilités à tout niveau pour la collectivité, en Formation et pour l'Université n'a jamais interrompu ou désamorcé mon intérêt et mon implication en Recherche depuis ma nomination.

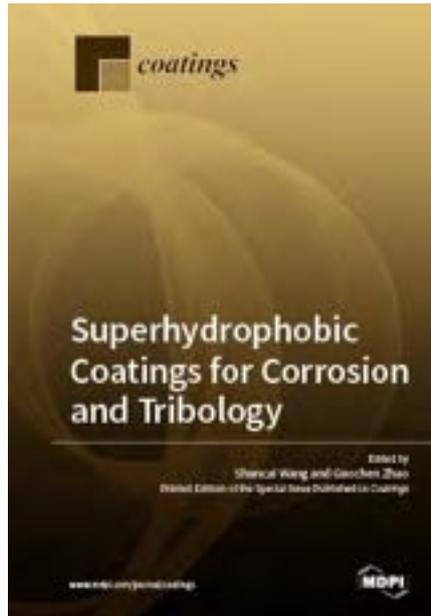
L'Habilitation à Diriger les Recherches constitue donc une étape personnelle qui me permettra de légitimer mon réel investissement en Recherche, pour prendre en charge les nouveaux projets en cours et à venir, en qualité de Directeur de thèse.

**Supplément de la partie 3**

**Article co-écrit et publié**

**Sur le thème :**

**Élaboration de revêtements nanostructurés**



**Coatings**

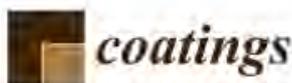
*Open Access Journal MDPI*

*ISSN 2079-6412; IF<sup>2018</sup>=2,33*

[TH12] “Nanotechnology to improve the performances of hydrodynamic surfaces”

Ali Alshehri, **P.Champagne**, Laurent Keirsbulck and El Hadj Dogheche

*Coatings* **2019**,9,808; accepted 25 nov. 2019: doi:10.3390/coatings9120808 .....168



Article

## Nanotechnology to Improve the Performances of Hydrodynamic Surfaces

Ali Alshehri <sup>1,\*</sup>, Philippe Champagne <sup>2</sup>, Laurent Keirsbulck <sup>3</sup> and El Hadj Dogheche <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université Polytechnique Hauts-de-France, IEMN-DOAE CNRS, F-59313 Valenciennes, France; elhadj.dogheche@uphf.fr

<sup>2</sup> Université Polytechnique Hauts-de-France, LMCPA, F-59600 Maubeuge, France; philippe.champagne@uphf.fr

<sup>3</sup> Université Polytechnique Hauts-de-France, LAMIH CNRS, F-59313 Valenciennes, France; laurent.keirsbulck@uphf.fr

\* Correspondence: ali.alshehri@etu.uphf.fr; Tel.: +33-6-31-14-30-87

Received: 17 September 2019; Accepted: 25 November 2019; Published: 1 December 2019

**Abstract:** Nature continues to inspire scientists to adapt solutions in order to satisfy human needs, mainly in the maritime domain with metallic surface corrosion and its mechanical friction. In this research, the source of innovation comes from the lotus leaf and its well-known superhydrophobicity. In this study, we have investigated the lotus leaf as a model for a superhydrophobic maritime surface. The hydrothermal technique, which is considered to be a simple, low-cost, and scalable coating method, is applied to create zinc oxide (ZnO) nanorods (NRs), and an evaporation method is used to apply octadecyltrimethoxysilane (ODS). We apply such eco-green coatings onto commercial epoxy paints. Superhydrophobic surfaces (SHS) are obtained on maritime aluminum substrates. The characterization of SHS indicates improved behavior of water droplets on the treated surface: higher water static contact angles (WCA) from 98° to more than 152° and reduced sliding angles (SA) from 46° to 7°. Sliding speeds (SS) have been largely raised from 54 in the epoxy case to 1300 mm·s<sup>-1</sup> after treatment. These results clearly demonstrate the real opportunity to apply ZnO-based nanomaterials onto existing commercial maritime coatings.

**Keywords:** superhydrophobic surfaces; nanotechnology; nanorods; ZnO; water contact angle; sliding angle; sliding speed; hydrodynamic surfaces; epoxy paint

### 1. Introduction

Lotus leaf has become a reference model for super-hydrophobicity and self-cleaning surfaces with better stability and water repellency. The relevant properties are related to the micro and nanostructure, the chemical composition of the waxes, and its mechanical property with its competitors. The extraordinary shape and the density of the papillae are the basis for the extremely reduced contact area between surface and waterdrops. The exceptional, dense layer of very small epicuticular wax tubules is a result of their unique chemical composition. The mechanical robustness of papillae and wax tubules reduce damage and are the basis for the improvement and durability of water repellency [1,2]. Previous works in the literature report the fabrication of superhydrophobic coatings dedicated to ship hulls [3–5].

The different surface reactions against deposited waterdrops are known as the surface hydrophobicity or wettability. This is a very interesting subject for scientists to study. Young in 1805 [1] described the water contact angle ( $\theta$ ) as a relation of surface energy ( $\gamma$ ) interaction between the 3 contacting surfaces—liquid (l), solid (s), and gas (g)—when a drop of water is laid on a solid surface

$$\cos(\theta_y) = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (1)$$

$\gamma_{sg}$  is the surface energy at solid-gas interface,  $\gamma_{sl}$  is the surface energy at solid-liquid interface, and  $\theta_y$  is water contact angle from Young equation.

Wenzel in 1936 [6] introduced the surface roughness ( $R_a$ ) effect on the Young Equation (1):

$$\cos(\theta_w) = R_a \cos(\theta_y) \quad \text{with } \theta_w \text{ is the angle in the Wenzel regime} \quad (2)$$

Furthermore, in 1944, Cassie and Baxter [7] introduced the area fraction ( $f$ ) in the Wenzel model by studying the effect of trapped air pockets in porous surfaces:

$$\cos(\theta_{CB}) = f(\cos \theta_y + 1) - 1 \quad \text{with } \theta_{CB} \text{ is the angle in the Cassy Baxter regime} \quad (3)$$

It is well known that zinc oxide (ZnO) nanomaterials are frequently employed for their antibacterial capacities in a very wide field of applications [8,9]. The antimicrobial capacity of ZnO nanorod (NR) material has also been confirmed in paint [10]. In other applications, such as textile [9], the embedment of ZnO NRs in the epoxy coat has improved anticorrosion and hydrophobic properties with a water contact angle (WCA) of 128° [11]. An epoxy coat blended with ZnO nanorods has proven to provide very good corrosion resistance capacity [12–15]. The addition of ZnO nanoparticles (NPs) in epoxy paint improves the adhesion and the lifetime of the coat [14]. In our study, we investigate the super-hydrophobicity of treated ZnO NRs and the dynamic gain in the sliding speed on an epoxy-painted maritime aluminum disc.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Paint Application

We used an aluminum disc of 100 mm diameter as the substrate—a maritime application aluminum alloy 6061 from Goodfellow (Lille, France). Furthermore, this aluminum substrate was coated with an epoxy paint applied by Damen Shipyards Dunkerque (Dunkerque, France), using two layers of commercial paints by means of airless spray. A primer layer of 40  $\mu\text{m}$  thickness (Intergard 269, International) was used to prepare the surface before a 250  $\mu\text{m}$  thickness epoxy layer (Interzone 954, International) was applied. A curing period of 5 days in an atmospheric temperature was observed before the next step.

### 2.2. SuperHydrophobic Surface Creation

In order to test our solution on an industrial coat, we deployed two steps to employ the ZnO NRs on the painted substrate via a hydrothermal method; the first step was deployed to place the ZnO seeds, and the second step was to grow the ZnO NRs.

#### 2.2.1. ZnO Seed Synthesis

The seeds were prepared with zinc acetate dihydrate (Fisher, Hampton, NH, USA) and granulated sodium hydroxide (98%, Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA) in absolute methanol (Fisher) as follow:

- Solution A was obtained by dissolving 90 mmol/L of zinc acetate dihydrate in methanol.
- Solution B was obtained by dissolving 75 mmol/L of sodium hydroxide in methanol.
- Solution C was obtained by slowly adding solution B (1 drop/s) to the solution A while stirring at 60 °C. At the end, a transparent seed solution was obtained.

After a stirring treatment (3 h at room temperature), the seed solution C was used for the preparation of the sample. The sample was immersed in the solution during the stirring process (duration 5 min). Then, the sample was dried at 90 °C for 20 min. This process was repeated five times to ensure uniform seed application onto the sample. Finally, the sample was annealed at 90 °C for 30 min. Figure 1 illustrates the seed preparation protocol.

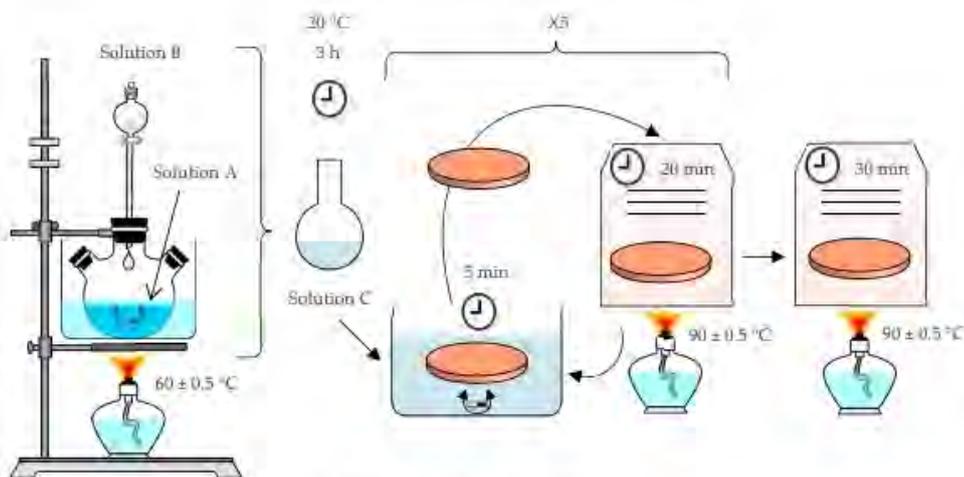


Figure 1. Seed preparation process.

### 2.2.2. ZnO Nanorod Synthesis

In the second step, nanorods were grown via a hydrothermal method by adding 100 mmol/L of zinc nitrate hexahydrate (Extra Pure, SLR, Fisher) and 100 mmol/L hexamethylenetetramine (ACS, 99+%, Alfa Aesar) solutions. A total of 250 mL of each solution was added to a Teflon bottle containing the sample. The mixture was agitated at 90 °C for 24 h. Then, the samples were washed in distilled water three times and dried at 90 °C for 30 min. Figure 2 shows the ZnO nanorod synthesis process.

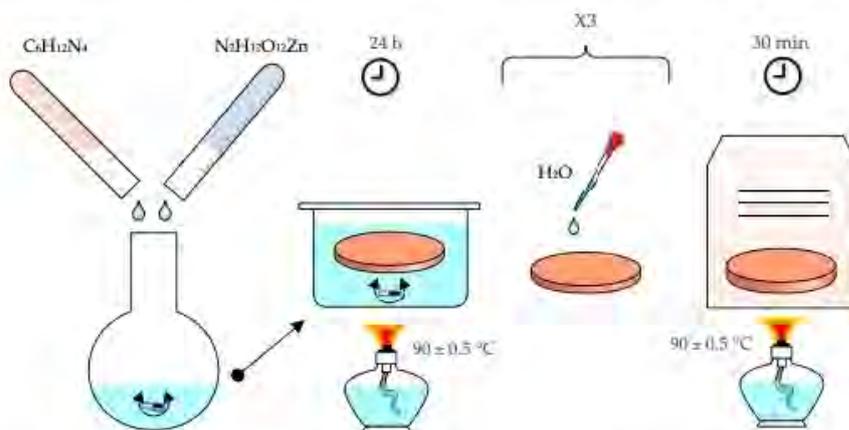


Figure 2. Zinc oxide (ZnO) nanorod preparation process.

### 2.2.3. Octadecyltrimethoxysilane (ODS) Deposition

A lower energy layer is necessary above the ZnO NRs. This layer was developed via an evaporation method. In brief, 200  $\mu$ L of octadecyltrimethoxysilane (90%, Tech., ACROS Organics, Geel, Belgium) was placed in the bottom of a Teflon bottle, and the sample was held horizontally for 6 h at 90 °C.

## 3. Characterizations

### 3.1. Morphology Properties

The microscopic analysis of the ZnO NRs raised on the epoxy-painted aluminum disc was done via scanning electronic microscopy (SEM, ULTRA 55VP, ZEISS, Oberkochen, Germany). The surface morphology observations were done by microscope confocal (DCM 3D, Leica, Wetzlar, Germany).

### 3.2. Hydrophobic Properties

The sample was characterized to determine the improvement in the water contact angle and the sliding angle (SA) values of the three surface states:

- Aluminum substrate only;
- The substrate coated by the epoxy paint;
- The epoxy painted sample treated by ZnO + ODS.

WCA and SA were measured by the means of a drop shape analyzer (DSA25S, Kruss, Hamburg, Germany). A drop of distillate water of 2  $\mu\text{L}$  was posed on the surface with a debit of 2.67  $\mu\text{L/s}$ . The drop was then observed by using an integrated camera (TIS DFK 37BUX273, The Imaging Source, Bremen, Germany) to trace the surface line and the drop shape line. A Young Laplace analysis model was selected to determine the WCA. A total of 10 measurements were performed for the water angle contact (WCA) experiments on each type of surface. The SA was measured by the same system employing an automated tilt table with an inclining speed of 0.5°/s. Then, 10 measurements of sliding angles (SA) were also performed experiments on each type of surface. We also conducted contact angle hysteresis (CAH) measurements; the surfaces were tilted from 0° to 45°. A charge coupled device (CCD) digital video camera was used (25–30 images·s<sup>-1</sup>) to record a movie of the sliding experiments. Once the droplets started to roll off the surface, we measured the advancing and receding contact angles. The difference between the advancing and receding contact angles corresponded to the contact angle hysteresis.

### 3.3. Hydrodynamic Properties

To measure the sliding speed (SS), the aluminum disc was held vertically, and a drop of distillate water was released freely on the top of the vertical disc side. The droplet movement was tracked by a high-speed camera (M310, Phantom, Wayne, NJ, USA) fitted with a 105 mm objective (AF-S VR Micro-Nikkor, Nikon, Osaka, Japan), and Phantom MultiCam Application software (version 675) was used to control the drops' travel distance and to find out the frequencies of the pictures. Indeed, 1000 pictures per second were taken and treated to determine the drop sliding speed. The measurements were done between each two points, respecting a constant traveled distance ( $d = 10$  mm). To determine the time between two points, we converted their pictures frequencies to time ( $t$ ):

$$t(s) = \frac{1}{1000} \times \left[ \frac{1}{fq(t)} - \frac{1}{fq(t + \Delta t)} \right] \quad (4)$$

To control the drop size and flow, a syringe pump (100, Legato, KR Analytical, Cheshire, UK) was used to deliver a regular waterdrop of 50  $\mu\text{L}$  with 1 mL/min. We note that 10 trials were performed for each surface type. Figure 3 shows the SS measurement protocol and two positions of a drop at two different moments.

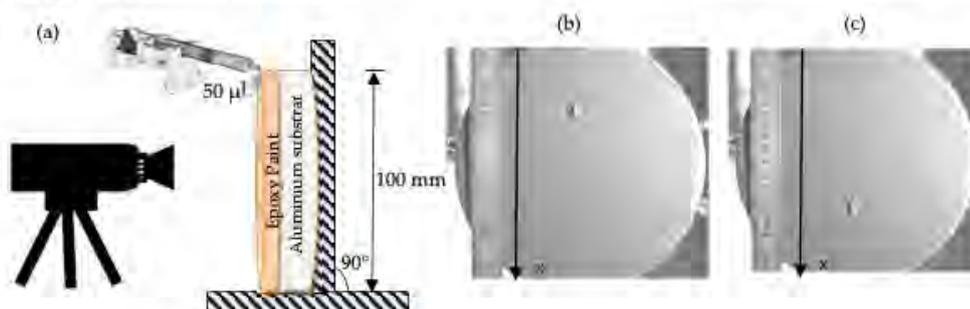


Figure 3. (a) Experimental setup for sliding speed measurement; (b) waterdrop image for the moment  $(t)$ ; (c) waterdrop image for the moment  $(t + \Delta t)$ .

#### 4. Results and Discussion

##### 4.1. Surface Morphology

The application of different layers on the aluminum substrate impacts the surface morphology. In our case, the surface roughness ( $R_a$ ) of the nontreated aluminum substrate equaled 40 nm. However, the application of the epoxy paint reduced it to 26 nm. Finally, the application of our ZnO + ODS solution raised it to 58 nm. This variation of surface roughness illustrated by Figures 4–7 corresponds to the different steps of evolution of treated alumina substrate targeting a lotus leaf nanostructure.

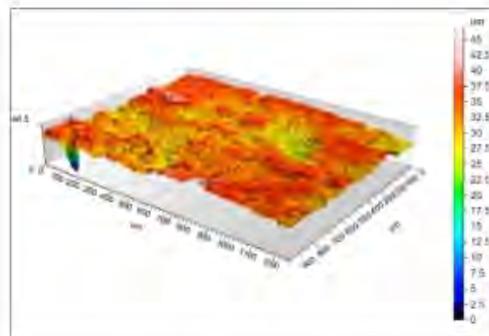


Figure 4. Aluminum surface morphology. Surface roughness ( $R_a$ ) = 40 nm morphology.

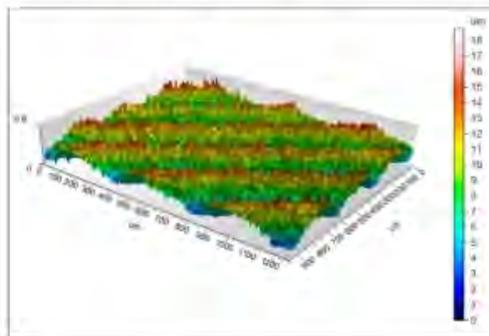


Figure 5. Aluminum surface + epoxy paint morphology.  $R_a$  = 26 nm.

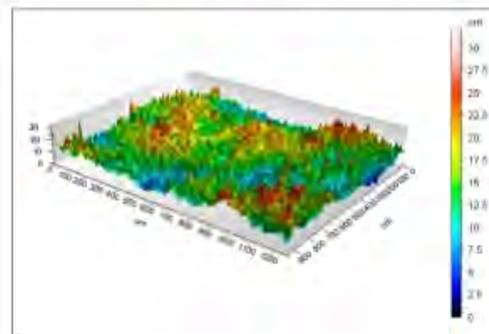


Figure 6. ZnO + octadecyltrimethoxysilane (ODS) surface morphology.  $R_a = 58$  nm



Figure 7. SEM analysis for ZnO nanorods deposited on aluminum substrate coated by epoxy paint.

#### 4.2. Nanostructural Results

The obtained ZnO NRs on the epoxy layer after SEM analysis are shown in Figure 7. NRs nanostructure has a vertically orientation with an average length of 300 nm and a diameter of 30 nm. Obviously, the nanorods distribution is very dense with a great covering rate. This nanostructure helps to reduce the surface contact between waterdrops and the treated surface in order to create SHS beside the low-energy layer of ODS [16].

#### 4.3. Wetting Results

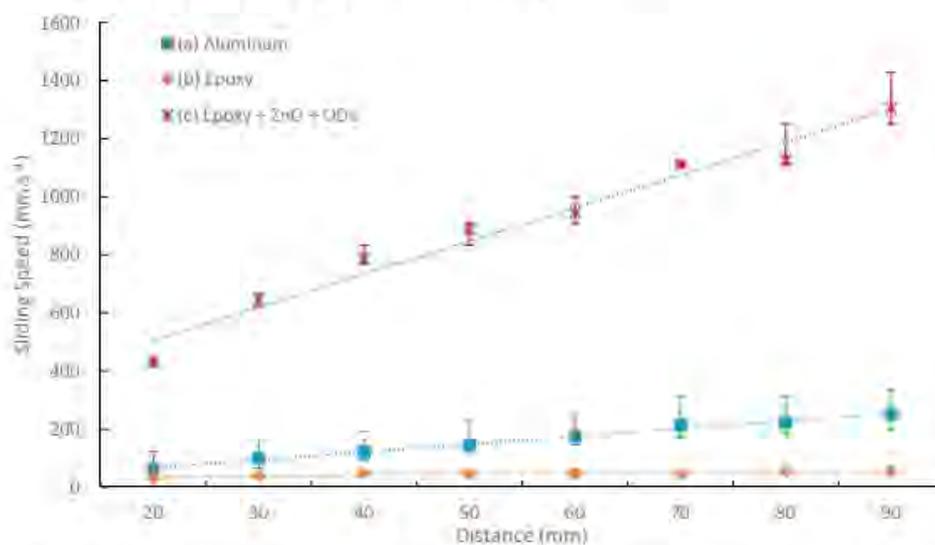
Wetting properties of our proposed ZnO-based nanostructure were examined by contact angle measurements in static and hysteresis modes. While WCA and SA values provide respectable indication of the surface wetting state, for  $WCA < 90^\circ$  and  $SA > 10^\circ$ , the surface was considered to be hydrophilic. However, the surface was labeled hydrophobic when it had  $WCA > 90^\circ$  and  $SA < 10^\circ$ . Furthermore, a superhydrophobic surface was attributed to the surfaces with  $WCA > 150^\circ$  and  $SA < 10^\circ$ . According to the experimental results on our different surface states, hydrophilic surfaces were obviously observed with the aluminum surface and the epoxy-painted aluminum one. However, a SHS only appeared after the ZnO + ODS treatment. The contact angle hysteresis is corresponding to the wetting behavior of our ZnO + ODS-treated samples: We extracted the contact angle hysteresis around  $5^\circ$  for a liquid surface energy higher than 60 mN/m. Table 1 summarizes the WCA and SA through the three stages of our treated aluminum surface. Regarding the reliability aspects, many authors have largely investigated the mechanical damage for superhydrophobic coatings in commercial maritime applications [17]. Excellent durability of nanorod-functionalized samples has been verified in a previous study through washing and abrasion tests [18].

Table 1. Water contact angle (WCA) and sliding angle (SA) of the aluminum substrate of the three different surface states; (a) nontreated aluminum surface, (b) epoxy-painted surface, (c) epoxy-painted surface treated with ZnO + ODS, (d) our target, the superhydrophobic surface (SHS), and (e) lotus leaf measurements [16].

Substrate	WCA (°)	SA (°)
(a) Aluminum	93	22
(b) Epoxy	97	46
(c) ZnO + ODS	152	7
(d) SHS	150	10
(e) LL	153	26

#### 4.4. Hydrodynamic Results

The sliding speed (SS) measurement of the free vertical slipping drops on the aluminum disc shows the behavior of the water droplet on the aluminum disc. Figure 8 shows the SS of a 50  $\mu\text{L}$  water droplet traveling a 100 mm distance on the three different surfaces. At the beginning, we observed low-speed movement of water droplets on the nontreated aluminum substrate ( $SS_{\text{max}} = 249 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Coating the aluminum substrate with an epoxy paint will lower speed ( $SS_{\text{max}} = 54 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). However, we observed an important gain in the SS after applying the ZnO + ODS treatment on our epoxy-painted aluminum substrate with a  $SS_{\text{max}}$  of  $1300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . This observed speed was even greater than the sliding speed on the lotus leaf ( $SS_{\text{Li}} = 319 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [16].



**Figure 8.** Sliding speed (SS) measurement for three surface stages: (a) nontreated aluminum surface; (b) epoxy-painted surface; (c) epoxy-painted surface treated by ZnO + ODS.

## 5. Conclusion

Nanorods were utilized successfully on an aluminum disc precoated with an industrial epoxy paint; the geometry of ZnO NRs is 300 nm in length and 30 nm in diameter. The obtained NRs were covered by an ODS top layer in order to attain a superhydrophobic surface. Ultimately, a SHS was obtained and characterized. A WCA of more than  $152^\circ$ , a SA of less than  $7^\circ$ , and a CAH close to  $5^\circ$  were obtained. The surface roughness was also raised from 26 in the epoxy case to 58 nm after treatment. The SS progress was also investigated on the three different surface states: aluminum, painted aluminum, and ZnO NR-treated painted aluminum. The SS raised considerably from 54 in the epoxy-painted surface to more than  $1300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  in the ZnO NR-treated one (lotus leaf:  $SS = 319 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). These findings can be adapted to maritime surfaces and can help to enhance hydrodynamic performance to reduce mechanical friction and fuel consumption.

**Author Contributions:** For research articles with several authors, E.H.D. contributed to the project management, P.C. and A.A. contributed to the synthesis of nanomaterials, L.K. to the hydrodynamic experiments.

**Funding:** This research was financially supported by Saudi Cultural Bureau in Paris.

**Acknowledgments:** We would like to acknowledge Christophe Callewaert, Laurent Rembotte, Hubert Vincent, and Damen Shipyards Dunkerque for their participation in the substrate painting. We also wish to thank Sirehna Naval Group Nantes for the helpful comments and discussions. This study was financially supported by Saudi Cultural Bureau in Paris.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflicts of interest.

## References

1. Lai, D.L.; Kong, G.; Li, X.C.; Che, C.S. Corrosion resistance of ZnO nanorod superhydrophobic coatings with rose petal effect or lotus leaf effect. *J. Nanosci.* **2019**, *19*, 3919–3928.
2. Kano, T.; Isobe, T.; Matsushita, S.; Nakajima, A. Hydrophobicity and Leidenfrost point of ZnO nanorod array combined with nanoscale roughness on the topmost surface. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *217*, 192–198.
3. Dong, H.; Cheng, M.; Zhang, Y.; Wei, H.; Shi, F. Extraordinary drag-reducing effect of a superhydrophobic coating on a macroscopic model ship at high speed. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5886–5891.
4. Simpson, J.; Hunter, S.; Aytug, T. Superhydrophobic materials and coatings: A review. *Rep. Prog. Phys.* **2015**, *78*, 08 6501.
5. Thomas, Y.; Young, T. An essay on the cohesion of fluids. *Philos. Trans. R. Soc. A* **1805**, *95*, 65–87.
6. Wenzel, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *J. Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988–994.
7. Cassie, B.D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546–551.
8. Qi, K.; Cheng, B.; Yu, J.; Ho, W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *J. Alloys Compd.* **2017**, *727*, 792–820.
9. Sirelkhatim, A.; Mahmud, S.; Seeni, A.; Kaus, N.H.M.; Arif, L.C.; Bakhori, S.K.M.; Hasan, H.; Mohamad, D. Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Lett.* **2015**, *7*, 219–242.
10. Hochmannová, L.; Vytrasova, J. Photocatalytic and antimicrobial effects of interior paints. *Prog. Org. Coat.* **2010**, *67*, 1–5.
11. Ashraf, M.; Dumont, F.; Campagne, C.; Champagne, P.; Perwuelz, A.; Leriche, A.; Chihab, N.E. Development of antibacterial polyester fabric by growth of ZnO nanorods. *J. Eng. Fibers Fabr.* **2014**, *9*, 15–22.
12. Ammar, S.; Ramesh, K.; Vengadaesvaran, B.; Ramesh, S.; Arof, A.K. Amelioration of anticorrosion and hydrophobic properties of epoxy/PDMS composite coatings containing nano ZnO particles. *Prog. Org. Coat.* **2016**, *92*, 54–65.
13. Mostafaei, A.; Nasirpour, F. Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints. *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 146–159.
14. Valença, D.P.; Alves, K.G.B.; de Melo, C.P.; Bouchonneau, N. Study of the efficiency of polypyrrole/ZnO nanocomposites as additives in anticorrosion coatings. *Mater. Res.* **2015**, *18* (Suppl. 2), 273–278.
15. Shen, S.; Zuo, Y. The improved performance of Mg-rich epoxy primer on AZ91D magnesium alloy by addition of ZnO. *Corros. Sci.* **2014**, *87*, 167–178.
16. Lepore, E.; Pugno, N. Superhydrophobic polystyrene by direct copy of a lotus leaf. *BioNanoScience* **2011**, *1*, 136–143.
17. Xu, Q.F.; Mondal, B.; Lyons, A.M. Fabricating superhydrophobic polymer surfaces with excellent abrasion resistance by a simple lamination templating method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3508–3514.
18. Ashraf, M.; Champagne, P.; Perwuelz, A.; Campagne, C.; Leriche, A. Photocatalytic solution discoloration and self-clearing by polyester fabric functionalized with ZnO nanorods. *J. Ind. Text.* **2015**, *44*, 884–898.





Partie 4 – Curriculum Vitae détaillé

I) Cours universitaire et professionnel



**Philippe CHAMPAGNE**

Maître de conférences (CNU 32- *Chimie Organique, minérale et industrielle*)

*Titulaire depuis février 2002*

Né le 1<sup>er</sup> février 1970 à St Omer (62)

Marié, 2 enfants

**E-mail :** *philippe.champagne@uphf.fr*

**Coordonnées Recherche**

Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés  
(UPRES EA 2443 - LMCPA)

Université Polytechnique Hauts-de-France  
*Campus Universitaire de Maubeuge*

Boulevard Charles de Gaulle

59600 Maubeuge

Tél : 03.27.53.16.60

**Coordonnées Établissement Composante - Formation**

Directeur des Études et de la Formation INSA Hauts-de-France

Bâtiment Abel de Pujol 1

Université Polytechnique Hauts-de-France

*Campus Le Mont Houy*

59313 Valenciennes Cedex 9

Tél : 06 77 82 01 26

**Cursus universitaire**

**1997** Doctorat en Chimie, spécialité Chimie Organique et Macromoléculaire

*Intitulé du mémoire :* « Réactivité des carbones benzyliques sous micro-ondes : alkylation, oxydation et cyclisation »

Laboratoire de Chimie Organique et Environnement de Lille I - *Directeur de thèse :* Pr. Didier Barbry

Soutenue le 13 mars 1997 à l'Université de Lille 1 (USTL) avec Mention très honorable

*Présidée par Pr. D. VILLEMIN (Université de Caen) / Rapporteurs : Pr. G. LHOMET (Université de Paris VI)  
Pr. D. VILLEMIN (Université de Caen)*

*Mention très honorable*

**1993** Diplôme d'Études Approfondies (DEA) en Chimie Organique et Macromoléculaire

*Intitulé du mémoire :* « Synthèse de poly(N-acetyllactosamines) » - *Mention Bien*

Université des Sciences et Technologies de Lille I (USTL) - Laboratoire de synthèse Organique

**1992** Maîtrise de Chimie – parcours Chimie Organique (USTL)

**1991** Licence de Chimie (USTL)

**1990** DEUG B - Sciences de la Nature & de la Vie (Option Chimie-Biochimie-Physique)

**Cursus professionnel**

**Depuis Fév. 2001** Maître de Conférences, 32<sup>e</sup> section CNU (*Titularisation obtenue en fév. 2002*)

*Lieux d'affectation :*

- Institut des Sciences et Techniques de Valenciennes (ISTV) de l'Université de Valenciennes (UPHF)
- Laboratoire de Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA)- Antenne de Maubeuge

**sept. 2000- fév. 2001 : ATER (100%)** à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis (UVHC)  
Cours, Travaux Dirigés et Travaux Pratiques de chimie organique (DEUG SM2, Licence SP)

**1998-2000 :** **Contractuel PRAG:** 510 h en moyenne par an (UVHC)

Cours, Travaux Dirigés et Travaux Pratiques de chimie organique (DEUG SM2 (125h), Licence SP (304h), IUP GSAI (81h))

**1997-1998 :** **ATER (50%)** à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis  
Travaux Dirigés et Travaux Pratiques de chimie organique (DEUG SM2, Licence SP)

**janv.-juin 1997 :** **ATER (50%)** à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis  
Travaux Dirigés et Travaux Pratiques de chimie organique et chimie minérale (DEUG SM1)

**1994-1995 :** **Vacataire** à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis  
Travaux Dirigés et Travaux Pratiques de chimie organique et minérale (DEUG SM1 et 2, Licence SP)

**1993-1994 :** **Vacataire** à l'Université des Sciences et Technologies de Lille I  
Travaux Pratiques de chimie organique et minérale (DEUG SNV, Maîtrise de chimie)

**DEUG SNV**= DEUG 1<sup>ère</sup> année de Sciences de la Nature et de la Vie - **DEUG SM1**= 1<sup>ère</sup> année de Sciences de la Matière – **DEUG SM2**= 2<sup>ème</sup> année de Sciences de la Matière – **Licence SP**= Licence de Sciences Physiques – **IUP GSAI**= 1<sup>ère</sup> année d'IUP Génie des systèmes agro-industriels.

## II) Activités pédagogiques

L'*Enseignement* a pris une place importante dès le début de ma thèse. Les enseignements effectués dans la période antérieure à l'obtention du poste de maître de conférence (1993-2001) représentent en moyenne 200h/an avec une très forte période d'activités, à l'université de Valenciennes, de 1998 à 2000 (510h/an). Depuis ma nomination en 2001 en tant que Maître de conférences à l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis (UVHC, devenue UPHF depuis 2018), j'exerce mes activités d'enseignements au sein des trois campus de l'**ISTV** (Institut des Sciences et Techniques de Valenciennes) basés sur Valenciennes, Maubeuge et Cambrai. Durant toutes ces années, j'ai été amené à assurer des cours magistraux (CM), des travaux dirigés (TD) et des séances de travaux pratiques (TP). Mon service d'enseignement est consacré à la Chimie générale, aux Polymères (synthèse et recyclage), à l'Hygiène et Sécurité, le traitement de surface des matériaux et les matériaux émergents. Je construis également des formations « *sur mesure* » pour les personnels d'entreprises (Vallourec, PPG, Safran, Nexans...) sur les Méthodologies d'Analyses, la Chimie et la Qualité (niveaux cadre, technicien voire baccalauréat).

## Partie 4 : Curriculum Vitae détaillé

### 2.1) Bilan des enseignements

En se référant à ces cinq dernières années, et sur la base moyenne de **307h/an** d'enseignements *en vis-à-vis*, je consacre en moyenne 60% du volume avec les étudiants de Licence contre 40% au niveau Master 1 et 2. La répartition annuelle CM /TD /TP est globalement respectivement de 58% /32% /10%, avec un public d'étudiants en formation initiale (FI), en formation par apprentissage (FA) et en formation continue (FC). Le détail des enseignements d'une année type est décrit au **tableau 1** suivant.

Niveau LMD	Intitulé des enseignements	type	volume (h)
LICENCE 3 Physique-Chimie	CHIMIE ORGANIQUE	CM	64
LICENCE 3 Physique-Chimie	CHIMIE ORGANIQUE	TD	74
LICENCE 1 Sciences	DECOUVERTE MATERIAUX S1	TP	3
LICENCE 3 SCIENCES DE LA VIE	HYGIENE ET SECURITE EN LABORATIOIRE S5	CM	12
LICENCE 3 SCIENCES DE LA VIE	HYGIENE ET SECURITE EN LABORATIOIRE S5	TD	6
MASTER 2 PARCOURS INGENIERIE DE LA CHIMIE ET DES MATERIAUX - Formation initiale	MATERIAUX EMERGENTS ET ECOMATERIAUX S5	CM	28
LICENCE 1 Sciences	MODULE DE DECOUVERTE S1	TP	3
MASTER 2 PARCOURS INGENIERIE DE LA CHIMIE ET DES MATERIAUX - Formation initiale	REVETEMENTS MULTIFONCTIONNELS S5	CM	36
MASTER 1 PARCOURS INGENIERIE DE LA CHIMIE ET DES MATERIAUX - Formation initiale	SYNTHESE ET VALORISATION DES POLYMERES S7	CM	18
MASTER 2 PARCOURS INGENIERIE DE LA CHIMIE ET DES MATERIAUX - Formation Apprentissage	SYNTHESE ET VALORISATION DES POLYMERES S9	TD	9
MASTER 2 PARCOURS INGENIERIE DE LA CHIMIE ET DES MATERIAUX - Formation Apprentissage	SYNTHESE ET VALORISATION DES POLYMERES S9	CM	9
MASTER 2 PARCOURS INGENIERIE DE LA CHIMIE ET DES MATERIAUX - Formation Apprentissage	TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES ET COLORIMETRIQUES S9	TD	6
MASTER 2 PARCOURS INGENIERIE DE LA CHIMIE ET DES MATERIAUX - Formation Apprentissage	TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES ET COLORIMETRIQUES S9	CM	7
Licence3 Physique-Chimie	TECHNIQUES D ANALYSES CHIM ANALYTIQUE	TP	24
MASTER 2 PARCOURS INGENIERIE DE LA CHIMIE ET DES MATERIAUX - Formation Apprentissage	VALORISATION DES MATERIAUX EN FIN DE VIE S9	CM	4
MASTER 2 PARCOURS INGENIERIE DE LA CHIMIE ET DES MATERIAUX - Formation Apprentissage	VALORISATION DES MATERIAUX EN FIN DE VIE S9	TD	4

**Tableau 1** : Répartition des enseignements selon nature, niveau et volumes horaires, sur la base moyenne d'une année type depuis ces 5 dernières années (*hors suivis de stages/projets et hors formations de stagiaires d'entreprises*)

## Partie 4 : Curriculum Vitae détaillé

Les étudiants concernés sont en Licence (mention Physique-Chimie et mention Sciences de la Vie) et en Master Sciences et Génie des Matériaux (parcours : *Ingénierie de la Chimie et des Matériaux*). En moyenne, le nombre total d'étudiants, à qui j'enseigne sur deux semestres, est de **175** (soit 70 étudiants en Licence 1, 55 étudiants en licence 3, et de 50 étudiants en Master).

En plus du bilan horaire présenté au tableau 1, j'assure l'équivalent total de **50h/an pour les suivis d'étudiants de 2<sup>nd</sup> cycle**. A titre d'exemple, ces suivis ont concerné 5 stagiaires (environ 8h), 3 apprentis (30h) et de 6 projets tutorés (9h) pour l'année universitaire 2018-19 pour la composante de Formation. Parallèlement, je suis amené depuis 2015 à concevoir des formations sur mesure et former ainsi du personnel d'entreprises (techniciens, cadres) : **35h/an en moyenne**.

### 2.2) Responsabilités pédagogiques et administratives

Aujourd'hui co-directeur dans l'équipe de direction de la composante ISTV, je me suis impliqué dès 2003 sans interruption en tant que Conseiller régulièrement élu, de responsable pédagogique, de responsable de personnels administratifs et techniques en prenant la direction du Département Chimie et Matériaux, puis d'un service en tant que Directeur de Formations par Apprentissage.

#### Direction et création de formations diplômantes

- *Au sein de l'INSA HdF– Campus du Mont-Houy de Valenciennes :*

**Depuis 1<sup>er</sup> janv. 2020 Directeur des Études et de la Formation INSA Hauts-de-France**

Pilotage et Coordination des cycles Licence, Master et Ingénieurs de l'INSA HdF (près de 4000 étudiants)

**2015-2019 Directeur des Formations en Apprentissage & Relations Entreprises (ex-ISTV)**

*Missions* : Management, Gestion et Développement du Service FA, et Relations Entreprises :

*Chiffres clé* : près de 300 contrats d'apprentissage, 13 formations (L, LP, M), 12 directeurs des études, 6

*Secrétaires en pédagogie et 1 développeur ; taxe apprentissage collectée de 800 k€ /an.*

**2010-2016 Responsable du Département Chimie-Matériaux de l'ISTV**

*Missions* : Management et développement du Département Chimie-Matériaux ; Élaboration de maquettes d'enseignements, rédaction de rapports d'évaluation HCERES, demandes d'accréditation, définition et gestion des emplois du temps, des jurys, etc...

*Chiffres clé* : 4 responsables pédagogiques (niveau Licence 3, Master 1 et 2 - FI, FA, FC), 2 techniciens ;

*Budget consommables de 12 k€ /an, Montage de dossiers Investissements : moyenne de 120 k€ obtenus sur 3 ans pour achats d'équipements dédiés aux Travaux Pratiques*

- *Au sein de l'ISTV – Campus universitaire de Maubeuge :*

**2007-2014 Directeur Des Études (DDE) : Master Ingénierie de la Chimie et des Matériaux (ICM) :**

*Mise en place et pilotage du Master 1 et 2 (ICM) par Apprentissage*

**2006-2007 Responsable pédagogique (FI) Master 1 ICM**

## Partie 4 : Curriculum Vitae détaillé

2003-2006 *Responsable pédagogique* (FI) Master 2 Eco-Ingénierie des Matériaux

### Responsabilités collectives

- *Participation aux conseils centraux*

**oct. 2019-** Élu au Conseil d'Administration provisoire de l'INSA Hauts-de-France

Élu au Conseil d'Administration de l'Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF)

**Avril 2016-19** Élu du Collège B au Conseil d'Administration (CA) de l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis (UVHC)

**Déc. 2016-19** Représentant au **Conseil du Service Commun de la Documentation (SCD)**

**Sept. 2016-19** Représentant au **Conseil du Centre de Santé (SUMPPS)** de l'Université.

- *Participation aux Conseils de Composante et Laboratoire :*

**2010-déc.2019** Membre élu au **Conseil de l'Institut** des Sciences & Techniques de Valenciennes

**Depuis 2009** Membre du **Conseil de Laboratoire** du LMCPA

**Depuis 2007** Membre du **Comité Hygiène & Sécurité** au LMCPA

### 2.3) Actions en Pédagogie et vulgarisation des sciences

- **Depuis 2015 :** Expérimentations pédagogiques avec des apprentis en salle active au sein de l'ISTV  
Mise en place de séances pratiques (APP en salle active, Création de Prosit) en pédagogie d'apprentissage par problème (niveau Master 2) – selon problématiques concrètes transmises par les entreprises régionales sondées (Écoconception, protection durable de diverses pièces maitresses, développement de matériaux recyclables, dépollution d'effluents...).

- **Depuis 2018 :** Travaux sur modes d'évaluation des compétences  
Membre d'un groupe de travail ISTV/ENSIAME sur « *Les compétences et leurs modes d'évaluations* » ; **Communication :** « Variation sur le thème de l'évaluation de soutenances », J. Pellé, **P. Champagne**, D. Bernier, S. Dupont ; 6<sup>ième</sup> Colloque Pédagogie & Formation- 16-17 mai 2019 – INSA à Bourges

- **Depuis 2009 :** Actions de découverte scientifique à destination des plus jeunes  
Mise en place d'ateliers et accueil tous les ans d'élèves, de collégiens et de lycéens de la région au sein de la composante de formation (ISTV) – Participation aux jurys du Concours régional « Faites de la Sciences » depuis 2015 ; Animation et organisation d'ateliers de Chimie « La fête de la science » ; Participation aux journées nationales des cordées de la réussite ; Séminaires et tables rondes dans les lycées de la région pour sensibiliser aux métiers liés aux sciences et techniques...

- **Depuis 2016 :** Organisation et animation de séminaires interne sur les formations en alternance  
- « Rentrée des acteurs de l'apprentissage » (20 octobre 2016) : maîtres d'apprentissages, tuteurs et partenaires régionaux

- « Le Forum de l'alternance » (19 octobre 2017) : Atelier d'échange Entreprises/universitaires et job dating avec étudiants en recherche de stages ou d'emplois.

### III) Activités scientifiques

#### 3.1) Résumé chronologique des activités de Recherche

##### Période doctorale et post-doctorale : Synthèses organiques et assistance micro-ondes

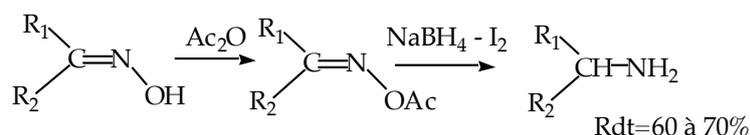
En septembre 1993, le laboratoire de Chimie Organique et Environnement de Lille I (USTL), appelé laboratoire d'Ingénierie Moléculaire dès 1997, m'a accueilli dans le cadre du DEA de chimie organique et macromoléculaire. Dans le but de synthétiser des inhibiteurs de cellules tumorales, le sujet de Recherche concernait la synthèse de polysaccharides et fût encadré par M. le Professeur D. BARBRY. Mes travaux se sont ensuite orientés vers la réactivité de carbones benzyliques sous irradiation de micro-ondes au cours de ma thèse de doctorat pour produire des substances à fort potentiel analgésique. Post-doctorant au sein de mon laboratoire d'accueil, j'ai poursuivi ces travaux afin d'accéder à des pipéridines 2,6-diones (analgésiques, anxiolytiques). Des études parallèles visant à exploiter les réactions sous micro-ondes ont permis de mettre au point diverses lactames, des dihydroisoquinolin-3-ones et des chroman-2-ones également d'intérêt thérapeutique (chimiothérapie...).

- **Résumé des travaux de DEA :**

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire de Chimie Organique et Environnement et le laboratoire de Chimie Biologique de l'université de Lille I (USTL). Il concerne la synthèse de précurseurs de poly(N-acetyllactosamines). Classiquement, leur préparation est envisagée à partir du 3-O-β-D-galactopyranosyl-D-arabinose. Une autre stratégie de synthèse à partir du lactose a été tentée. Au cours de ces travaux, l'étape de réduction d'une oxime cyclique en amine correspondante par une solution de diborane a été la plus difficile à mettre en œuvre. L'utilisation d'un système Borohydrure de sodium/ Iode a permis de simplifier et d'optimiser cette étape de réduction.

La transposition de notre méthode à de nombreux dérivés aliphatiques est désormais publiée et souvent citée :

[D. BARBRY, P. CHAMPAGNE "Reduction of O-Acyl oximes with sodium borohydride / iodine system" *Synthetic communications* **1995**, 25, 3503].

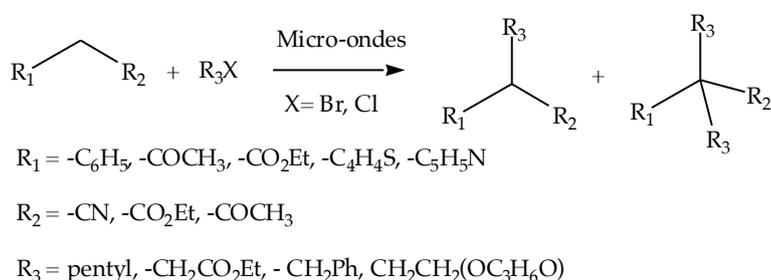


Les rendements sont nettement améliorés par rapport à l'utilisation du diborane seul (60 à 70% au lieu de 35 à 50%) :

• **Résumé des travaux de thèse :**

L'étude porte sur l'**assistance des micro-ondes** dans la réaction de monosubstitution d'hydrogène benzylique par divers dérivés halogénés en système ouvert, et ceci **sans solvant** à l'aide d'un catalyseur de transfert de phase. L'alkylation d'arylacétonitriles (phényl, 2-thiényl, 2-pyridyl) fait suite à une approche plus générale de la réactivité des composés à méthylène actif. Un second travail sur l'oxydation de dérivés bromés benzéniques para-substitués a montré la grande réactivité de ceux-ci vis-à-vis du N-oxyde de pyridine sous micro-ondes et conduisent directement aux aldéhydes correspondants sans agent de transfert de phase. Un dernier travail visant à exploiter les avantages d'une assistance de micro-ondes a permis de synthétiser des cycles en milieu hétérogène (via argiles) avec des rendements satisfaisants. Ainsi deux types de réactions ont été largement étudiées :

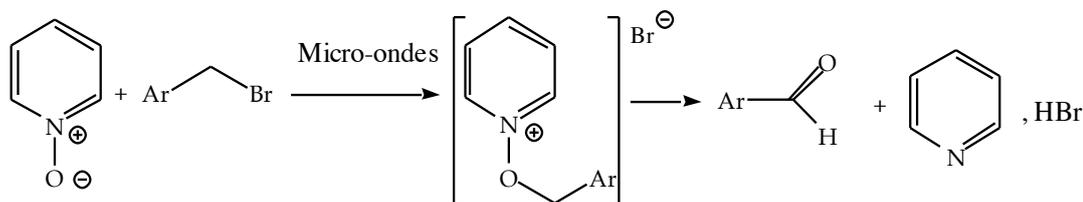
- *Réactions d'alkylation sous micro-ondes* : grande sélectivité en faveur de la monoalkylation des méthylènes  $R_1CH_2R_2$  par divers dérivés halogénés  $R_3X$  (Rdt >95%) :



- *Réactions d'oxydation sous micro-ondes* :

L'oxydation de composés bromés benzéniques parasubstitués en aldéhyde a pu être menée là aussi sans solvant, en absence de catalyseur de transfert de phase, sous irradiation micro-ondes. Nous avons ainsi proposé un protocole efficace d'oxydation (Rdt : 80-92%) appuyé par des considérations mécanistiques :

[D. BARBRY, P. CHAMPAGNE "Fast Synthesis of Aromatic Aldehydes from Benzylic Bromides without Solvent under Microwave Irradiation" *Tetrahedron Letters* **1996**, 37(43), 7725 ]



Ar = phenyl, p-nitrophenyl, p-methylphenyl, p-acetoxyphenyl, p-methoxyphenyl  
 naphtyl, cinnamyl

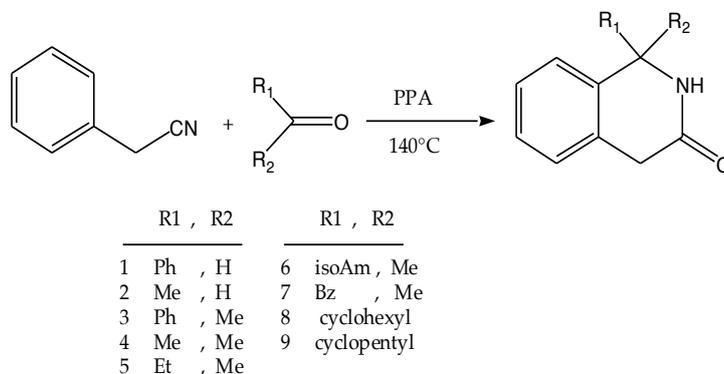
• **Résumé des travaux de post-doctorat : Réactions de cyclisation sous micro-ondes**

Au cours de la thèse de Guillaume Sokolowski que j'ai suivie au laboratoire de Lille, j'ai contribué à la synthèse de 1,4-dihydroisoquinolones substituées. Ces travaux, entrepris dans ma période post-doctorale, ont permis un accès rapide à des hétérocycles potentiellement médicamenteux. En résumé, il a été possible de produire des hétérocycles en *une seule étape*, pendant près de 5 minutes dans le PPA à une température

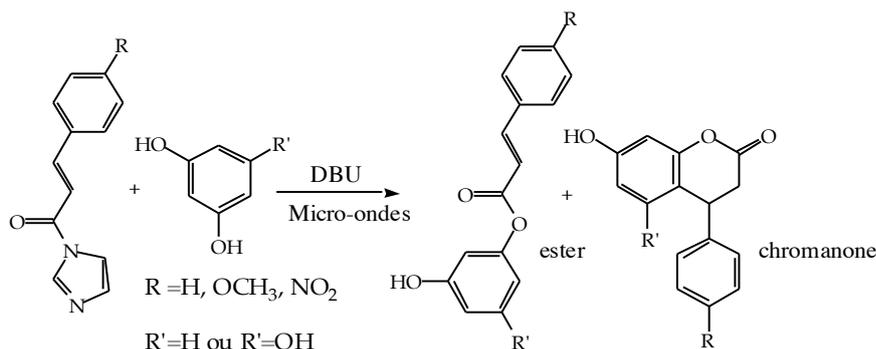
## Partie 4 : Curriculum Vitae détaillé

de 140°C. Les dihydroisoquinolones, formées avec des rendements compris entre 20% avec la cyclopentanone et 90% avec le benzaldéhyde, ont fait l'objet d'une publication internationale en 2001:

[D. BARBRY, P. CHAMPAGNE "Microwave-assisted synthesis of derivatives of chromanones" *J. Chem. Res., Synop.* **2001**, 2 78-79 ]



Enfin, la synthèse de dérivés de chromanones assistée par micro-ondes a été le dernier travail qui m'a été confié dans ma période postdoctorale. La préparation de chromanones d'intérêt biologique à partir d'un N-cinnamoylazole et de phloroglucinol ou de résorcinol a pu être menée à 100% sous micro-ondes sans solvant (catalyseur DBU), en quelques minutes :



Dans tous les cas étudiés, la formation de cinnamates d'aryle évolue majoritairement vers la chromanone correspondante isolée avec de bons rendements. Publiés\*, ces résultats ont démontré l'intérêt de cette stratégie bénéfique en termes de rendement et de sélectivité

\* [D. BARBRY, G. SOKOLOWSKI, P. CHAMPAGNE "A convenient synthesis of 1-substituted 1,4-dihydroisoquinolin-3-ones" *Synthetic Communications* **2002**, 32(12), 1787]

### 3.2) Encadrements depuis l'obtention du poste MCF en 2001

Depuis février 2001, j'ai participé à divers encadrements au sein du LMCPA de Maubeuge, nommé alors *Laboratoire des Matériaux Avancés Céramiques* (LAMAC). En qualité de chimiste au sein de l'équipe, j'ai d'abord initié, entre 2001 et 2004, quelques sujets de stages orientés vers la synthèse de poudres à partir de précurseurs organométalliques modifiés ou non (**5 stagiaires à BAC+4 ou +5**). Depuis 2005, le suivi scientifique de thèse de doctorants et de post-doctorants m'a été confié sans interruption. Mes divers

## Partie 4 : Curriculum Vitae détaillé

encadrements scientifiques ont permis d'optimiser des procédés par voie hydrothermale ou sol-gel, et d'initier des sujets de thèse plus spécifiques dans le cadre de projets collaboratifs. Ainsi, depuis 2005, j'ai été ou suis responsable scientifique de **8 doctorants** et de **4 post-doctorants** au total.

### 3.2.1) Encadrements de travaux de post-doctorat et d'ATER (responsable scientifique)

- **Sept. 2007-2008** C. Nivot – Post-doctorat (CDD 16 mois)

Projet CECET (Ceramic Coating Elaboration and Testing) : « **Étude comparée de revêtements céramiques élaborés par voie sol-gel et projection plasma** » »

Action de Recherche Concertées d'Initiative Régionale (ARCIR) –2007-2009 –LMCPA, DOAE (Valenciennes) - École des Mines de Douai, LML, ENSCL, HEI (Lille) et industries régionales (Areva, MNI, Myriad, Granit Industries, SKF) *Quotité globale de l'encadrement : 30%*

- **Juillet à Déc. 2018** Mélanie Wynn– Post-doctorat ATER (CDD 6 mois)

Projet AMITIE (*Additive Manufacturing Initiative for Transnational Innovation in Europe*) : « **Voie sol-gel appliquée aux surfaces d'objets issus de méthodes additives** » ; Horizon H2020- entreprise partenaire Desamanera (Rovigo-Italie)

*Quotité globale de l'encadrement : 30%*

- **Nov. 2018-avril 2020** Abderrahmane Hamdi – Post-doctorat (CDD 18 mois)

Projet SURFNET : « **Évaluation et mise au point de systèmes anti-encrassement pour pare-brise de TGV** » ; IRT Raillenium (Transalley-UPHF): Projet collaboratif groupe SNCF LMCPA (60%)- LAMIH (20%)-DOAE-IEMN (20%)

*Quotité globale de l'encadrement : 60%*

- **oct. 2018-2020** Shaan Chamary - Post-doctorat (CDD 18 mois)

Projet ECONOMICS (ECO-efficient and safe ANtifOuling surfaces for Milk and egg proCessing industrieS) de 42 mois - : « **Élaboration de revêtements à base de ZnO pour échangeurs thermiques** »

*Quotité globale de l'encadrement : 90%*

### 3.2.2) Co-encadrements de thèses de doctorat

Avec participation systématique aux jurys de thèse de Doctorat comme **Examineur** :

- **2005-2008** Stéphanie Devemy - **Thèse soutenue le 19 juin 2008** - *Quotité de l'encadrement : 35 %*  
« *Synthèse de céramiques PZT à Microstructure contrôlée* », - Thèse de l'UVHC financement 100% Région Nord-Pas-de-Calais

- **2007-2010** Jean-François Trelcat - **Thèse soutenue le 7 oct. 2010** - *Quotité de l'encadrement : 50%*  
« *Synthèses par voies solide et hydrothermale de céramiques de type BNT-BT-BKT* », - Thèse de l'UVHC financement Bourse MRT (Monitorat)

#### Partie 4 : Curriculum Vitae détaillé

- **2008-2011** *Matthieu Boudriaux* - **Thèse soutenue le 29 juin 2011** - *Quotité de l'encadrement : 80%*  
« **Fonctionnalisation de surfaces en nitrure de silicium à partir de sol-gel de polysiloxanes** » - Thèse de l'UVHC cofinancement 50% Région NPDC - 50% AREVA-JSPM (Jeumont)
- **2008-2011** *Jean-Denis Nicolas* - **Thèse soutenue le 20 déc. 2011** - *Quotité de l'encadrement : 70%*  
« **Modification des propriétés de surface de rouleaux en silice vitreuse pour des applications verrière et photovoltaïque.** » - Thèse de l'UVHC cofinancement 50% Région NPDC – 50% VESUVIUS (Feignies)
- **2009-2012** *Munir Ashraf* - **Thèse soutenue le 20 déc. 2012** - *Quotité de l'encadrement : 60 %*  
« **Modification des propriétés de surface de textiles par croissance contrôlée d'oxydes nanométriques** » - codirection de thèse (UVHC LMCPA/ ENSAIT Gemtex Roubaix)
- **2013-2017** *Mélanie Wynn* - **Thèse soutenue 29 sept. 2017**- *Quotité de l'encadrement : 60 %*  
« **Elaboration de nouvelles générations de revêtements inorganiques (photo)catalytiques à porosité contrôlée.** » – Thèse en codirection financement 50% Région NPDC - 50% AMVS (UVHC LMCPA/ IEM Univ. Montpellier II)
- **oct. 2016- 2019** *Ali Alshehri* – **Thèse soutenue le 3 oct. 2019** - *Quotité de l'encadrement : 30 %*  
« **Apport des nanotechnologies dédié à la performance des systèmes hydrodynamiques** » -Thèse de l'UPHF co-financement KACST-Israel –partenaires industriels Sirehna Naval group (Nantes) et DAMEN Shiprepair (Dunkerque) - Codirection de thèse entre 3 laboratoires de l'UPHF (LMCPA, LAMIH, IEMN-DOAE)
- **2017- 2020** *Elodie Niemiec* - *Quotité de l'encadrement : 60 %*  
« **Élaboration de revêtements morpho structurés par procédés sol-gel et traitement micro-ondes pour applications antibactériennes** » - Thèse de l'UPHF Cofinancement 50% UPHF - 50% Agglomération AMVS –en codirection entre 2 laboratoires de l'UVHC (LMCPA ; LAMIH)

#### 3.2.3) Encadrements à 100% de stagiaires (4 à 5 mois) de niveau Master (2001-2004)

**2001** *D. Dewasmes* ; « *Synthèse de titano-zirconate de plomb sous micro-ondes.* »

**2002** *C. Bardy*; « *Caractérisation de poudres de titano-zirconate de plomb obtenues par voie hydrothermale* »

**2003** *S. Grattepanche*; « *Synthèse et caractérisation de précurseurs organométalliques pour la préparation de PZT.* »

**2004** *J.F. Trelcat* ; « *Synthèse et caractérisation de PZT obtenues par voie hydrothermale à l'aide de précurseurs mixtes.* » et *F. Marcheux François* ; « *Synthèse et caractérisations électriques de PZT obtenues par voie hydrothermale* »

**3.3) Autres participations à des jurys et à des comités de sélection**

- Participations à 2 jurys de thèse de Doctorat (Hors-encadrement) comme **Membre invité** :  
**29 oct. 2012** : *Ludivine Meunier* ; « Création et réalisation d'afficheurs électrochromes textiles flexibles » - Sous la direction de Vladan Koncar ; Laboratoire de Génie et Matériaux Textiles (gemtex) de l'ENSAIT (Ecole Nationale supérieures Roubaix)  
**18 dec. 2018** : *Andrés Malo-Esteva* ; « Prise en compte de la variabilité des caractéristiques de suspension d'un bogie pour l'optimisation des opérations de maintenance » - Sous la direction de Thierry Tison, Adnane Boukamel, Franck Massa ; Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines (LAMIH) et Institut de Recherche Technologique Railenium (Valenciennes).

- **Membre de commissions de sélection MCF:**

Section CNU 33 (UPHF) depuis 2006 ; Section CNU 32 (USTL-Lille1) depuis 2007

- **Membre de commissions de sélection ATER:**

Section CNU 33 (UPHF) depuis 2010

**3.4) Financements de Recherche suite à un appel à projet - Actions associées**

**Depuis Avril 2018** *Financement ANR* : Projet ECONOMICS "ECO-efficient and safe anti-fouling surfaces for Milk and egg processing industries"; Durée : 42 mois ; Budget : 571 500 euros  
1 post-doc au LMCPA (18 mois)

Collaborations de Recherche : 8 partenaires dont INRA, Université de Lille et Institut Chevreul.

Rôle dans le projet : Réduire l'encrassement d'échangeurs thermique agro-alimentaire et diminution des contaminations bactériennes par l'élaboration de revêtements nanostructurés par voies sol-gel et hydrothermale.

**nov 2018-juillet 2020** *Financement PIA-SNCF* : Projet SURFNET (montage du projet via l'IRT de Valenciennes - RAILENIUM Test & Research Centre): « Étude de faisabilité d'une solution de traitement de surface des vitres frontales de MR, pour développer des fonctions d'auto-nettoyage et en limitant l'adhésion des particules. ». Durée : 18 mois ; Budget : 314 200 euros  
1 post-doc (18 mois)

Collaborations de Recherche : SNCF IR ; LMCPA – Maubeuge ; IEMN – Lille ; IEMN - DOAE – Valenciennes ; LAMIH – Valenciennes

Rôle dans le projet : Mise au point de revêtements par voie sol-gel et polymériques et leurs caractérisations physico-chimiques et mécaniques- Étude comparative avec produits existants sur le marché.

### 3.5) Autres activités

- *Expertise (organismes nationaux ou internationaux)*

Expert ANR : sur Appel à projets 2017 et 2018

Expert Région Ile-de-France (Chimie verte, Eco-conception) pour l'Unité Développement Sous-direction Recherche et Innovation : Allocations Recherche.

- *Activités éditoriales*

Rewriter depuis 2015 pour le Journal Européen « *Plant Physiology and Biochemistry* »

- *Activités au sein de sociétés savantes*

Membre du Bureau de la commission mixte PMF depuis 2014 (Poudres et Matériaux Frittés), associant le Groupe Français de Céramiques GFC et la Société Française de Métallurgie et de Matériaux SF<sup>2</sup>M

- *Participation à des réseaux de recherche*

Réseau européen AMITIE (université de Limoges et 10 partenaires académiques FR, DE, IT, GB, ES, BE) dans le cadre des projets Horizon 2020

Réseau Transfrontalier Interreg France-Wallonie-Vlaanderen

- *Responsable d'une équipe de recherche*

Depuis fin 2016, je suis responsable au LMCPA de l'Axe de Recherche « *Ceramics Materials for Transport applications and sustainable development* »

4 enseignants-chercheurs, 1 Ingénieur de Recherche, 2 Ingénieurs d'Études, 1 technicien

### 4) Production scientifique

- **Publications dans des revues : 20 articles** (229 citations au 1<sup>er</sup> septembre 2020) ; *h-index* : 10

Reviews	Subject Area	Category	H-index	Impact Factor	Nombre
Chemistry-A European Journal	Chemical Engineering	Catalysis	220	5,16	1
Journal of Colloid and Interface Science	Chemical Engineering	Surfaces, Coating and films	209	5,10	1
Journal of the European Ceramic Society	Material Science	Ceramic and Composites	133	3,80	3
Powder Technology	Chemical Engineering	Chemical Engineering (miscellaneous)	119	3,23	2
Ceramics International	Chemical Engineering	Ceramic and Composites	89	3,06	1
Materials Letters	Mechanical Engineering	Materials Science	124	2,69	1
Coatings (Open Access Journal)	Coatings and surface engineering	Materials Science		2,68	1
Synthetic Communications	Chemistry	Organic Chemistry	69	1,38	2
Journal of Chemical Research	Chemistry	Chemistry (miscellaneous)	27	0,61	1
Tetrahedron Letters	Biochemistry	Drug discovery	159	2,12	1
Actualité Chimique	Chemistry		12	0,12	1

#### Partie 4 : Curriculum Vitae détaillé

Journal of Industrial Textiles	Chemical Engineering	Polymers and plastics	31	1,29	2
Journal of Engineered Fibers and Fabrics	Materials Science		24	0,68	1
Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy	Chemistry	Analytical Chemistry Spectroscopy	104	2,88	1
Rubber Chemistry and Technology <i>American Chemical Society</i>	Materials Science	Materials Chemistry	57	1,77	1
					20

- [20] A. Malo Estepa, Franck Massa, Adnane Boukamel, Thierry Tison, **P. Champagne**, S. Méo, A. Wolf, "Experimental and Numerical Investigations for Quantifying Variability of NR Mechanical Properties after Thermal Aging » *Rubber Chemistry and Technology*, accepté en dec. 2019 – publié en February 2020 - DOI: 10.5254/rct.20.80405
- [19] Ali Alshehri, **P.Champagne**, Laurent Keirsbulck and El Hadj Dogheche, "Nanotechnology to improve the performances of hydrodynamic surfaces" *Coatings* **2019**,9,808; accepted 25 nov. 2019: doi:10.3390/coatings9120808
- [18] A. Viard, D. Fonblanc, M. Schmidt, A. Lale, C. Salameh, A. Soleilhavoup, M. Wynn, **P. Champagne**, S. Cerneaux, F. Babonneau, G. Chollon, F. Rossignol, C. Gervais and S. Bernard, "Molecular Chemistry and Engineering of Boron-Modified Polyorganosilazanes as New Processable and Functional SiBCN Precursors" *Chem.-A Eur.J.*, vol. 23 n°38, **2017**.
- [17] **P. Champagne**, C. Courtois, and A. Leriche, "Élaboration de revêtements protecteurs et dépolluants," *Actual. Chim.*, no. 420, **2017**.
- [16] M. Ashraf, **P. Champagne**, A. Perwuelz, C. Campagne, and A. Leriche, "Photocatalytic solution discoloration and self-cleaning by polyester fabric functionalized with ZnO nanorods," *J. Ind. Text.*, vol. 44, no. 6, **2015**.
- [15] M. Ashraf, F. Dumont, C. Campagne, **P. Champagne**, A. Perwuelz, A. Leriche, N.E. Chihib., "Development of antibacterial polyester fabric by growth of ZnO nanorods," *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 9, no. 1, **2014**.
- [14] M. Ashraf, **P. Champagne**, C. Campagne, A. Perwuelz, F. Dumont, and A. Leriche, "Study the multi self-cleaning characteristics of ZnO nanorods functionalized polyester fabric," *J. Ind. Text.*, vol. 45, no. 6, **2014**.
- [13] M. Kalinowska, B. Laderiere, **P. Champagne**, M. Kowczyk-Sadowy, and W. Lewandowski, "Mn(II), Cu(II) and Cd(II) p-coumarates: FT-IR, FT-Raman, 1H and 13C NMR and thermogravimetric studies," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2013**.
- [12] M. Ashraf, C. Campagne, A. Perwuelz, **P. Champagne**, A. Leriche, and C. Courtois, "Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing Zinc Oxide nanorods," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 394, no. 1, **2013**.
- [11] J.-F. Trelcat, S. d'Astorg, C. Courtois, **P. Champagne**, M. Rguiti, and A. Leriche, "Influence of hydrothermal synthesis conditions on BNT-based piezoceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 11, **2011**.
- [10] S. Devemy, C. Courtois, **P. Champagne**, G. Moreau, and A. Leriche, "Flux growth mechanisms of PZT cubic grains," *Powder Technol.*, vol. 208, no. 2, **2011**.
- [9] S. Devemy, C. Courtois, **P. Champagne**, M. Lippert, G. Moreau, F. Petit, A. Leriche, "Textured PZT ceramics," *Powder Technol.*, vol. 190, no. 1–2, **2009**.

#### Partie 4 : Curriculum Vitae détaillé

- [8] C. Courtois, S. Deveny, **P. Champagne**, M. Lippert, M. Rguiti, A. Leriche, D. Chateigner, E. Guilmeau, "Comparison of two molten flux process for the elaboration of textured PZT thin plates," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, **2007**.
- [7] C. Courtois, J. Crampon, **P. Champagne**, C. Cochrane, N. Texier, and A. Leriche, "STEM-X-EDS analysis of morphotropic PZT ceramics. Analysis of Zr/Ti + Zr values fluctuation depending on microstructure and synthesis route of powders," *Ceram. Int.*, vol. 32, no. 7, **2006**.
- [6] O. Guillon, F. Thiebaud, D. Perreux, C. Courtois, **P. Champagne**, A. Leriche, J. Crampon, "New considerations about the fracture mode of PZT ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12 SPEC. ISS., **2005**.
- [5] N. T. Mandoki, C. Courtois, **P. Champagne**, and A. Leriche, "Hydrothermal synthesis of doped PZT powders: Sintering and ceramic properties," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 20, **2004**.
- [4] D. Barbry, G. Sokolowski, and **P. Champagne**, "A convenient synthesis of 1-substituted 1,4-dihydroisoquinolin-3-ones," *Synth. Commun.*, vol. 32, no. 12, **2002**.
- [3] D. Barbry, **P. Champagne**, "Microwave-assisted synthesis of derivatives of chromanones," *J. Chem. Res. - S*, no. 2, **2001**.
- [2] D. Barbry, **P. Champagne**, "Fast synthesis of aromatic aldehydes from benzylic bromides without solvent under microwave irradiation," *Tetrahedron Lett.*, vol. 37, no. 43, **1996**.
- [1] D. Barbry and **P. Champagne**, "Reduction of O-acyl oximes with sodium borohydride/iodine system," *Synth. Commun.*, vol. 25, no. 22, **1995**.

##### • **Proceeding (2)**

- [21] Ali Alshehri, **P. Champagne**, Laurent Keirsbulck and El Hadj Dogheche, "Nanotechnology to improve the hydrodynamic surfaces performance's", **CIWC 2019** Proceeding of 1st Coatings and Interfaces Web Conference: *Published: march 2019*
- [22] **P. Champagne**, M. Wynn, Samuel Bernard, Philippe Miele, Anne Leriche, «Elaboration of a new generation of photocatalytic inorganic coating with controlled porosity », Proceeding of the 14th European Inter-Regional Conference on Ceramics (CIEC 14), 159-163, *University of Stuttgart (Allemagne)* 8-10 sept. **2014** *Published: 28 août 2014*

##### • **Communications / participation aux congrès 2003-2019**

###### **16 Conférences nationales :**

- « Synthèse hydrothermale de poudres céramiques PZT assistée ou non par micro-ondes », **P. Champagne**, C. Courtois, A. Leriche, *Colloque « De la poudre au matériau massif »*, Albi, (SF2M - Groupe Français de la Céramique), 3-5 juin **2003**
- « Assistance des micro-ondes dans la synthèse de poudres céramiques PZT à partir de précurseurs organométalliques », **P. Champagne**, C. Courtois, P. Tronc, *8<sup>ième</sup> journées de caractérisation micro-ondes et matériaux (JCMM)* La Rochelle, 31 mars-2 avril **2004**
- « Assistance des micro-ondes dans la synthèse de poudres céramiques PZT à partir de précurseurs organométalliques », **P. Champagne**, C. Courtois, A Leriche, *Journées du GFC 2004* Bordeaux (France), 16-18 mars **2004**

#### Partie 4 : Curriculum Vitae détaillé

- « Influence of the structure of titano-zirconate precursors on PZT properties during microwave hydrothermal process », **P. Champagne**, C. Courtois, P. Tronc, A. Leriche, *Electroceramics Conference IX*, Cherbourg (France), 31 mai-3 juin **2004**
- « New considerations about the fracture mode of PZT ceramics », O. Guillon, F. Thiebaud, D. Perreux, C. Courtois, **P. Champagne**, A. Leriche, J. Crampon, *Electroceramics Conference IX*, Cherbourg (France), 31 mai-3 juin **2004**
- « Synthèse hydrothermale de PZT: Influence des alcoolates sur la morphologie des poudres », S. Devemy, **P. Champagne**, C. Courtois, G. Moreau, A. Leriche, Colloque Poudres et Matériaux Frittés (PMF), SF2M-GFC – Cherbourg, 18-20 mai **2005**
- « Protection des pièces par voies sol-gel » **P. Champagne**, P. Laurent, *Journée Technologique du pôle d'Excellence Plasturgie – Traitement de Surface : des nouvelles fonctions à vos produits ; CRITT M2A Bruay La Bussière (France)*, 24 juin **2010**
- « Elaboration de dépôts nanocristallins d'oxyde de zinc à la surface des textiles », M. Ashraf, **P. Champagne**, C. Campagne, A. Perwuelz & A. Leriche, *Matériaux 2010 Nantes* (France), 18-22 oct. **2010**
- « Elaboration de couches protectrices à base de gels de silice poly-fonctionnalisées sur nitrure de silicium », M. Boudriaux, C. Courtois, **P. Champagne**, C. Nivot, A. Leriche, *Journées Annuelles du Groupe Français de La Céramique*, Saint Etienne, 23-25 mars **2010**
- « Comportement de précurseurs silazanes au cours d'un traitement thermique sous atmosphère oxydante », J.-D. Nicolas, A. Leriche, C. Courtois, **P. Champagne**, *Journées Annuelles du GFC*, Limoges (France), 21-23 mars **2011**
- « Development of multi self cleaning textiles by growing ZnO nano rods », M. Ashraf, A. Perwuelz, C. Campagne, **P. Champagne**, A. Leriche, *Congrès du centenaire – ACIT – La chimie verte, le textile sans pétrole ? - Roubaix*, 14 oct. **2011**
- « Development of lotus effect on PET fabric by growing ZnO nano rod », M. Ashraf, **P. Champagne**, C. Campagne & A. Perwuelz & A. Leriche, *XIIIème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, Lille, 29 nov.- 01 dec. **2011**
- « Fonctionnalisation de la surface de textiles en polyéthylène terephthalate par croissance de nanostructures d'oxydes de zinc », **P. Champagne**, M.Ashraf, C.Campagne, A.Perwuelz, G.Moreau, A.Leriche, *Journées annuelles du GFC 2012*, Mittelwahr, 3-5 avril **2012**
- « Elaboration de dépôts nanocristallins d'oxyde de zinc à la surface des textiles pour applications à la fois photocatalytiques, auto-nettoyantes et anti-bactériennes », **P. Champagne**, M.Ashraf, C.Campagne, A.Perwuelz, G.Moreau, A.Leriche, *PMF 2013*, Belfort, 22-24 mai **2013**
- « Synthèse en voie liquide de TiO<sub>2</sub> au sein de matrices poreuses à base de polysilazanes pour applications photo catalytiques », **P. Champagne**, M. Wynn, Samuel Bernard, Anne Leriche, Philippe Miele, *Colloque Science et Technologie des poudres et Matériaux Frittés*, Nancy, 8-10 avril **2015**
- “Contribution of nanotechnology in the performance of hydrodynamic systems.” Ali ALSHEHRI, **P. Champagne**, Laurent Keirsbulck, Frédérique Le Lay, Christophe Callewaert, ElHadj Dogheche. *FAST2017*, Nantes, 27-29 September **2017**.

#### 12 Conférences internationales :

- « Hydrothermal synthesis of Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> ceramics powders assisted by microwaves since alkoxides precursors », **P. Champagne**, P. Tronc, C. Courtois, Conference & Exhibition of the Ceramic Society, **Istanbul (Turquie)**, 29 jui-3 juil. **2003**

#### Partie 4 : Curriculum Vitae détaillé

- « From the powder synthesis to the final ceramic : developpement of a fabrication process for textured PZT thin plates », C. Courtois, S. Devey, **P. Champagne**, M. Lippert, M. Rguiti, A. Leriche, *Electroceramics Conference, Toledo (Espagne)* juin **2006**
- « Behavior of silazane precursors according to temperature in oxidizing atmosphere » J.-D. Nicolas, A. Leriche, **P. Champagne**, M. Outirite, C. Nivot, C. Courtois, *Twelfth European Inter-Regional Conference on Ceramics*, Mons (Belgique), 7-9 Septembre **2010**
- « Growth of zinc oxide nanorods on textiles surfaces », M.Ashraf, **P. Champagne**, C. Campagne, A.Perwuelz, C.Courtois, A.Leriche, *Workshop Surface Treatment, Department of Textiles University Ghent (Belgique)*, 14 dec. **2010**
- « Growth of ZnO nanorods on several modified textiles to develop lotus effect », M.Ashraf, **P. Champagne**, C.Campagne, A. Perwuelz, C.Courtois, A.Leriche, *Annual Meeting of the Belgian Ceramic Society – Mons (Belgique)*, 7th February **2011**
- « Development of self cleaning textiles », M. Ashraf, **P. Champagne**, C. Campagne, A. Perwuelz, A. Leriche, C. Courtois, *Congrès de la Société Belge de Céramique*, Mons (Belgique), 7 fevr. **2011**
- « Development of multifunctional PET fabric by growing ZnO nano rods », M. Ashraf, C. Campagne, A. Perwuelz, **P. Champagne**, A. Leriche, C. Courtois, *12th Autex World Textile Conference, Zadar (Croatie)* 13-15 juin **2012**
- « Elaboration de nouvelles générations de revêtements inorganiques (photo)catalytiques à porosité contrôlée », M. Wynn, **P. Champagne**, S. Bernard, P.Miele, A. Leriche, JJC UgéPE-GEPROC (Mons) 23 Oct **2014**
- « Elaboration of a new generation of photocatalytic inorganic foam with a controlled porosity” M. Wynn, **P. Champagne**, S. Bernard, P. Miele, A.Leriche, *Euromat (Varsovie)* 20-24 Sept **2015**
- « SiBCN Foams via the PDC route and their functionalization”, M. Wynn, **P. Champagne**, Samuel Bernard, Philippe Miele, Anne Leriche ; *MSE (Darmstadt)* 27-29 Sept **2016**
- « ZnO nanorods applications to improve the hydrodynamic surfaces performances: sliding speed and drag forces”, Ali Alshehri, **P. Champagne**, Laurent Keirsbulck, El Hadj Dogheche. 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies **ICMAT 2019**: 23-28 juin **2019** – Marina Bay Sands, **Singapore**
- **En juin 2019**: « Soft chemistry microwave assisted nano-structured coatings elaboration for self-cleaning and antibacterial uses », Elodie Niemiec, **P. Champagne**, Philippe Moreau, Denis Lesueur, Anthony Thuault, Arnaud Tricoteaux, Christian Courtois, *ECerS 2019 à Turin* du 16 au 20 juin 2019

#### **Posters les plus marquants :**

- « Hydrothermal synthesis of PZT: influence of organometallic precursors on the morphology of the powders», S. Devey, **P. Champagne**, C. Courtois, G. Moreau, A. Leriche, *Annual B.Cer.S meeting Bruxelles*, 25 mai **2005**
- « Influence of hydrothermal synthesis conditions on BNT based piezoceramics », JF. Trelcat, S.D'Astorg, C.Courtois, **P. Champagne**, M.Rguiti, *Electroceramics XII, Trondheim, (Norvège)*, 13-16 juin **2010**
- « Morphology and Phase control of titanium dioxide via hydrothermal synthesis with respect to the composition of the precursor solution”, Mélanie Wynn, **P. Champagne**, Samuel Bernard, Philippe Miele, Anne Leriche, *Mol 2016 Meeting of the Belgian Ceramic Society (VITO)*; 16 décembre **2016**
- « Nano Surface Treatment for Hydrodynamic Application », Ali Alshehri, E. Dogheche, **P. Champagne**, P. Laurent, Laurent Keirsbulck, Marc Lippert; *Tuesday of Researchers 2017 University of Mons (Belgique)*, March 7, **2017**.