

MEMBRANES JANUS FONCTIONNELLES TOUT-CÉRAMIQUE PAR ATOMIC LAYER DEPOSITION

M. Bechelany¹, D. Cornu¹, P. Miele¹, J. Carlotti², M. Maillard², C. Marichy²

¹Institut Européen des Membranes, CNRS/Université de Montpellier

²Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1

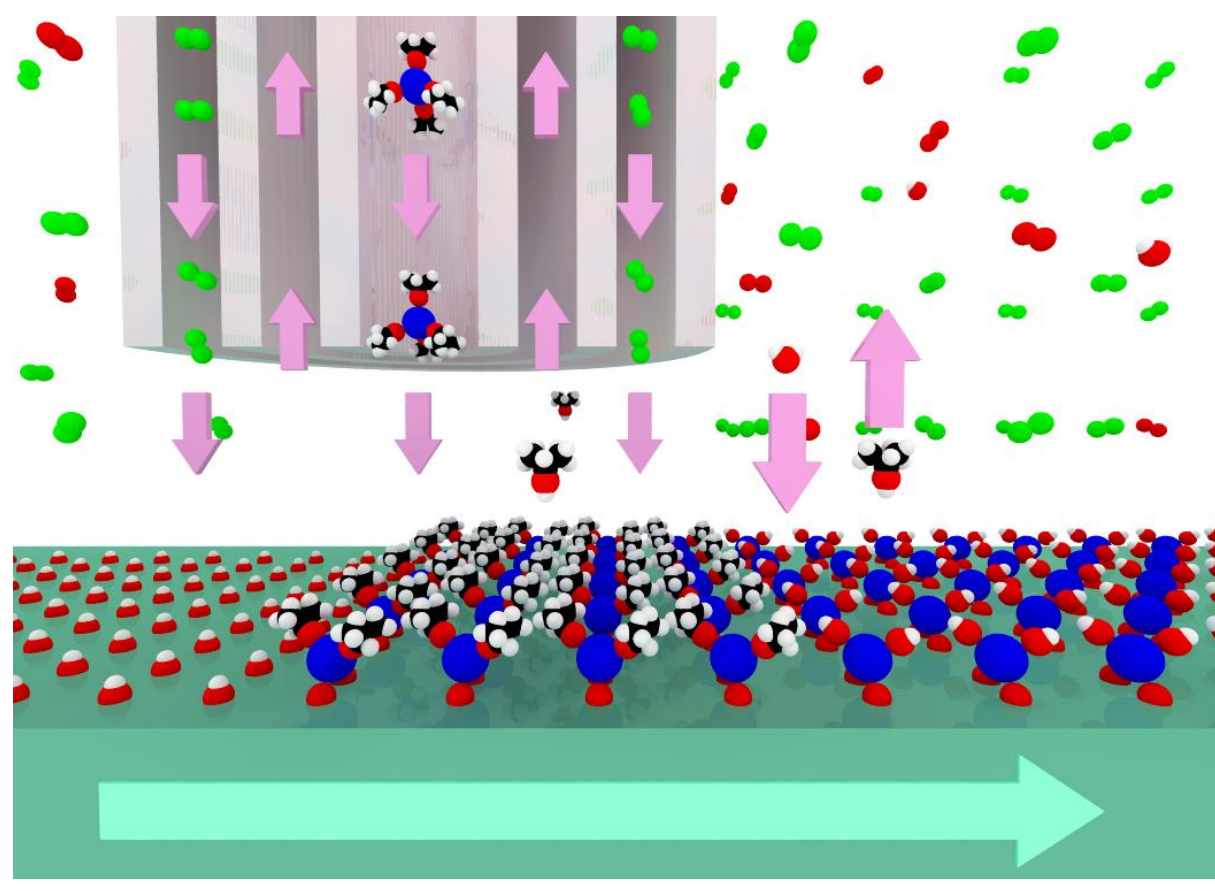
Le traitement de l'eau est un enjeu majeur lié au manque de ressources disponibles en eau potable et à leur pollution anthropogénique. Les technologies membranaires présentent plusieurs avantages à cet égard, mais leur application est limitée par des problèmes d'encrassement et de leur durée de vie, notamment dus à la dégradation de leurs propriétés de surface. Peu explorées, les membranes Janus, i.e. ayant des propriétés de mouillage asymétriques pour chaque côté, offrent des perspectives pour résoudre les problèmes d'encrassement ainsi que pour une inversion de la séparation de mélanges. La maîtrise de la fabrication de ces membranes avec une très bonne précision et une grande stabilité est nécessaire pour atteindre de nouveaux niveaux d'efficacité dans divers processus industriels.

OBJECTIF: FABRICATION DE MEMBRANES JANUS STABLES PAR FONCTIONNALISATION SÉLECTIVES DES DEUX CÔTÉS D'UNE MEMBRANE PAR UNE APPROCHE CONTRÔLÉE ET INDUSTRIALISABLE

MÉTHODOLOGIE

DÉPÔT/FONCTIONNALISATION PAR ATOMIC LAYER DEPOSITION SPATIALE (SALD) D'UNE MEMBRANE COMMERCIALE

Principe de la SALD



Réactions gaz-surface autolimitée
Même épaisseur déposée à chaque cycle

- Sélectivité topologique
- Contrôle de l'épaisseur au nm
- Dépôt à pression atmosphérique
- ⇒ Compatible avec les procédés en ligne
- ⇒ Dépôt SALD sélectivement sur chaque face
- 1 matériau hydrophile
- 1 matériau hydrophobe

Types de dépôt

Revêtement hydrophile

- TiO_2

Avantages: hydrophilie ↑ sous UV + propriétés photo-catalytiques
Précurseurs: Isopropoxyde de titane (TTIP) + H_2O
Dépôt à 150°C

Revêtement hydrophobe

- Fonctionnalisation par greffage d'un alkylsilane

Précurseurs:

- Dichlorodiméthylsilane - DCDMS
- Octyltrichlorosilane - OTCS

Avantages: faible coût, disponibilité, super-hydrophobe

Inconvénient: stabilité dans le temps

- Dépôt de BN

Précurseur: borazine

Avantages: stabilité thermique et chimique

MEMBRANES CÉRAMIQUES COMMERCIALES UTILISÉES

Membranes Anodisc



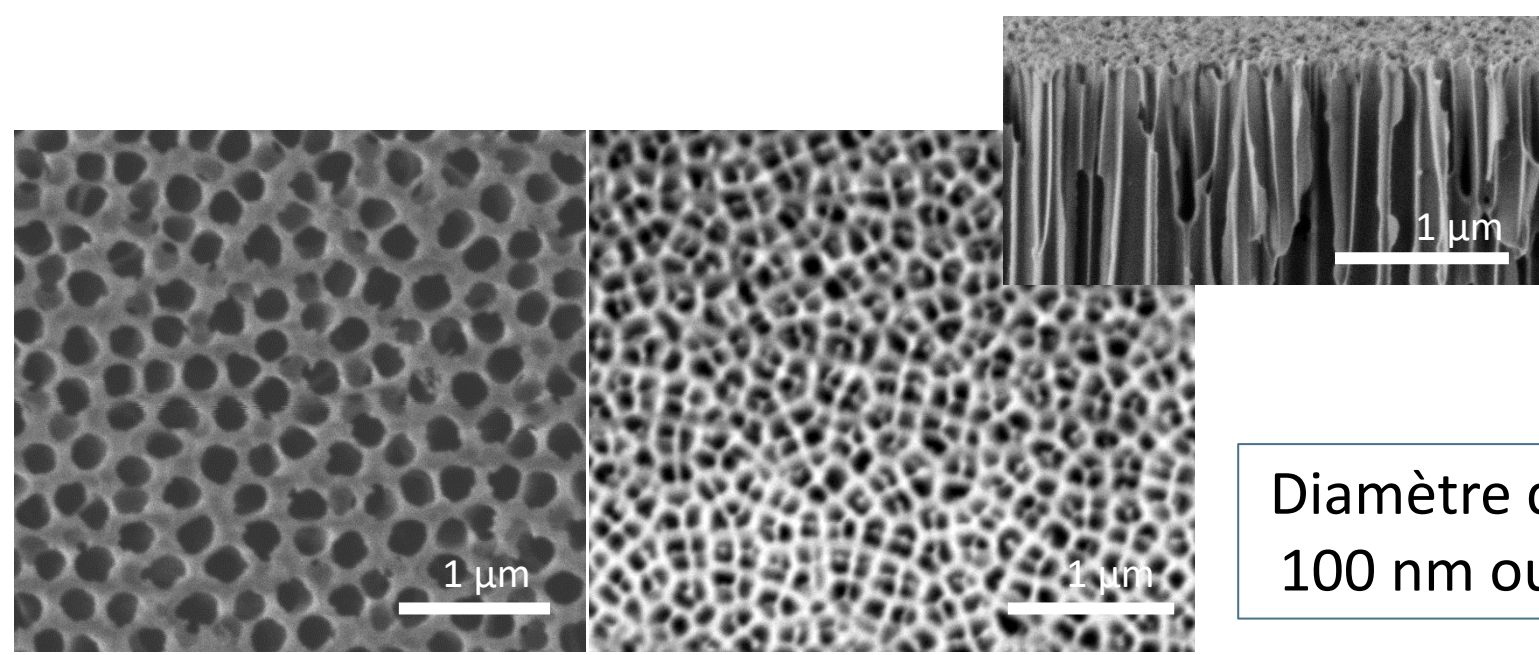
Facilement disponibles

Idéales pour la caractérisation

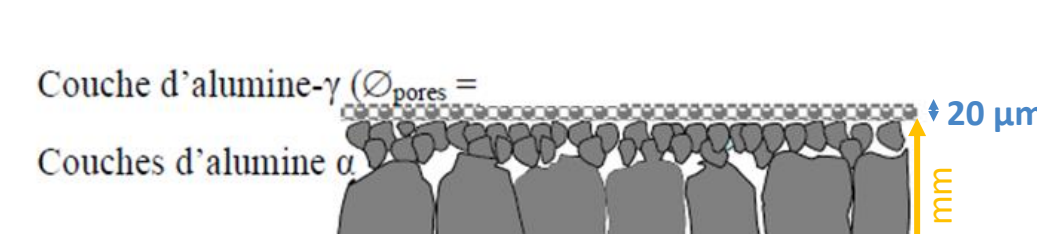
Symétriques

Porosité cylindrique

Faible épaisseur ⇒ Fragile mécaniquement



Membranes IKTS - asymétrique

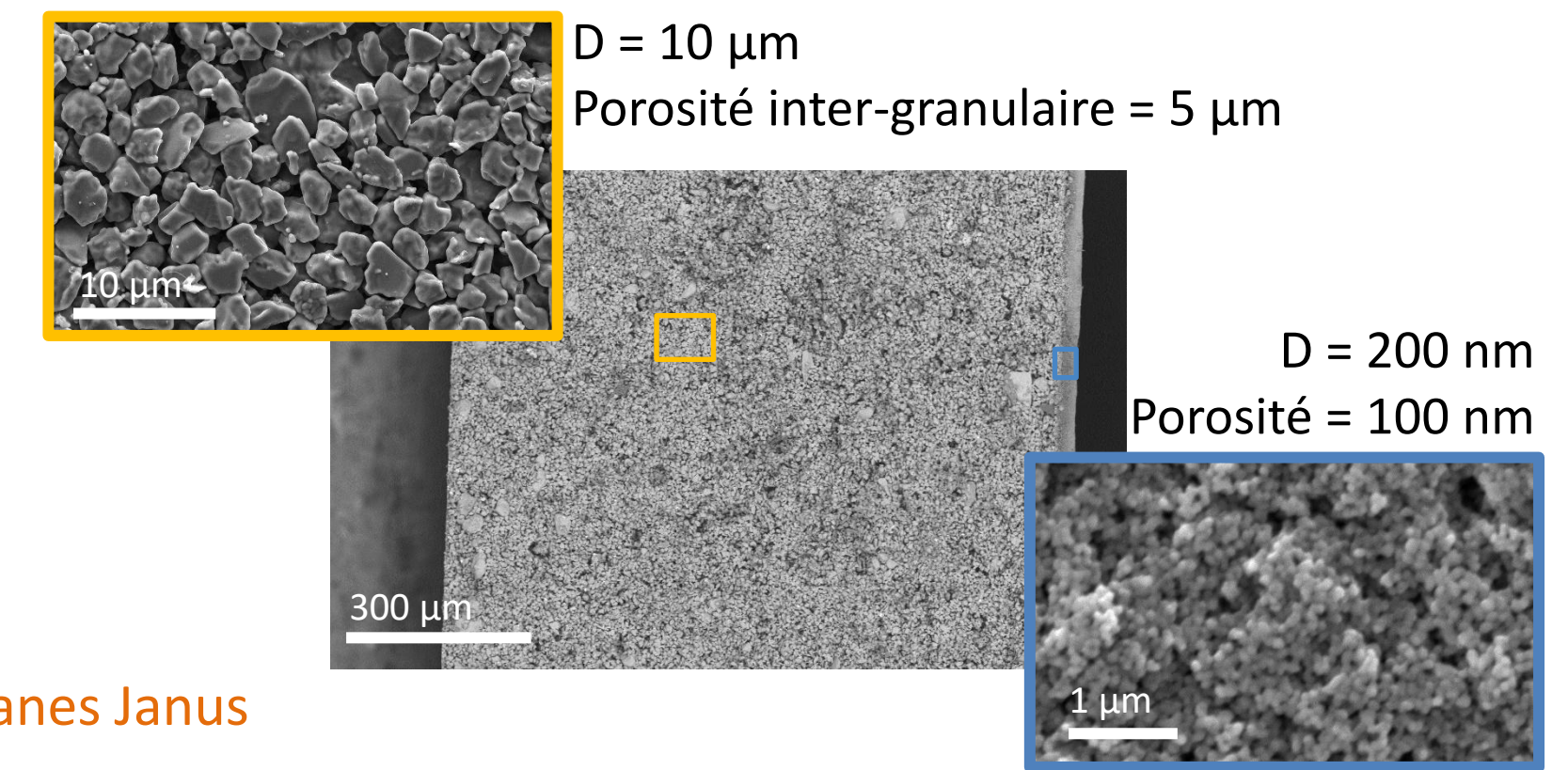


Robustes mécaniquement

Adaptées aux tests de filtration

Porosité granulaire asymétrique

⇒ non adaptées aux membranes Janus



FONCTIONNALISATION HYDROPHILE TiO_2

Mouillage Sur Si

Matériau	Angle de contact initial	Angle de contact après UV
Si	55.8°	45°
Si 600°C /air	54°	47°
TiO_2	55°	55°
TiO_2 600°C /air	55°	0

@600°C: TiO_2 amorphe → anatase

⇒ de l'hydrophilie sous UV du TiO_2 cristallin

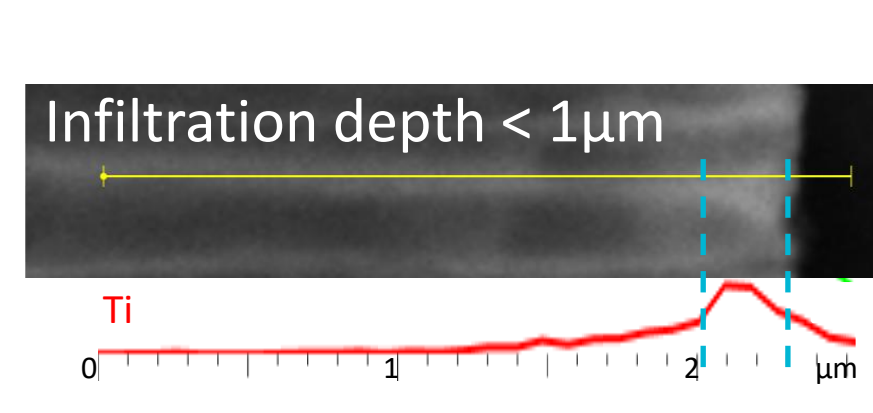
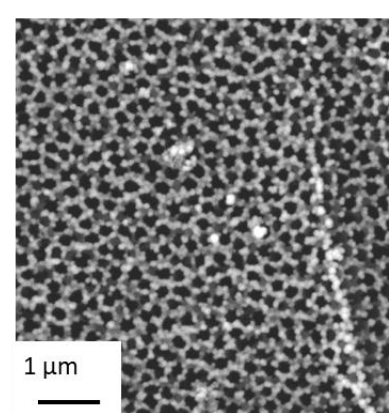
Après fonctionnalisation:

$E_{\text{surf}} \text{ totale} = 35 \text{ mN/m}$ dont $E_{\text{surf}} \text{ polaire} = 6,5 \text{ mN/m}$

⇒ Forte polarité de surface (hydrophile)

Caractérisation morphologique

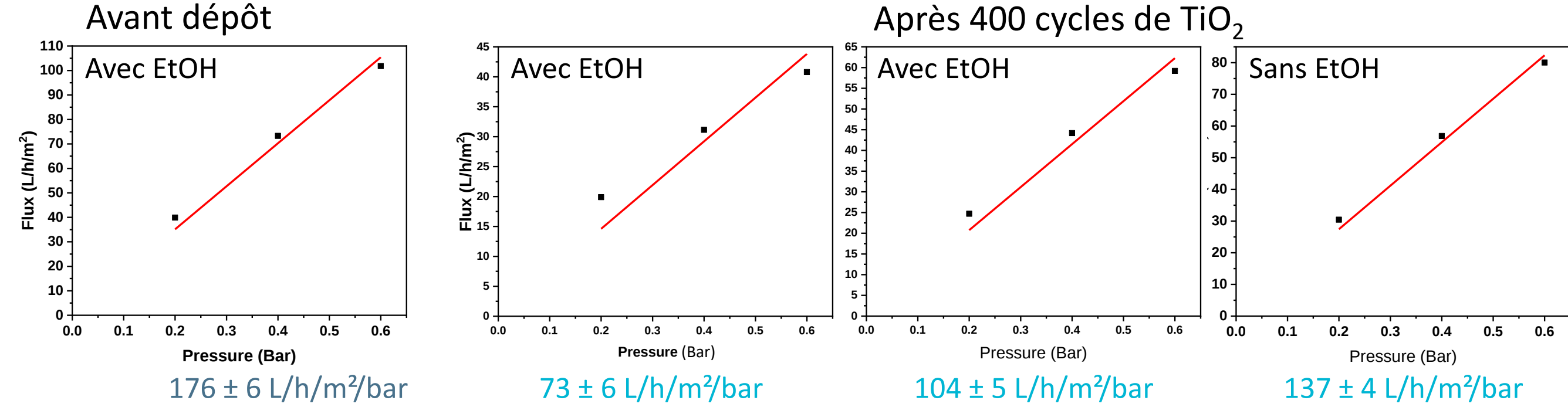
Sur membranes Anodisc – diamètre des pores: 100 nm



Dépôt sur le 1^{er} µm ⇒ fonctionnalisation de surface + contrôle de la taille d'entrée des pores

Test de perméabilité

Sur membranes IKTS – diamètre des pores: 100 nm



Pas de flux sans EtOH (la pression à exercer pour faire pénétrer l'eau dans les pores est trop importante)

Diminution de la perméabilité avec le nombre de cycles ALD ≡ diminution de la taille des pores

Augmentation du caractère hydrophile de la surface

CONCLUSIONS

Membranes fonctionnalisées par du TiO_2 : Augmentation et contrôle de l'hydrophilie des membranes, avec un effet de l'irradiation UV dans le cas de TiO_2 cristallisé.

Contrôle de la taille d'entrée des pores en fonction de l'épaisseur déposée.

Membranes fonctionnalisées par un alkylsilane: Forte hydrophobicité et augmentation de la perméabilité.

Mise en évidence des effets de glissement pour des porosités de 100 nm et de l'impact de la tortuosité.

Revêtement de BN: Développement d'une nouvelle approche CVD à pression atmosphérique.

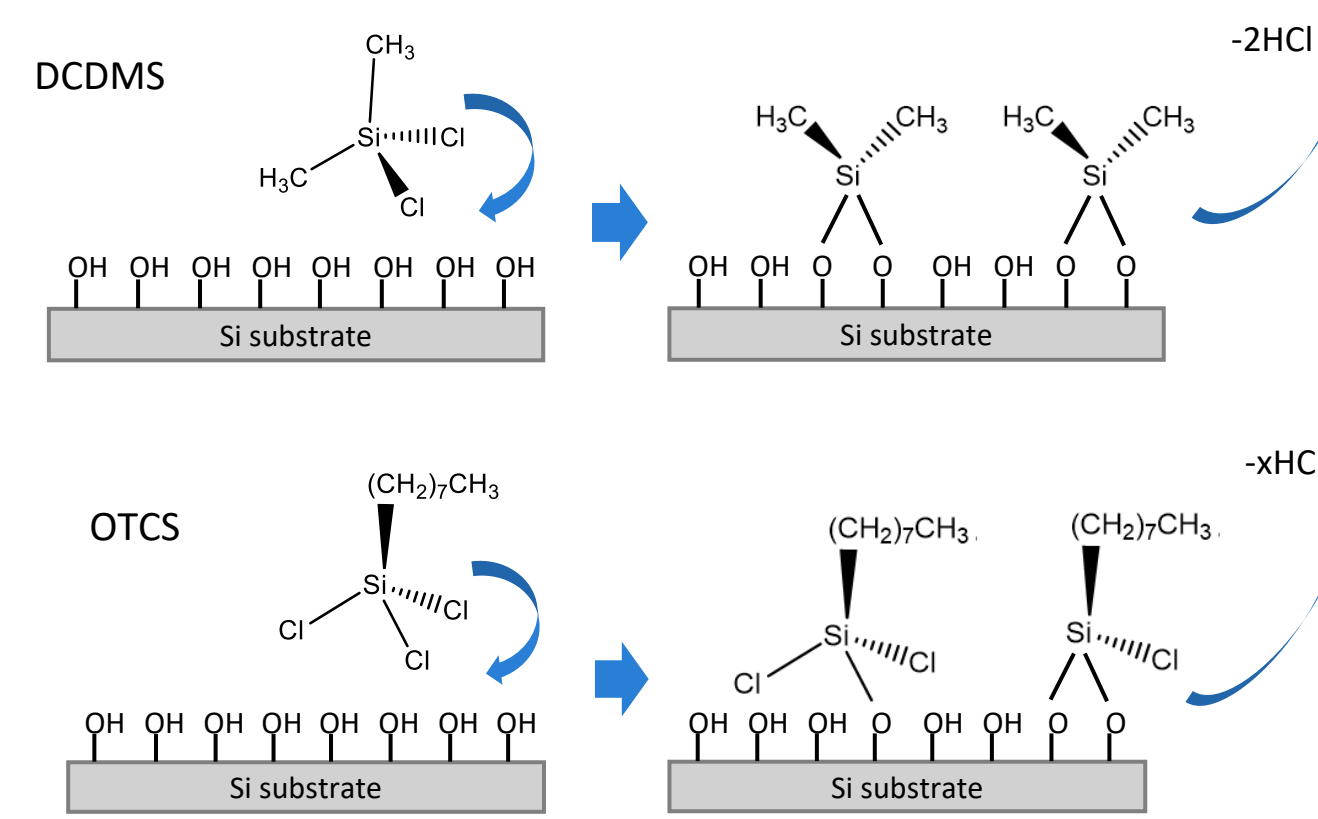
Fabrication de 2 prototypes TiO_2 /Alkylsilane à partir de membranes Anodisc (pores de 100 nm).

VALORISATION

- 2 communications orales réalisées: internationale et locale
- Etude de brevetabilité
- 1 papier sur la fonctionnalisation de surface en rédaction
- 1 papier sur la fonctionnalisation hydrophobe des membranes prévu en 2026

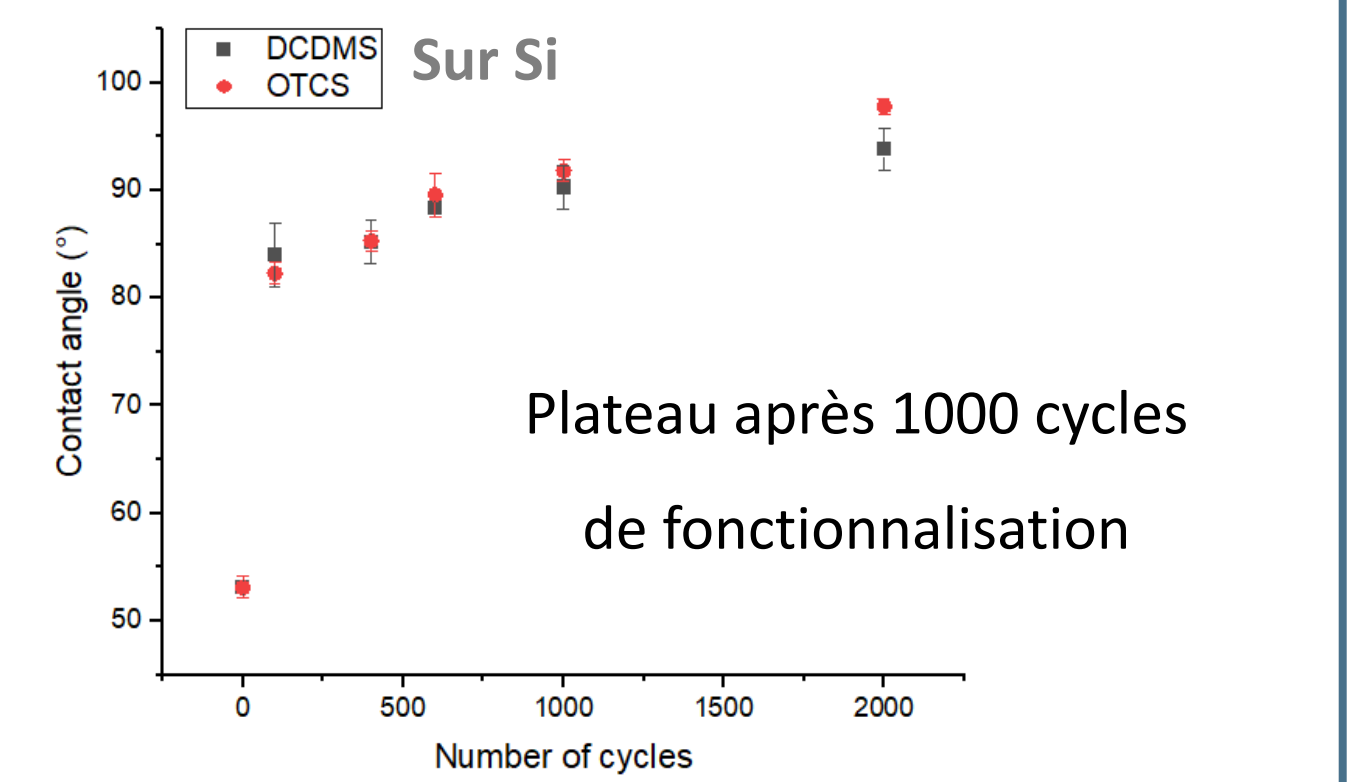
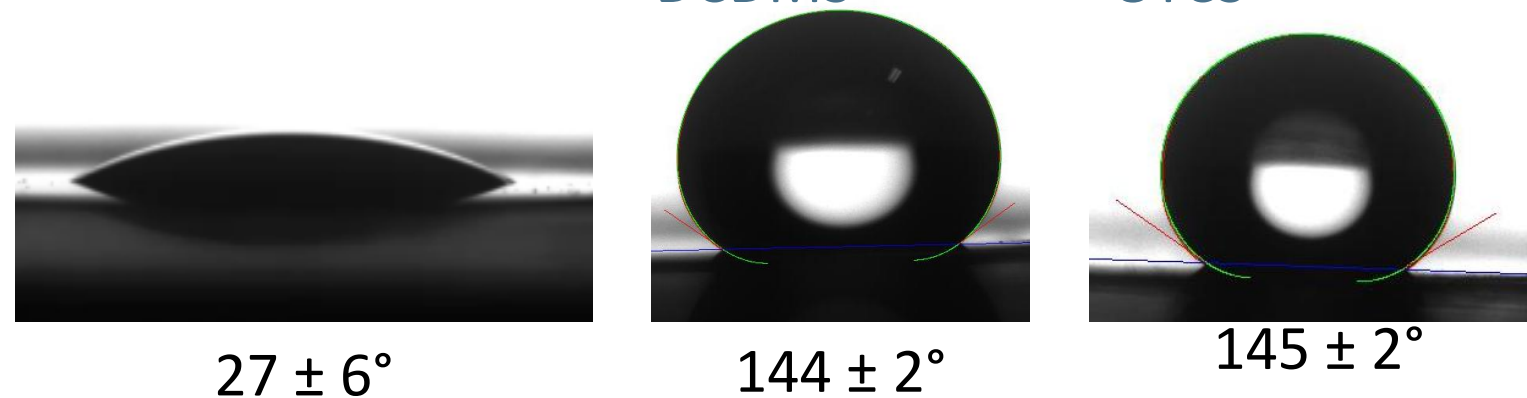
FONCTIONNALISATION HYDROPHOBE

FONCTIONNALISATION AVEC UN ALKYLILANE



Anodisc
pores de 200 nm

Après fonctionnalisation



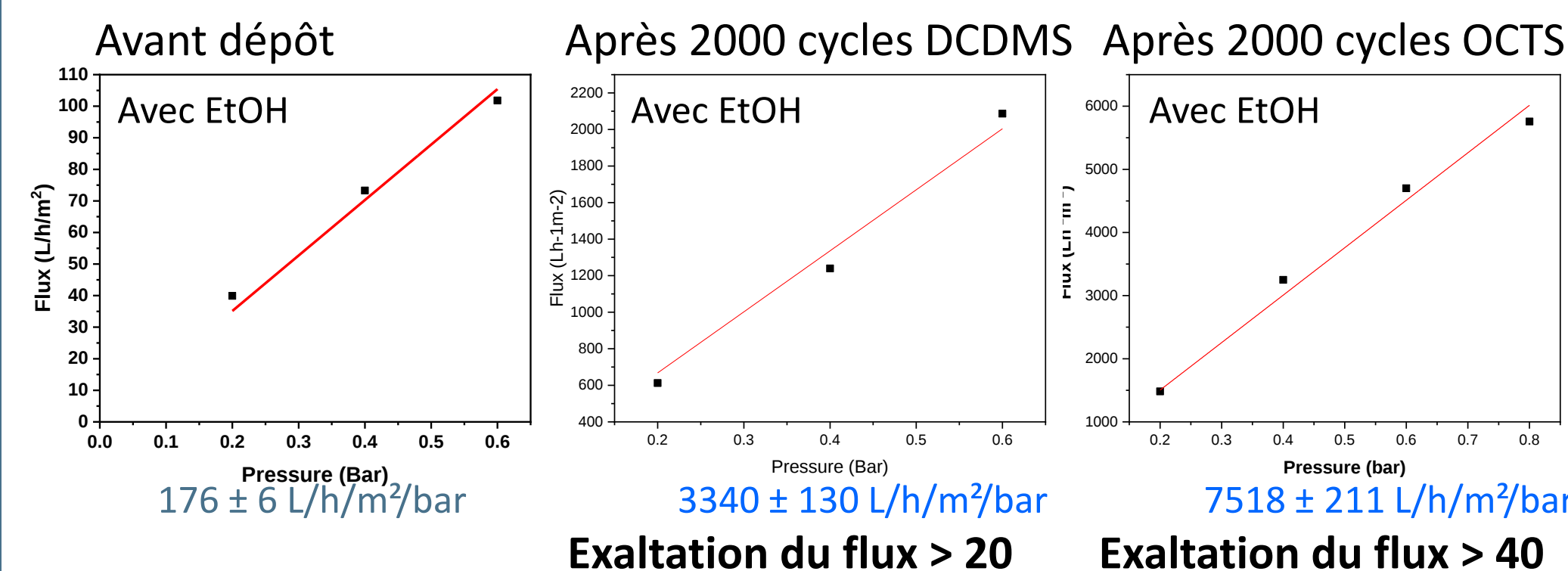
⇒ Saturation de la surface par des groupements alkyls

Forte augmentation de l'hydrophobie

Pas de différence entre DCDMS et OTCS

Test de perméabilité

Sur membranes IKTS – diamètre des pores: 100 nm



Exaltation du flux > 20

Exaltation du flux > 40

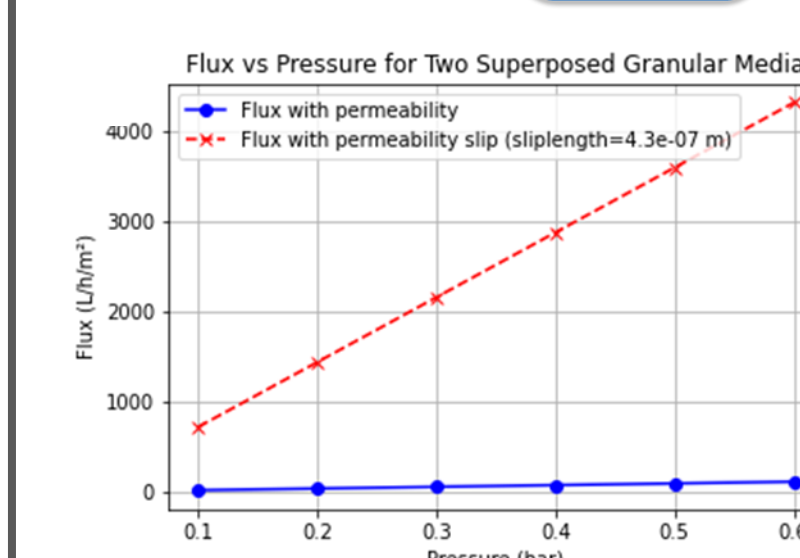
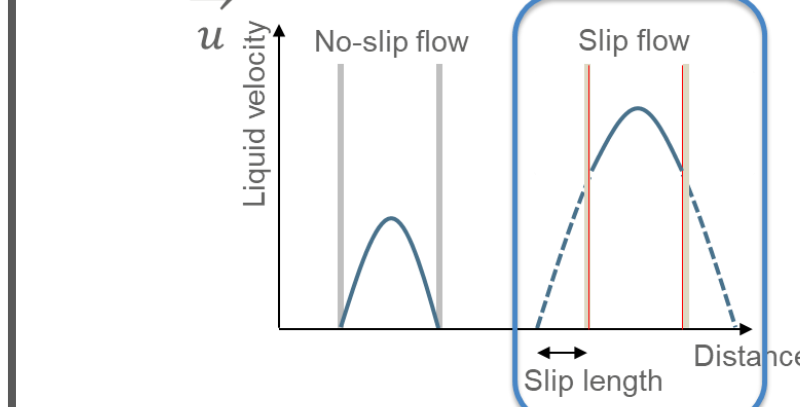
La longueur de glissement explique l'exaltation de flux

Revêtement hydrophobe ⇒ vitesse au parois non nulle

L'effet est d'autant plus grand que la porosité est petite

Calcul de flux

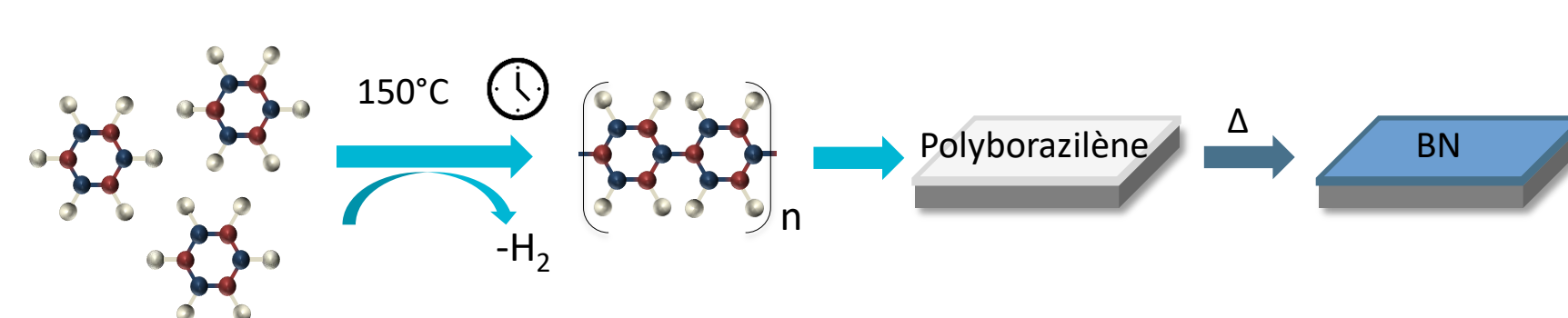
Longueur de glissement



IKTS - 100 nm	DCDMS	OTCS
Exaltation	29.4	40-80
Longueur glissement	120 nm	430 nm

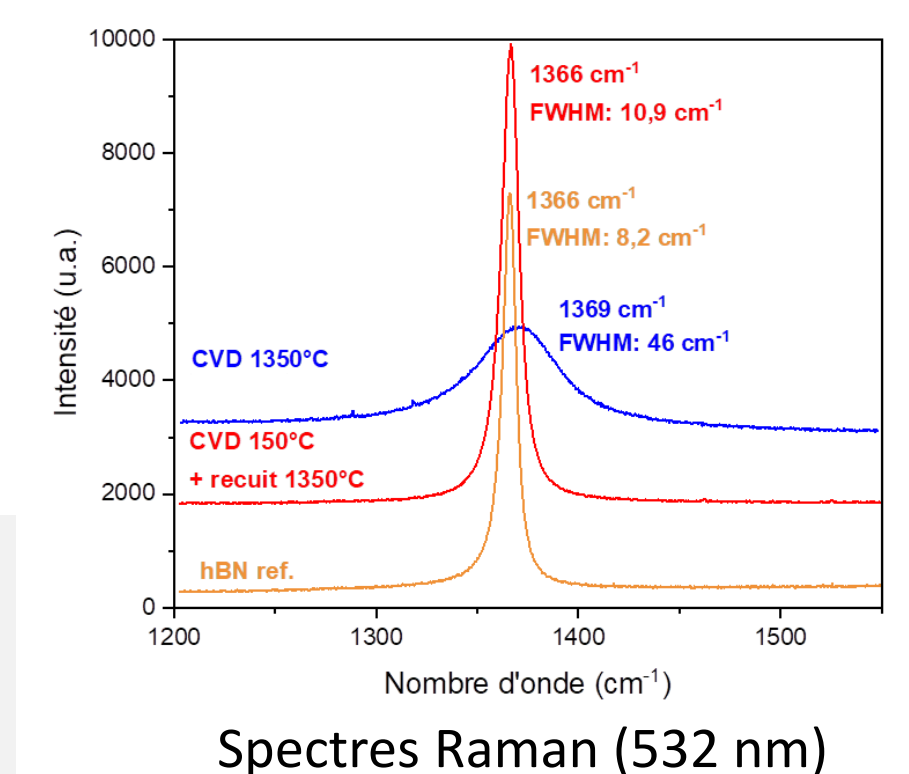
REVÊTEMENT DE BN

CVD basse température à pression atmosphérique



Formation d'un film de BN sp^2 bien organisé

Procédé adaptable au bâti SALD pour la fonctionnalisation des membranes



Spectres Raman (532 nm)