



HAL
open science

Influence de la pression sur le phénomène de cavitation en milieu liquide ionique sous irradiation ultrasonore basse fréquence

Bouzid Naidji

► **To cite this version:**

Bouzid Naidji. Influence de la pression sur le phénomène de cavitation en milieu liquide ionique sous irradiation ultrasonore basse fréquence. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. Français. NNT : 2019UBFCD030 . tel-03363814

HAL Id: tel-03363814

<https://theses.hal.science/tel-03363814>

Submitted on 4 Oct 2021

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

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



THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE
FRANCHE-COMTE

PREPAREE A UFR Sciences et Techniques

Ecole doctorale n°ED 553

Ecole Doctorale Carnot-Pasteur

Présentée par :

NAIDJI Bouzid

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Bourgogne Franche-Comté

Spécialité : Chimie

**Influence de la pression sur le phénomène de cavitation en milieu
liquide ionique sous irradiation ultrasonore basse fréquence**

Thèse présentée et soutenue à Besançon le 12 Septembre 2019

Composition du Jury :

Président	Nicolas GONDREXON, Professeur, LRP, Université Grenoble Alpes
Rapporteur	Pierre AUDEBERT, Professeur, PPSM, Paris Saclay
Rapporteur	Jean-Marc LEVEQUE, Maitre de conférences HDR, LRP, Université Savoie Mont-Blanc
Examinatrice	Sophie LEGEAI, Maitre de conférences, IJL, Université de Lorraine
Examinateur	Jean-Yves HIHN, Professeur, UTINAM, Université de Bourgogne Franche-Comté
Examinateur	Michel REBETEZ, Professeur, UTINAM, Université de Bourgogne Franche-Comté
Examinateur	Loïc HALLEZ, Maitre de conférences, UTINAM, Université de Bourgogne Franche-Comté
Examinateur	Abdeslam ET TAOUIL, Maitre de conférences, UTINAM, Université de Bourgogne Franche-Comté

Remerciements

C'est une habitude saine que de remercier au début d'un tel travail tous ceux qui, plus ou moins directement, ont contribué à le rendre possible.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein de l'équipe « Sonochimie et Réactivité des Surfaces » de l'institut UTINAM, avec le support financier du Conseil Régional de Franche-Comté. Je tiens à remercier ces deux entités de m'avoir permis de réaliser cette étude dans de bonnes conditions de travail.

En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement Monsieur le professeur Jean-Yves Hihn de m'avoir accueilli dans l'équipe Sonochimie et Réactivité des surfaces du laboratoire UTINAM. Je lui suis reconnaissant pour cette entière liberté d'action et d'autonomie dont j'ai bénéficié au cours de ses années. Je tiens à souligner ses qualités humaines et son avis éclairé sur de nombreux domaines.

Je remercie vivement le professeur Michel Rebetez pour la confiance dont il a fait preuve en me proposant ce sujet, et pour tout le temps et toute la liberté d'action qu'il m'a accordé.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Messieurs Loïc Hallez et Abdeslam Et Taouil, pour leur aide et leurs conseils quotidiens, aussi bien pour la recherche que pour l'enseignement. Je remercie sincèrement chacun pour leur bonne humeur et leur humour reconnu, ainsi que pour tous les moments de camaraderie passés en leur compagnie.

Mes plus vifs remerciements vont également à M. Pierre Audebert, professeur à l'université Paris Saclay et à Monsieur Jean-Marc Levêque, maître de conférences HDR à l'université de Grenoble Alpes, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, pour leur lecture attentive de mon manuscrit.

Je suis très reconnaissant à Nicolas Gondrexon, professeur à l'université Grenoble Alpes ainsi qu'à Madame Sophie Legeai, maître de conférences à l'Université de Lorraine d'avoir examiné ce travail et accepté de participer au jury.

Remerciements

Je remercie Madame Claudine Filiatre pour son aide et sa gentillesse ainsi que Virginie Moutarlier, Stéphanie Boulanger, Nicolas Rouge et Olivier Heintz pour leurs aides au cours de ses années. Je tiens à remercier tous les membres permanents, chercheurs et techniciens du laboratoire pour leur aide et leur sympathie.

Je remercie également toutes les personnes de l'IUT ou de l'UFR ST que j'ai côtoyées durant ces années de thèse. Un grand merci à Marielle Remery et Laurent Chanez, pour tous les services rendus et pour les bons et nombreux moments partagés à l'atelier en compagnie de Cyril, Francis, Marine et tant d'autres.

Je remercie également tous les doctorants et post-doctorants du laboratoire ainsi que les étudiants rencontrés au cours de ces années.

Je tiens à remercier ma femme, je suis profondément reconnaissant pour ce qu'elle m'apporte. Le dernier remerciement est pour mes frères et sœurs ainsi que pour mes parents toujours là pour moi.

Sommaire

Remerciements.....	2
Sommaire	4
Introduction générale	8
Partie A : Etat de l'art	10
Introduction.....	10
Chapitre 1 : Ultrasons et sonochimie	11
A) Définition et mode de génération des ultrasons de puissance.....	11
1) Définition et modification du milieu	11
2) Mode de génération.....	14
3) Propagation en milieu infini.....	15
4) Atténuation acoustique.....	18
5) Courant acoustique, pression de radiation et geysers	20
B) Propagation des ondes acoustiques en milieu fini.....	23
1) Réflexion et onde stationnaire.....	23
2) Cavitation acoustique et dynamique de bulle.....	26
C) Les effets en sonochimie	38
1) Les effets de la cavitation : onde de choc, microjets, radicaux et sonoluminescence.....	38
2) La sonoélectrochimie	42
3) Les ultrasons dans les liquides ioniques.....	48
Chapitre 2 : Les liquides ioniques à température ambiante	50
A) Définition et synthèse.....	50
1) Définition et historique.....	50
2) Synthèse et purification	51
B) Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques à température ambiante	56
1) Point de fusion, stabilité thermique et domaine liquide	56
2) Hygroscopicité	59

Sommaire

3) Densité et viscosité.....	59
4) Toxicité, dangerosité et biodégradabilité	61
5) Règle de Walden et conductivité ionique.....	61
6) Solubilités des gaz dans les liquides ioniques.....	64
7) Plage électrochimique des liquides ioniques.....	66
C) Electrochimie et sonoélectrochimie en milieux RTIL's	68
1) Electrochimie en milieux liquides ioniques : du système témoin aux applications.....	68
2) Sonoélectrochimie en milieux RTIL's	72
3) Les principaux domaines chimiques des liquides ioniques.....	74
Conclusion Partie A	76
Partie B : Conception et caractérisation du sonoréacteur et des électrolytes.....	77
Introduction.....	77
Chapitre 1 : Caractérisation des électrolytes.....	78
A) Analyse des propriétés physico-chimiques des électrolytes	78
1) Détermination de la teneur en eau.....	79
2) Détermination de la densité.....	80
3) Détermination de la capacité calorifique.....	80
4) Détermination de la viscosité des électrolytes	80
5) Comportement rhéologique des solvants	81
B) Comportement électrochimique	86
1) Analyse électrochimique	86
2) Fenêtre électrochimique des solvants et coefficient de diffusion du ferrocène :	89
Chapitre 2 : Conception et caractérisation du microsonoréacteur nouvelle génération.....	93
A) Dispositif expérimental	93
1) Dispositif ultrasonore	93
2) Evolution du micro-sonoréacteur au fil du temps	94
B) Caractérisation de l'activité acoustique.....	98

Sommaire

1) Calorimétrie.....	98
2) La dosimétrie de Fricke.....	104
3) Sonochimiluminescence (SCL).....	109
4) Transfert de matière	110
Conclusion Partie B	116
PARTIE C : Sonoélectrochimie influence de la pression dans le sonoréacteur	117
Introduction.....	117
Chapitre 1 : Influence de la pression sur la cavitation	118
A) Electrochimie	118
1) Rappel électrochimique.....	118
B) Influence de la pression sur la cavitation	125
1) Principe.....	125
2) Mode opératoire	126
3) Résultats	127
4) Expérience dans l'acétonitrile et liquides ioniques	128
5) Traitement et interprétation des données	131
C) Etude de la stabilité sonochimique des liquides ioniques	137
1) Contexte de l'étude.....	137
2) Suivi de la dégradation par spectrophotométrie UV-Visible	139
3) Suivi de la dégradation par RMN.....	140
Chapitre 2 : Etude des dépôts organiques sous cavitation contrôlée	143
A) Les monocouches auto-assemblées	143
1) Généralités sur les monocouches auto-assemblées	143
2) Les forces mises en jeu.....	145
3) Les organothiols sur or.....	146
4) Paramètres modifiant le greffage des monocouches	146
B) Influence de la cavitation sur le greffage de SAMs	147

1) Préparation de la surface d'or.....	147
2) Voltamétrie cyclique	149
3) Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de phase (PM-IRRAS)...	156
4) Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	158
Chapitre 3 : Influence des ultrasons et de l'activité cavitationnelle sur les revêtements électrochimiques	161
A) Rappel sur les revêtements métalliques sous ultrasons.....	161
1) Les dépôts de cuivre.....	161
2) Les dépôts d'argent	162
B) Mode opératoire et Analyse des dépôts.....	163
1) Mode opératoire	163
2) Analyse des dépôts	165
Conclusion Partie C	170
Conclusion générale.....	171
Références bibliographiques.....	173
Liste des figures	183
Liste des tableaux.....	188
Annexe	190

Introduction générale

En 1880, en observant la polarisation électrique d'un échantillon de quartz sous une contrainte mécanique, Pierre et Jacques Curie ont découvert l'effet piézoélectrique direct. C'est un an plus tard que Gabriel Lippman découvre l'effet inverse qui permet de convertir une polarisation électrique alternative en une vibration mécanique. Il a fallu attendre le 20^{ème} siècle pour obtenir des systèmes piézoélectriques efficaces grâce aux céramiques frittées comme celles de type zircono-titanate de plomb, plus généralement appelées PZT. Ces matériaux ont permis le développement des sonars lors de la première guerre mondiale. Les progrès technologiques ont aussi permis l'emploi des ultrasons dans les domaines médicaux et industriels comme l'échographie ou le contrôle non destructif. Même si les effets chimiques des ultrasons ont été découverts en 1927 par Alfred Lee Loomis, il a fallu attendre le milieu du 20^{ème} siècle pour en faire une discipline à part entière : la sonochimie.

La propagation d'une onde acoustique de forte puissance dans un liquide peut entraîner la rupture de ses forces de cohésion menant ainsi à la formation de bulles de cavitation. Ces bulles sont alimentées par les vapeurs de solvant et les gaz dissous. Elles vont croître puis imploser violemment après avoir atteint une taille critique. Le phénomène de cavitation peut s'avérer très bénéfique dans certaines applications comme par exemple le nettoyage par ultrasons, les synthèses organiques ou de microparticules ou encore pour assister les procédés électrochimiques. Dans les cas des procédés électrochimiques, les ultrasons permettent d'augmenter sensiblement le transfert de matière aux niveaux des électrodes. En effet l'agitation hydrodynamique créée par les ultrasons trouve son origine dans 2 phénomènes ; d'une part, les courants de convection acoustique et d'autre part l'implosion des bulles de cavitation au voisinage de l'électrode.

C'est pourquoi, au début des années 2000, pour la première fois, les thématiques sonochimie et liquides ioniques sont combinées. L'emploi des ultrasons s'est vite avéré intéressant pour l'accélération des processus électrochimiques dans les liquides ioniques. Les liquides ioniques sont constitués d'un anion et d'un cation et sont liquides à température ambiante. Ils possèdent des propriétés physico-chimiques très intéressantes comme une faible tension de vapeur, propriété appréciée pour le remplacement éventuel des solvants organiques volatils. Ils sont présents dans de nombreuses applications notamment en électrochimie au vu de leur très grande conductivité ionique et de leur large fenêtre électrochimique. Ces solvants sont très intéressants pour les industriels dans des domaines variés comme l'électrodéposition, le retraitement ou l'extraction des métaux. Malheureusement, des difficultés sont souvent rencontrées avec ce type de solvant. En plus de leurs prix élevés, il est difficile de solubiliser

Introduction générale

les cations métalliques. La viscosité reste malgré tout le désavantage le plus problématique lors de leur utilisation en limitant grandement le transfert de matière des espèces en solution.

Dans cette étude, la combinaison ultrasons/liquide ionique est double avec l'apport des ultrasons pour contrer la viscosité élevée des solvants mais permettra aussi l'étude de la cavitation dans un milieu aux propriétés physico-chimiques spécifiques. Cette thèse s'inscrit dans ce contexte en cherchant à développer une nouvelle méthode de contrôle de la cavitation et ainsi mieux appréhender les effets de la cavitation sur le greffage de molécules auto-assemblées ainsi que sur l'électrodéposition de métaux. Pour ce faire, un sonoréacteur à double enveloppe a été développé avec la possibilité de pressuriser le fluide de couplage pour améliorer la transmission de la puissance acoustique dans le milieu réactionnel. Ce milieu est lui-même couvert par un bouchon étanche permettant le contrôle des gaz dissous. Ce travail est divisé en trois parties.

- La partie A est consacrée à un état de l'art des ultrasons, notamment leurs interactions avec les milieux liquides (effets mécaniques et chimiques). Puis nous aborderons les liquides ioniques avec la description de leurs principales propriétés physico-chimiques et leur utilisation en électrochimie.
- La partie B constitue une description des matériels et méthodes utilisés dans ce travail. Elle concerne les techniques d'analyses des liquides ioniques. Nous présenterons ensuite la conception et la caractérisation du montage expérimental développé spécifiquement pour cette étude.
- La partie C se penche sur l'influence de la pression sur la cavitation et le traitement des données. Dans un second temps, nous présenterons les effets des ultrasons et de la cavitation sur le greffage des monocouches auto-assemblées et enfin nous aborderons l'effet de la cavitation sur l'électrodéposition des métaux.

Partie A : Etat de l'art

Introduction

La première partie de ce manuscrit propose un état de l'art des connaissances concernant les ultrasons de basse fréquence et les liquides ioniques. Cette partie se divise en deux chapitres. Dans le premier chapitre, la description des ultrasons et des différents phénomènes qu'ils induisent dans les milieux liquides sera abordée. Après avoir brièvement décrit les ondes sonores et leurs modes de génération, nous nous intéresserons aux nombreuses conséquences de la propagation des ondes acoustiques dans un électrolyte ou à la surface d'une électrode. Le phénomène de cavitation acoustique, qui est à l'origine des effets sonochimiques, sera particulièrement décrit. Les effets mécaniques et physiques induits par la propagation de l'onde ultrasonore comme les microjets et les courants acoustiques seront abordés. Enfin, nous traiterons de la sonoélectrochimie. Depuis de nombreuses années l'équipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces utilise les ultrasons pour augmenter le transfert de matière, la nucléation et la croissance des structures cristallines au cours des revêtements électrolytiques. L'agitation hydrodynamique générée par les ultrasons est la somme des deux contributions que sont les courants acoustiques et la cavitation. L'apport d'une irradiation ultrasonore est très intéressant sans connaître véritablement laquelle des deux contributions est prépondérante lors des revêtements. Nous avons donc décidé de limiter une des contributions, en l'occurrence la cavitation. Comme les bulles de cavitation sont constituées de gaz dissous et de vapeurs de solvant, ou un mélange des deux, il est nécessaire de limiter les gaz au sein du réacteur mais aussi les vapeurs de solvant afin de mieux comprendre le phénomène cavitationnel. Pour cela des solvants spécifiques ont été employés, les liquides ioniques. Le second chapitre s'intéresse particulièrement à ces solvants avec une présentation générale des liquides ioniques. Nous présenterons l'historique, les synthèses puis les propriétés physico-chimiques intéressantes et très singulières des liquides ioniques. Une attention particulière sera consacrée aux propriétés électrochimiques des liquides ioniques comme la fenêtre électrochimique, la conductivité mais aussi la viscosité. Enfin le chapitre se terminera par la présentation des nombreuses applications des liquides ioniques en électrochimie comme la réduction des métaux.

Chapitre 1 : Ultrasons et sonochimie

A) Définition et mode de génération des ultrasons de puissance

1) Définition et modification du milieu

Une onde est la propagation d'une perturbation produisant sur son passage un changement réversible de propriétés physiques locales. L'onde transporte de l'énergie sans transporter de matière. Il existe deux types d'ondes :

- Les ondes électromagnétiques : Elles ont la capacité de se propager dans le vide. Elles sont constituées d'un champ électrique et d'un champ magnétique vibrant en phase. On y retrouve les ondes radio, les micro-ondes, infrarouge, lumière visible, ultraviolet, rayon X, rayon γ ...

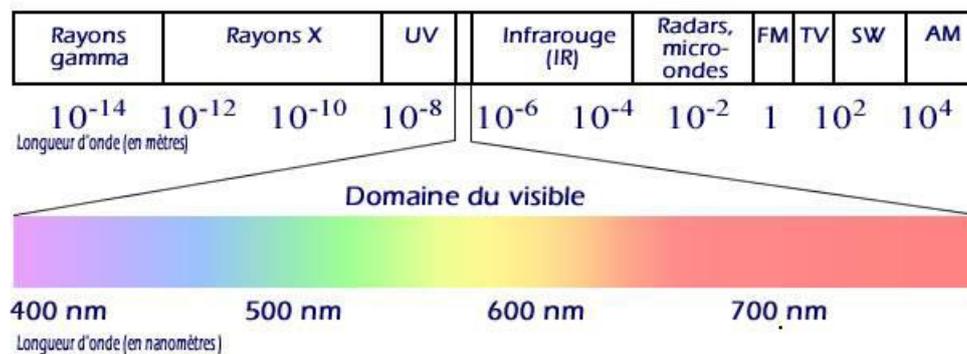


Figure 1 : L'ensemble des ondes électromagnétiques

- Les ondes mécaniques : Elles se propagent seulement dans les milieux élastiques (gaz, liquide, solide) et non dans le vide. Elles sont des perturbations mécaniques de l'état d'équilibre d'un milieu. Les ondes sonores, sismiques, les vibrations mécaniques en font partie ainsi que les ondes ultrasonores.

Chapitre 1 : Ultrasons et sonochimie

Les ultrasons sont des ondes mécaniques générées par la vibration d'un solide se propageant dans le milieu grâce à l'élasticité de celui-ci. Pour que l'oreille humaine perçoive un son, il faut que sa fréquence soit comprise entre 16 Hz et 16 KHz et que son intensité soit supérieure à 0 dB (10^{-12} W/ m² à 1 kHz). La fréquence, ainsi que l'intensité, permettent de caractériser une onde acoustique.

0 Hz	16 Hz	16 kHz	100 kHz	1 MHz	1 GHz	100 GHz
Infrasons	Sons	Ultrasons de forte puissance		Ultrasons de faible puissance		Hypersons
		Basse fréquence	Haute fréquence	Très haute fréquence		
Séisme	Audition humaine	Acoustique sous marine Sonochimie		Contrôle Non Destructif Echographie Thérapie par ultrasons		Microscopie acoustique

Tableau 1 : Les familles d'ultrasons en fonction de la fréquence acoustique

Les ultrasons (US) sont des ondes acoustiques dont la fréquence est comprise entre 16 kHz environ (limite de l'audibilité humaine) et quelques centaines de Mégahertz. Comme pour toutes les ondes acoustiques, le milieu de propagation des ultrasons contient des zones soumises à des dépressions et compressions successives. Les particules constitutives sont soumises à un mouvement d'aller-retour sinusoïdal selon l'axe de déplacement de l'onde ultrasonore.

Les ultrasons sont présents dans la nature, en effet des animaux tels que les chauves-souris, les baleines et les dauphins utilisent les ultrasons pour communiquer entre eux et s'orienter dans leurs environnements.

En 1880, Pierre et Jacques Curie découvrent l'effet piézoélectrique pour le quartz.

En 1917, Langevin met au point le sonar pour la détection de sous-marins durant la première guerre mondiale.

Dix ans plus tard en 1927, les effets chimiques sont étudiés pour la première fois par Richard et Loomis, quant aux effets biologiques, ils sont abordés en premier par Dognon en 1930. Les recherches sur les ultrasons se sont développées dans les années 1940 pour trouver des applications dans le domaine militaire, industriel ou domestique.

Dans les années 1960-1970, les recherches sonochimiques ont été laissées de côté mais depuis le début des années 1980 un regain d'intérêt dans le domaine a resurgi, puisque de nombreux auteurs s'intéressent au phénomène de cavitation acoustique, son origine et ses effets physico-chimiques. Plusieurs théories s'opposent encore et de nombreux phénomènes restent inexplicables. Les ultrasons sont divisés en deux catégories qui présentent des applications différentes.

Les *ultrasons de faible puissance*, aussi appelés les *ultrasons de diagnostic*, leur fréquence est comprise entre le Mégahertz et le Gigahertz. Les intensités n'entraînent aucune modification irréversible du milieu de propagation ni des surfaces de réflexion (quelques $W.cm^{-2}$). Le principe consiste à émettre une impulsion dans le milieu à étudier et à capter l'écho produit par les hétérogénéités ou les frontières du milieu. Les applications les plus connues des ultrasons se trouvent dans cette catégorie : l'échographie (échographie prénatale, échographie Doppler), la télémétrie (mesure de distances), la mesure des propriétés élastiques des matériaux, la transmission d'information mais aussi la détection de fissures... Elles sont toutes regroupées dans ce que l'on appelle le Contrôle Non Destructif (CND). Ce contrôle est basé sur la réflexion partielle de l'onde à l'interface de matériaux ayant des paramètres acoustiques différents.

Les *ultrasons de puissance* ont une gamme de fréquences qui s'étend de 16 kHz à plusieurs mégahertz, les intensités acoustiques qui en découlent peuvent atteindre plusieurs centaines de $W.cm^{-2}$ et de ce fait, l'interaction de l'onde avec le milieu de propagation peut créer des modifications physico-chimiques importantes (mécaniques, thermiques et chimiques) au sein de celui-ci, qui permettent leur utilisation dans des applications industrielles très variées telles que : le nettoyage, l'émulsification, l'homogénéisation, la sonoélectrochimie...

Nettoyage	Bain de décapage, Lunettes, Bijouterie, Instruments médicaux, Décoloration des textiles
Mélange	Dispersion de pigments solides dans les liquides, Homogénéisation des liquides non miscibles
Précipitation	Traitement des fumées
Coupe et découpe	Toutes sortes de matériaux : céramiques, denrées alimentaires
Séparation	Filtration, manipulation de particules solides
Soudage	Fabrication de pièces thermoplastiques
Protection de l'environnement	Traitements des effluents, décontamination des eaux usées
Atomisation	Aérosols et sprays divers (taille et forme uniforme des gouttes)

Tableau 2 : Exemples d'applications industrielles des ultrasons de forte puissance [1]

La catégorie des ultrasons de puissance est elle-même divisée en deux groupes car les technologies sont différentes : les *ultrasons basse fréquence* compris entre 20 et 100 kHz, ils sont les plus utilisés et les *ultrasons haute fréquence* allant de 100 kHz à quelques Mégahertz. Les progrès technologiques sur les trente dernières années ont permis la création de transducteurs à la forme concave (HIFU : High

Intensity Focused Ultrasound). Ces transducteurs de très hautes fréquences habituellement comprises entre 500 kHz à 5 MHz permettent de travailler à fortes puissances, une dizaine de Watt par exemple. Leur particularité réside dans la focalisation géométrique du champ ultrasonore sur quelques millimètres (2 ou 3 mm). Ils sont utilisés dans le domaine médical comme l'ablation de cellules cancéreuses [2,3].

2) Mode de génération

Les ultrasons de puissance peuvent être produits par plusieurs types de technologies, la plus employée en sonochimie est la piézoélectricité :

Par définition, un matériau est dit piézoélectrique lorsqu'un matériau diélectrique peut se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (effet direct) et il est capable de se déformer sous l'action d'un champ électrique (effet inverse). Le phénomène piézoélectrique repose sur le déplacement des charges au sein d'un matériau subissant une contrainte mécanique, créant une polarisation électrique interne. A noter que les barycentres des charges positives et négatives sont confondus en absence de déformation. L'effet piézoélectrique inverse décrit la déformation du matériau suite à l'action d'un champ électrique. Dans ce cas, le champ électrique génère une polarisation interne du matériau, dont la maille cristalline se déforme pour rétablir l'équilibre. Les transducteurs piézoélectriques sont capables de générer les ultrasons grâce à cette propriété inverse quand ils sont soumis à un champs alternatif. De nos jours, ce type de transducteurs est le plus fréquemment employé pour générer des ultrasons. Les principaux matériaux piézoélectriques sont divisés en trois groupes principaux : les cristaux, les polymères et les céramiques.

- Les cristaux sont les premiers piézoélectriques découverts par l'Homme. En 1880, à l'aide de cristaux de quartz, les frères Pierre et Jacques Curie ont mis en évidence cette propriété. En 1917, Paul Langevin s'est servi de cette famille de matériaux pour la réalisation du premier sonar. Malheureusement, ces cristaux possèdent un faible rendement causé par leur mauvais couplage électromagnétique.
- Les polymères ou copolymères partiellement cristallisés sont capables de subir de grandes déformations et peuvent être utilisés pour l'acoustique sous-marine. Ils sont souvent à base de Poly-Vynil-DiFluoridène (PVDF) et de Poly-Vinyl-DiFLuoride-coTriFluoroEthylene (PVDF-TrFE).
- Les céramiques piézoélectriques sont des céramiques cristallines de type pérovskite ou tungstène-bronze. Au cours des années 1940, leur mise au point à base de titanate de baryum (BaTiO_3) ont permis une forte augmentation du couplage électromagnétique dans les sonars

contrairement aux cristaux de quartz. Des matériaux comme les titanates de plomb (PbTiO_3) ou les niobates de lithium (LiNbO_3), utilisés en imagerie haute résolution, sont aussi des céramiques piézoélectriques. Depuis 1954 et la découverte par Takagi, les céramiques de type zircono-titanate de plomb, dites PZT, sont les plus présentes dans le secteur industriel. Les PZT (PbZrTiO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3\dots$) permettent d'atteindre des rendements élevés mais ont aussi une faible résistance thermique. Il existe notamment une température nommée « point de Curie » correspondant à la température où le matériau perd irréversiblement ses propriétés piézoélectriques [4]. A noter que les PZT sont aussi ferroélectriques et pyroélectriques.

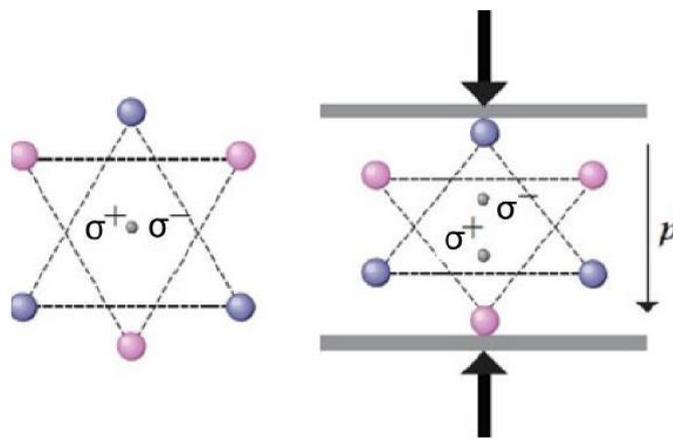


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'un matériau piézoélectrique [5]

3) Propagation en milieu infini

Il est possible de caractériser une onde en fonction du mode vibratoire des molécules. Il existe trois classes différentes selon leur mode de propagation [6] :

- Les ondes transversales : les molécules constituant le milieu vibrent perpendiculairement au sens de propagation de l'onde. Elles sont aussi nommées ondes de cisaillement. Les ondes sonores transversales ne peuvent se propager que dans les solides ou les fluides très visqueux.
- Les ondes longitudinales : les molécules constituant le milieu oscillent dans la même direction que la propagation de l'onde. Elles sont aussi appelées ondes de compression. Il s'agit du seul mode de propagation qu'engendrent les ultrasons en milieu liquide.
- Les ondes modales : elles comprennent les ondes de Rayleigh ou de Bleustein-Gulyaev dans les milieux semi-finis, les ondes de Lamb dans les plaques, les ondes de Stoneley-Scholze entre deux solides ou encore les ondes de Love à l'interface entre un substrat et une couche mince.

Elles possèdent un mode de propagation spécifique où l'énergie acoustique se propage de manière perpendiculaire à une interface.

Pour une meilleure compréhension des mécanismes de sonoélectrochimie, il est intéressant de détailler le mode de propagation des ultrasons et leurs interactions avec les différents milieux, notamment en milieu liquide.

Les ondes acoustiques et les ondes électromagnétiques sont régies par les mêmes lois physiques. La propagation d'une vibration acoustique entraîne le mouvement des particules de matière du milieu de propagation. Le milieu ne subit pas un mouvement d'ensemble, mais les molécules sont soumises à une oscillation périodique de part et d'autre de leur position d'équilibre et transmettent le mouvement aux molécules voisines en produisant une alternance de zones de compression et de dépression (ou raréfaction). Dans le cas simple, la périodicité est de forme sinusoïdale et l'équation s'écrit :

Équation 1

$$P_{ac} = P_m \sin (\omega t + kx)$$

P_{ac} : Pression acoustique, P_m : Pression acoustique maximale,
 ω : Pulsation de l'onde, t : Temps, k : nombre d'onde, x : distance,

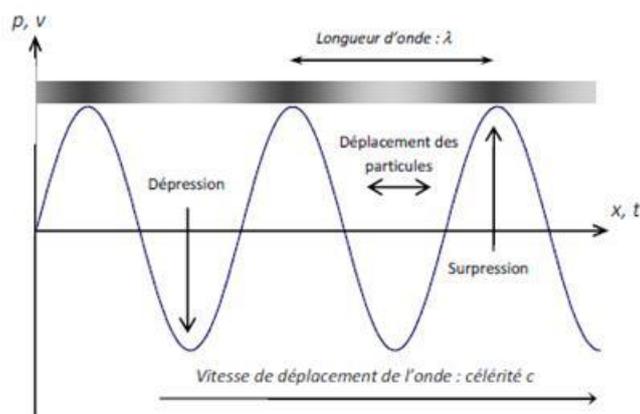


Figure 3 : Propagation d'une onde acoustique en milieu infini (zone de compression et dépression)

Chapitre 1 : Ultrasons et sonochimie

Les ondes électromagnétiques et les ondes acoustiques sont caractérisées par plusieurs paramètres tels que :

- La célérité (m/s) : $c = \lambda f$
- La fréquence (Hz) : f
- La longueur d'onde (m) : $\lambda = c/f$
- La période (s) : $T = 1/f$
- La pulsation (rad/s) : $\omega = 2\pi f$
- Le nombre d'onde (m^{-1}) : $k = 2\pi/\lambda = \omega/c$
- L'intensité acoustique I (W/m^2) représente la quantité d'énergie à chaque seconde par unité de surface.

Cette intensité est dépendante de l'amplitude d'oscillation P_m et de la fréquence f avec :

Équation 2

$$I = 0.5\rho c A_m^2 (2\pi f)^2 = 0.5P_m \omega$$

- L'impédance acoustique où : $Z = \rho c$, correspond à la résistance du milieu vis-à-vis de sa mise en mouvement face à la propagation d'une onde sonore.
- La célérité d'une onde acoustique est principalement influencée par la température et le milieu de propagation.

Milieu	Vitesse (m/s)
Eau (liquide)	1450
Benzène (liquide)	1350
Ethanol (liquide)	1500
Vapeur d'eau (gaz)	1170
Verre (solide)	3500
Dioxyde de carbone (gaz)	270
Argon (gaz)	319
Oxygène (gaz)	326
Rtil's (liquide)	1400

Tableau 3 : Vitesse acoustique dans différents milieux à température ambiante [7]

4) Atténuation acoustique

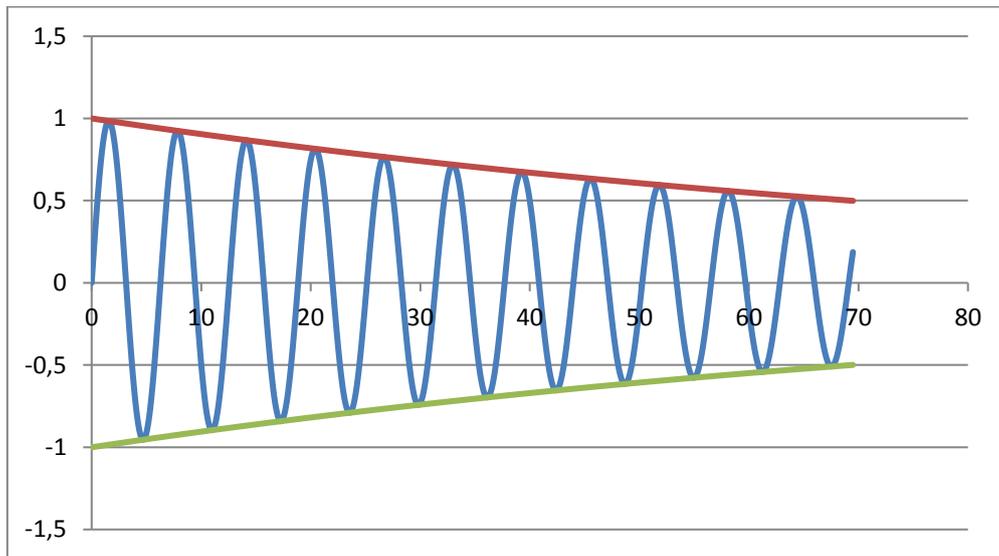


Figure 4 : Atténuation de l'onde acoustique en fonction de la distance

L'énergie acoustique dans un fluide se dissipe de manière progressive et irréversible. Cette dissipation est causée par plusieurs mécanismes. Le rapport des amplitudes de l'onde de pression entre deux points d'abscisses x_1 et x_2 ($x_2 > x_1$) vaut r_{12} :

Équation 3

$$r_{12} = \frac{p_{2max}}{p_{1max}} = e^{-\alpha(x_2-x_1)}$$

Ce rapport, en termes d'énergie, d'intensité et de puissance acoustique, est égal au rapport r_{12} au carré :

Équation 4

$$r_{12}^2 = \frac{I_{a_2}}{I_{a_1}} = e^{-2\alpha(x_2-x_1)}$$

L'atténuation acoustique entre deux points résulte de deux phénomènes que sont l'absorption et la diffusion.

Trois facteurs sont responsables de l'absorption :

- La viscosité du fluide, à l'origine des frottements visqueux internes des particules du fluide et des frottements du fluide sur les parois.

- La conductivité thermique responsable des échanges de chaleur entre les zones du fluide dont la température augmente (zones comprimées) et les zones dont la température diminue (zones relaxées).
- La relaxation moléculaire se traduisant par un transfert d'énergie entre l'onde acoustique et les mouvements internes des molécules (translation, rotation, vibration).

$$\alpha = \alpha_{vis} + \alpha_{th} + \alpha_{relax}$$

La diffusion du rayonnement ultrasonore dans toutes les directions de l'espace est due à la présence d'hétérogénéités dans le milieu de propagation. Ces hétérogénéités sont principalement les bulles de cavitation, elles-mêmes possédant leurs propres mécanismes de dissipation d'énergie.

Dans les milieux (solide, liquide, gaz) où se propagent les ultrasons, différents phénomènes sont générés, ces phénomènes sont classés en deux catégories, avec d'un côté les effets primaires car directement liés à la propagation ultrasonore et de l'autre côté les effets secondaires, conséquences des effets primaires, dûs en grande partie à la cavitation. Nous présentons dans cette partie les phénomènes primaires dûs à l'absorption de l'onde.

Au sein d'un liquide, les principaux effets primaires produits par la présence des ultrasons sont l'échauffement du milieu, la pression de radiation, les courants de convection.

L'effet thermique se traduit par la transformation de la puissance absorbée en chaleur. Cet effet permet la caractérisation du sonoréacteur par calorimétrie qui sera abordé plus loin (p98 (B)). Premièrement, cette élévation de température est causée par les échanges thermiques entre les phases de compression / relaxation. L'énergie absorbée par unité de temps et de volume, c'est-à-dire la puissance volumique absorbée Q_{us} (en $W.m^{-3}$) par le milieu de propagation lors du passage d'une onde s'exprime par la relation de Pierce [8] :

$$Q_{us} = 2 \alpha_{abs} I_a$$

Cette équation montre la capacité des ultrasons à engendrer un échauffement dans le milieu de propagation en l'absence des bulles de cavitation. L'énergie absorbée (coefficient d'absorption) par le milieu augmente avec la fréquence de l'onde. A noter qu'une part de l'échauffement du milieu est causée par l'élévation en température du transducteur lors de la conversion électro-acoustique. Il est important de préciser que pour des raisons technologiques, l'échauffement est plus important à basses fréquences qu'à hautes fréquences.

5) Courant acoustique, pression de radiation et geyser

En 1831, pour la première fois, Faraday a observé les courants acoustiques. En effet, la propagation d'ondes acoustiques engendre la naissance d'un écoulement à grande échelle. Ils peuvent être générés au sein du liquide lors de la propagation d'ondes ultrasonores. Nous pouvons distinguer deux types de courants acoustiques : le courant de Rayleigh et le courant d'Eckart.

- Le courant de Rayleigh ; où les tensions de Reynolds agissent sur les couches limites acoustiques qui se développent le long des parois solides.
- Le courant d'Eckart ; pour lequel le mouvement est créé au sein du fluide par les tensions de Reynolds résultant du passage de l'onde acoustique. Il donne une expression de la vitesse $U(r)$ des courants acoustiques en un point repéré par sa position axiale r par rapport à l'axe du transducteur. Nous nous intéresserons aux courants d'Eckart, également connus sous le nom de vent de quartz qui sont liés à l'absorption acoustique dans le fluide.

Nous avons montré que quand un fluide visqueux absorbe l'onde acoustique, l'énergie absorbée par le fluide induit des courants acoustiques dirigés dans le sens de la propagation de l'onde. Comme l'onde est absorbée, il existe un gradient d'énergie au sein du liquide qui correspond à une force F_z , définie par Nyborg [9], telle que :

Équation 5

$$F_z = \frac{2\alpha}{\rho c} I_a$$

Pour sa part, Eckart a calculé la vitesse relative des courants acoustiques pour une onde. Pour définir une équation de la vitesse des courants acoustiques, il emploie les équations classiques de l'hydrodynamique d'un fluide visqueux et compressible. Dans le cas d'une onde plane émise par un transducteur de rayon R_t , qui se propage dans un cylindre de rayon R_r , la vitesse acoustique radiale est la suivante [10] :

Équation 6

$$U(r) = \frac{\alpha I_a R_t^2}{\eta_a c} G(r)$$

Comme $G(r)$ est un facteur géométrique qui dépend du rayon du transducteur R_t et du réacteur R_r pour un transducteur plan. Eckart établit les relations suivantes :

Avec $0 \leq r_x \leq R_t$:

Équation 7

$$G(r) = \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{r_x^2}{R_t^2} \right) - \left(1 - \frac{R_t^2}{2R_r^2} \right) \left(1 - \frac{r_x^2}{R_r^2} \right) - \ln \left(\frac{R_t}{R_r} \right) \right]$$

Avec $R_t \leq r_x \leq R_r$:

Équation 8

$$G(r) = \left[\left(1 - \frac{R_t^2}{2R_r^2} \right) \left(1 - \frac{r_x^2}{R_r^2} \right) - \ln \left(\frac{R_t}{R_r} \right) \right]$$

La vitesse de courant acoustique est logiquement plus importante dans le faisceau du transducteur. Elle décroît lorsqu'on s'éloigne de l'axe. La vitesse est maximale pour $r = 0$.

Équation 9

$$U(r = 0) = \frac{\alpha_{att} I_a R_t^2}{\eta_d c} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{R_t^2}{2R_r^2} - 1 \right) - \ln \left(\frac{R_t}{R_r} \right) \right]$$

Depuis plusieurs années de nombreux travaux sur l'étude des courants acoustiques ont été réalisés. Fogler et son équipe ont observé les vitesses acoustiques à 20 et 800 kHz. Ils ont montré que les résultats à 20 kHz et à 800 kHz sont différents. En effet, les vitesses acoustiques déterminées à 800 kHz (allant de 0,3 à 0,5 m.s⁻¹) sont plus faibles que celles mesurées à 20 kHz (de 0,7 à 1 m.s⁻¹). On constate que les vitesses obtenues dans leurs études sont supérieures à celles calculées théoriquement par les formules d'Eckart (qui vont de quelques mm.s⁻¹ à quelques cm.s⁻¹). Mandroyan et *al.* ont déterminé, à 20 et 40 kHz, des vitesses de l'ordre de quelques dizaines de cm.s⁻¹ [11]. Ces valeurs sont plus proches de celles avancées par Eckart avec ces formules. Bien que les résultats des différentes études ne soient pas identiques, tous pensent que les mouvements convectifs sont à l'origine des macro-mélanges intervenant dans le processus de transfert et jouent un rôle non négligeable en sonochimie.

Il est important de préciser que l'échauffement du transducteur est également responsable d'un mouvement convectif du liquide que nous négligerons, surtout dans notre cas. En effet, la chaleur émise par les transducteurs basses fréquences est importante, à l'inverse des transducteurs hautes

fréquences qui émettent une faible chaleur, en plus du volume assez important des réacteurs qui réduit cet effet.

Il est nécessaire d'évoquer la pression de radiation. Quel que soit l'objet présent dans un champ acoustique, celui-ci subit une force de pression. Cette force se nomme pression de radiation. Les pressions sont classées dans deux familles, la pression de Rayleigh et la pression de Langevin.

La pression de Rayleigh permet d'établir la différence de pression entre la pression moyenne sur une surface en mouvement (proche de la vitesse particulaire induite par le passage de l'onde ultrasonore) et celle qui existerait sur un fluide au repos de même densité. En effet, la masse volumique du milieu soumis à une pression acoustique diffère de la masse volumique à l'équilibre.

Équation 10

$$P_{rad,rayl} = \frac{(1 + \gamma)I_a}{2c}$$

Avec γ : ratio des capacités calorifiques

Tandis que la pression de Langevin porte sur la différence entre la pression moyenne soumise à un champ acoustique sur un obstacle et la pression présente dans le même milieu au repos mais derrière cet obstacle. La pression de Langevin s'exprime par :

Équation 11

$$P_{rad,lang} = (1 + R_e) \frac{I_a}{c}$$

Avec R_e : coefficient de réflexion en termes d'énergie

En sonochimie la pression de radiation la plus fréquemment employée est la pression de Langevin. En effet, elle permet d'accéder aux systèmes ouverts à l'atmosphère, alors que la pression de Rayleigh est utile dans le cas d'un tube fermé.

La force de radiation sur une surface S est obtenue par la relation :

$$F_{rad} = P_{rad} S$$

Cette force est utilisable pour mesurer l'énergie acoustique du fait qu'elle lui est proportionnelle.

La formation, à la surface, d'un geysier (fontaine acoustique) est causée principalement par une pression de radiation. La hauteur de ce geysier (quelques centimètres environ) est proportionnelle à l'intensité acoustique et dépend surtout de la présence de bulles de cavitation à l'interface air/liquide. Le milieu peut se disperser en fines gouttelettes si le geysier est assez intense. Ce phénomène est très intéressant pour nébuliser des liquides dans la fabrication d'aérosols. La hauteur du geysier observée est directement proportionnelle à l'intensité ultrasonore [12]. En négligeant l'écoulement induit par la propagation des ultrasons et en ne tenant pas compte de la pression de radiation :

$$H_g = A_g \cdot I$$

H_g est la hauteur du geysier

I est l'intensité ultrasonore du transducteur

A_g est un coefficient dont l'expression est fonction du transducteur et du milieu

A basse fréquence et sous certaines conditions, le phénomène des geysiers n'apparaît que lorsque le liquide cavite. Abramov a constaté [13] :

- Qu'à intensité constante, le geysier est de moins en moins important lorsque la fréquence varie de 20 à 44 kHz ;
- Qu'une augmentation de la viscosité du liquide ou une augmentation du niveau d'eau ont aussi pour effet d'abaisser la hauteur du geysier.

Une différence existe entre une propagation en milieu fini ou infini. En milieu fini, il peut y avoir établissement d'une onde stationnaire qui piège l'énergie dans certaines zones de l'onde. La suite de ce manuscrit s'intéressera à cette propagation en milieu fini.

B) Propagation des ondes acoustiques en milieu fini

1) Réflexion et onde stationnaire

A la rencontre d'une interface (frontières entre deux milieux de propriétés acoustiques différentes), une partie de l'onde incidente progressive est réfléchiée dans le milieu sous forme d'onde régressive, tandis que l'autre est transmise (ou réfractée) au second milieu sous forme d'onde progressive (Figure 5). La fréquence de l'onde reste inchangée.

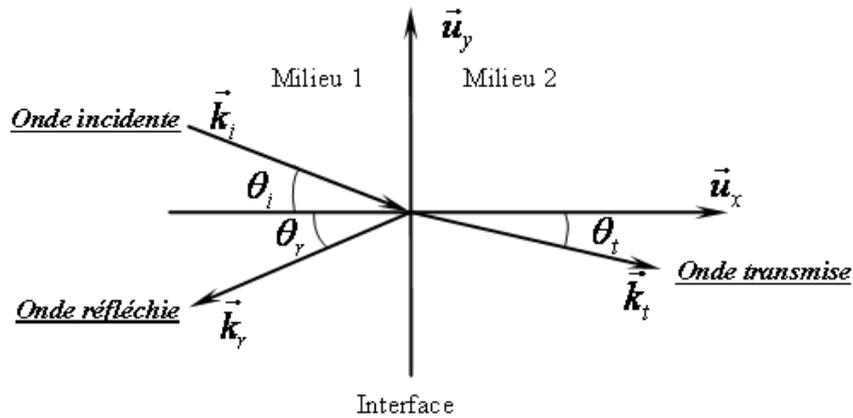


Figure 5 : Réflexion et réfraction d'une onde incidente progressive

Les réflexions et réfractions sont régies par les lois de Snell-Descartes :

Équation 12

$$\theta_i = \theta_r \text{ et } \frac{\sin(\theta_i)}{c_1} = \frac{\sin(\theta_t)}{c_2}$$

Comme décrit précédemment, la réflexion d'une onde progressive dans son milieu d'origine engendre une interaction entre les deux types d'ondes et l'apparition d'un système d'ondes stationnaires est observée. A partir de l'expression de la surpression acoustique induite par une onde progressive plane, il est observé que :

Équation 13

$$p_i = p_{i\max} \cdot \sin(\omega t - kx)$$

De ce fait, pour une incidence normale, la surpression induite par l'onde réfléchie s'écrit :

Équation 14

$$p_r = p_{r\max} \cdot \sin(\omega t + kx)$$

Alors l'onde résultante, somme des 2 ondes, s'écrit :

Équation 15

$$p = p_{i\max} \cdot \sin(\omega t - kx) + p_{r\max} \cdot \sin(\omega t + kx)$$

De plus, pour une réflexion totale où $p_{i\max} = p_{r\max}$ et si les ondes sont en phases, il est possible d'écrire :

$$p = 2p_{\text{imax}} [\sin(\omega t) \cos(kx)]$$

Cette équation avec des variables séparées permet de déterminer que la dépendance spatio-temporelle n'existe plus. Il existe donc une période temporelle $T_{\omega} = \frac{2\pi}{\omega}$ et une période spatiale correspondant à la longueur d'onde $T_x = \lambda = \frac{2\pi}{k}$. Cette onde ne se meut plus dans l'espace, d'où l'appellation onde stationnaire et la surpression est nulle aux points suivant la relation $x = (2n + 1) \frac{\pi}{2k} = (2n + 1) \frac{\lambda}{4}$ avec n entier. Ces zones sont appelées des nœuds de pression. La pression acoustique y est nulle.

A l'inverse, les ventres de pression sont des points suivant la relation $x = n \frac{\pi}{k} = n \frac{\lambda}{2}$ où la surpression acoustique varie entre deux extrema ($\pm 2 p_{\text{max}}$ pour une réflexion totale). Les ventres de pression correspondent à des nœuds de déplacement puisque le déplacement des particules $A(x,t)$ est déphasé de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la surpression.

De ce fait, les nœuds de pression correspondent à des ventres de déplacements (Figure 6).

Récapitulatif des différentes zones de l'onde stationnaire :

- Les nœuds de pression (ou ventre de déplacement) : la pression à l'intérieur du liquide est constante et les molécules du milieu sont animées d'une oscillation maximale autour de leur point d'équilibre.
- Les ventres de pression (ou nœuds de déplacement) : les molécules sont immobiles, mais la pression du liquide oscille entre des phases intenses de surpression et de dépression.

Dans le cas d'une onde plane, des plans équidistants se mettent en place perpendiculairement à la direction de propagation. Tour à tour, ces plans distants entre eux de $\frac{\lambda}{4}$ sont des ventres puis des nœuds de pression. Ainsi, la position des ventres de pression se situe aux abscisses $x = n \frac{\lambda}{2}$ tandis que celle des nœuds de position est aux abscisses $x = (2n + 1) \frac{\lambda}{4}$.

A noter, les deux conditions aux limites présentées ci-dessous (Figure 6) :

- L'interface est « libre » (liquide-liquide ou liquide-air) : la surpression est nulle à l'interface. Elle se situe sur un nœud de pression.

- L'interface est « rigide » (liquide-solide) : le déplacement des molécules au niveau de la paroi est nul. La paroi se situe sur un nœud de déplacement.

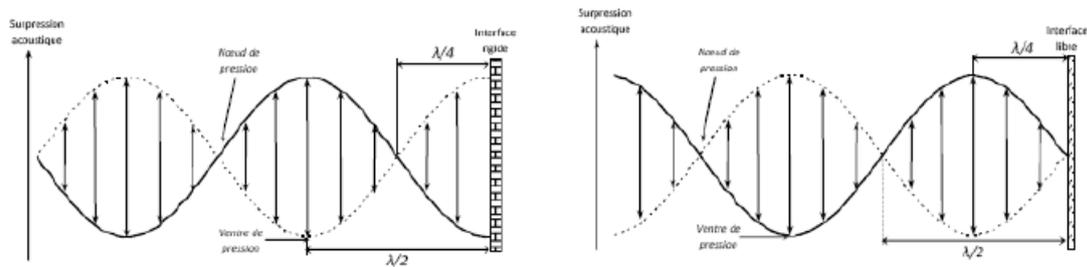


Figure 6 : Répartition des nœuds et des ventres de pression au sein d'une onde stationnaire sur une interface libre ou rigide

2) Cavitation acoustique et dynamique de bulle

Les conséquences de l'atténuation sont l'effet thermique et les courants de convection. En 1894, Thornycroft et Barnaby sont les premiers à découvrir le phénomène de cavitation pour les débuts des bateaux à hélice. Une érosion rapide de l'hélice et de fortes vibrations sont observées à l'époque à cause de la formation des bulles. Au début des années 1900, Rayleigh réalisa les premières analyses sur l'implosion des bulles au sein d'un fluide. Le phénomène de cavitation se produit en 3 étapes, la germination (nucléation) des bulles de cavitation [14], leurs croissances et leurs implosions. La germination des bulles se produit dans les zones déprimées de l'onde acoustique. Dans le cas d'un liquide pur (absence de particules solides étrangères et de microbulles), si la pression descend sous le seuil de vaporisation du solvant (diagramme), tout le liquide va passer sous forme de vapeur, c'est la cavitation homogène.

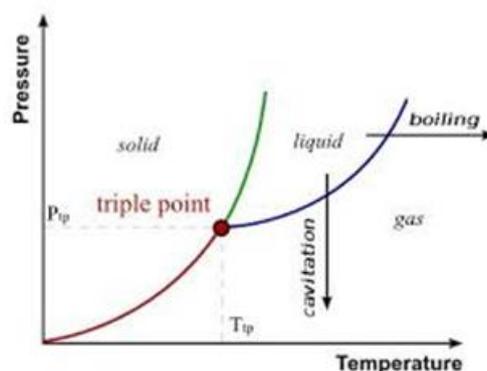


Figure 7 : Diagramme point triple

Dans les liquides réels, les poussières et les microbulles constituent des amorces de rupture du solvant et la nucléation de la cavitation apparaît pour des niveaux de pression supérieurs à la pression de vaporisation de liquide, c'est la cavitation hétérogène.

Les nucléis formés sont soumis à la pression acoustique qui continue de décroître durant la phase de dépression de l'onde. Durant cette phase, les nucléis vont croître et se remplir de vapeur de solvant et de gaz dissous. Puis les bulles vont imploser durant la phase de compression suivante si les conditions thermodynamiques le permettent, sinon elles vont se contracter puis subir le cycle acoustique suivant jusqu'à atteindre une taille critique qui les fera imploser plus tard.

Les bulles implosant en un cycle sont des bulles de cavitation inertielle, quasiment vides, dont l'implosion est la plus violente, alors que les bulles qui subissent plusieurs cycles de l'onde acoustique sont des bulles stables implosant moins violemment car plus remplies de vapeurs et de gaz.

Les bulles qui intéressent les sonochimistes sont issues de la cavitation inertielle car leur implosion génère des températures de plusieurs milliers de K, des pressions en GPa, des accélérations locales, des émissions de photons, des ondes de choc et surtout des radicaux.

Le caractère stochastique de la cavitation acoustique en fait un problème multi-physique complexe, sa prédiction, son contrôle et sa modélisation sont donc difficiles à réaliser.

Les bulles de cavitation sont piégées au niveau des ventres de pression et s'organisent en strates séparées entre elles d'une demi-longueur d'onde. L'organisation en strates est présentée par la Figure 8, provenant des travaux de Viennet *et al.* [15].

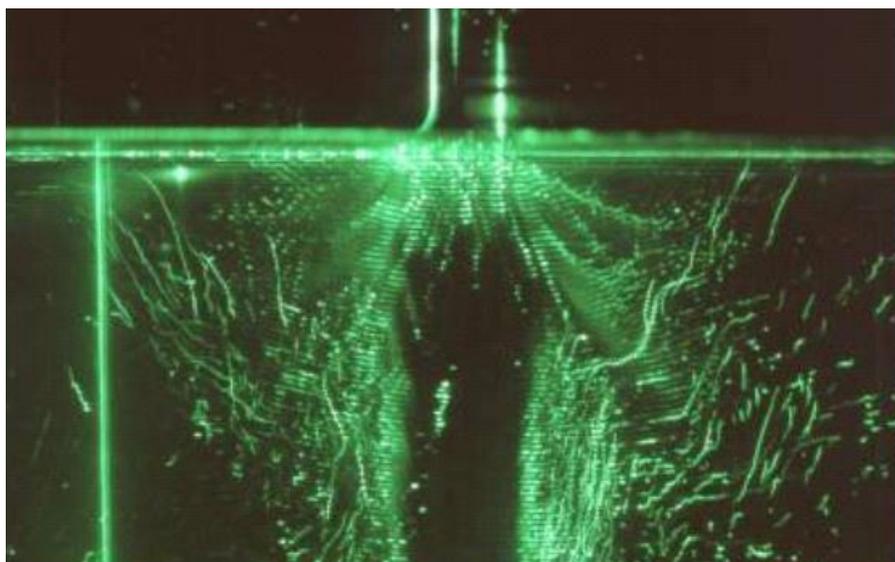


Figure 8 : Répartition des bulles de cavitation à l'intérieur d'un champ acoustique [15]

Le comportement des bulles de cavitation dépend de leur taille initiale, de la nature du champ ultrasonore et de la tension de surface du liquide. Le modèle de Flynn [16] permet de décrire les mouvements dynamiques des bulles de cavitation. Selon l'évolution temporelle des bulles, nous pouvons distinguer deux comportements. La cavitation stable, correspondant à l'oscillation de la bulle sur plusieurs cycles et la cavitation inertielle caractérisée par la croissance explosive de la bulle pendant la phase de raréfaction de l'onde, suivie d'une violente implosion.

Pour une microbulle de rayon R_0 composée de gaz et de vapeur de solvant, à l'équilibre, les pressions de gaz $P_{g,i}$ et de vapeur $P_{v,i}$ s'opposent à la tension de surface σ et à la pression hydrostatique du liquide p_h . Comme la bulle est à l'équilibre, la pression de vapeur est alors égale à la pression de vapeur saturante à T_0 : $P_{v,i} = P_{vs}(T_0)$.

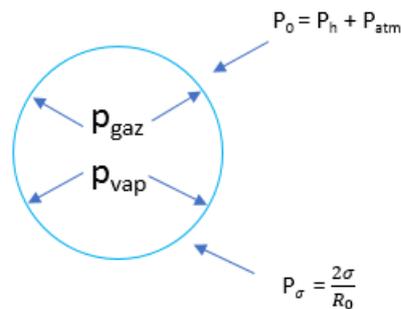


Figure 9 : Schéma d'une bulle à l'équilibre

La bulle diminue en taille car les gaz et les vapeurs de solvant diffusent à travers la paroi de la bulle et se dissolvent. Dans le cas d'une bulle, la force compensatrice est la pression de Laplace : $\frac{2\sigma}{R_0}$, il s'agit de la pression due à la tension de surface.

Pour les bulles de grande taille, cette force est à négliger mais elle ne l'est pas pour les bulles de rayon proche de $\frac{2\sigma}{p_0}$.

Équation 17

$$P_g + P_{v,eq} = P_0 + \frac{2\sigma}{R_0}$$

Avec $P_{v,i} = P_{v,eq}$

Par exemple, pour une bulle d'air dans l'eau à pression atmosphérique $P_0 = 1 \text{ bar}$ et $\sigma = 0,072 \text{ N.m}^{-1}$:

Si $R_0 = 1,45 \text{ }\mu\text{m}$, $P_0 = P_\sigma = 100 \text{ kPa}$, Si $R_0 = 100 \text{ }\mu\text{m}$, $P_\sigma = 1.44 \text{ kPa}$ et devient négligeable devant P_0 . C'est pour cela que la tension de surface du liquide est un facteur important.

Pour connaître le seuil de Blake (amplitude minimale de la pression acoustique pour une implosion inertielle), il est nécessaire de considérer que le liquide soit traversé par une onde acoustique. Si une pression acoustique P_a est appliquée, le rayon de la bulle passe de R_0 à r , le gaz, considéré parfait, change de volume et on considère l'expression isotherme donc $P_{v,eq} = \text{constante}$.

Équation 18

$$\frac{P'_g}{P_g} = \left(\frac{R_0}{r}\right)^3$$

L'Équation 17 devient

Équation 19

$$P'_g + P_{v,eq} = P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} + P_a$$

De ce fait :

$$P'_g = P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} + P_a - P_{v,eq}$$

$$P_g = P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_{v,eq}$$

$$\frac{P'_g}{P_g} = \frac{P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} + P_a - P_{v,eq}}{P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_{v,eq}} = \left(\frac{R_0}{r}\right)^3$$

$$P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} + P_a - P_{v,eq} = \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_{v,eq}\right) \left(\frac{R_0}{r}\right)^3$$

Équation 20

$$P_0 + P_a = \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_{v,eq}\right) \left(\frac{R_0}{r}\right)^3 + P_{v,eq} - \frac{2\sigma}{r}$$

Le tracé de la fonction $P_0 + P_a = f(r)$ donne la variation du rayon d'équilibre de la bulle en fonction de la pression du liquide. Cette fonction passe par un minimum que l'on nomme « seuil de Blake », correspondant à la limite de stabilité radiale de la bulle :

Équation 21

$$R_c = \sqrt{\frac{3R_0^3}{2\sigma} \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_{v,eq} \right)}$$

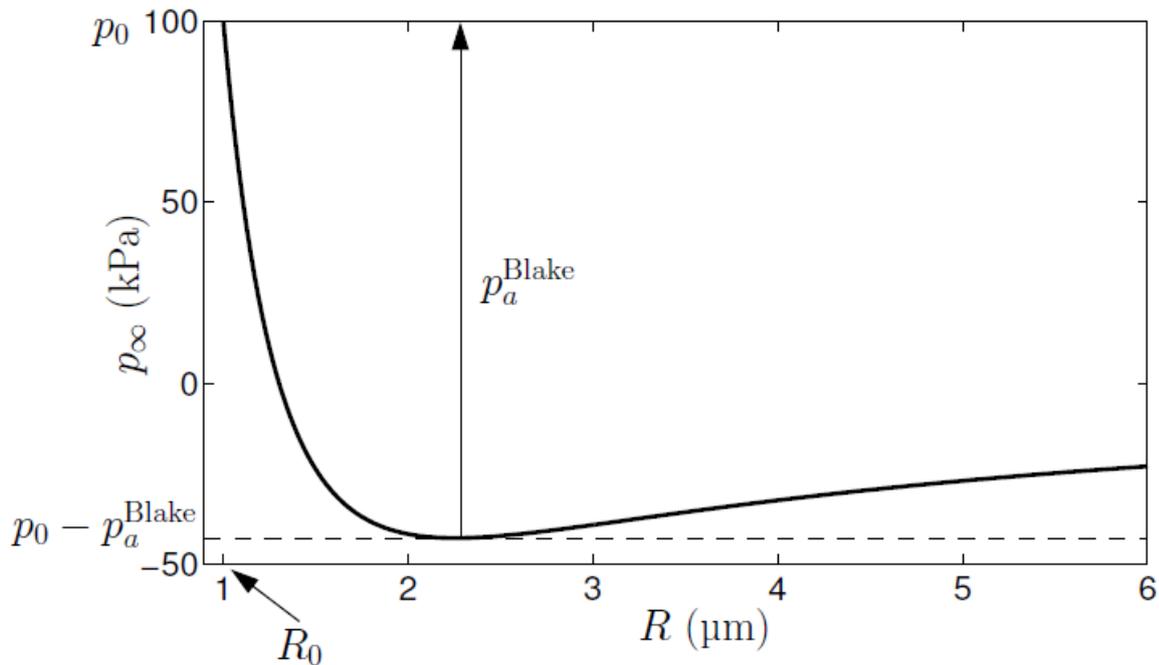


Figure 10 : Diminution du rayon d'équilibre R lorsque la pression dans le liquide p_0 décroît à $p_0 - p_a$ [17]

a) Seuil de Blake

Le seuil de Blake vaut alors :

Équation 22

$$P_B = P_{a,crit} = P_0 + \frac{4\sigma}{3R_c} - P_{v,eq}$$

Le seuil de Blake est un concept très important pour la cavitation acoustique. Il permet de déterminer l'amplitude minimale de la pression acoustique engendrant alors une expansion explosive de la bulle et une implosion inertielle. Ce type de cavitation est responsable des effets physico-chimiques de la cavitation. De ce fait, si la dépression acoustique est en dessous du seuil de Blake, elle devient suffisante pour vaincre la tension de surface et la bulle connaît alors une croissance explosive.

b) La diffusion rectifiée

Safar *et al.* se sont intéressés à la diffusion rectifiée. Pour les auteurs, la pression acoustique minimale pour qu'une bulle de rayon R_D puisse croître par diffusion rectifiée peut s'écrire de la manière suivante [18] :

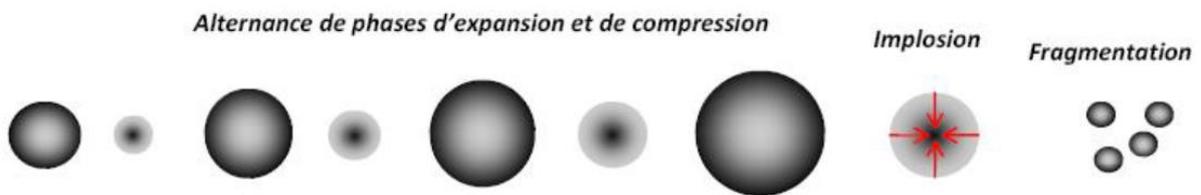


Figure 11 : Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore par diffusion rectifiée

Équation 23

$$\frac{P_D}{P_0} = \frac{[3\gamma(1 + X_D) - X_D] \left[1 - \left(\frac{f}{f_{res}} \right)^2 \right] (1 - C_g + X_D)^{\frac{1}{2}}}{[6(1 + X_D)]^{\frac{1}{2}}}$$

Avec $X_D = \frac{2\sigma}{P_0 R_D}$, γ indice adiabatique, f la fréquence acoustique, f_{res} la fréquence de résonance de la bulle de rayon R_D , et C_g le coefficient de saturation en gaz ($C_g=1$: saturation).

Ce qui signifie que plus la fréquence de résonance de la bulle est proche de la fréquence acoustique et que la saturation en gaz est élevée, plus le seuil de cavitation par diffusion rectifiée est bas. Richardson donne l'expression de la fréquence de résonance d'une bulle de gaz dans des conditions adiabatiques, valable pour des bulles de grandes tailles ou pour des fréquences élevées [19]. Devin a montré que pour les basses fréquences et pour des bulles de petites tailles, il était préférable d'utiliser l'hypothèse

de transformation isotherme. Devin unit ces deux hypothèses avec la courbe de rupture et donne la valeur du rayon de la bulle en fonction de sa fréquence de résonance [20] :

Équation 24

$$R^* = 1,7 \left(\frac{K}{\rho C_p f_{res}} \right)^{1/2}$$

K , ρ et C_p sont respectivement la conductivité thermique, la densité et la chaleur spécifique à pression constante. Ce type de bulle va croître (augmenter lors des phases de dépression et décroître lors des phases de compression) par diffusion rectifiée jusqu'à une taille qui leur permet de vibrer à une fréquence identique à celle des ondes acoustiques. Il est important de préciser que la diffusion rectifiée signifie que le volume de gaz entrant dans la bulle lors de la phase d'expansion est plus important que le volume de gaz sortant de la bulle lors de la phase de compression. Ceci est dû au fait que la surface d'échange avec le liquide est plus petite : la bulle grossit à chaque cycle de dépression/compression. Lorsque celles-ci atteignent une taille critique, soit elles implosent moins violemment que les bulles de cavitation inertielle car les gaz amortissent l'implosion, soit elles coalescent puis remontent à la surface et participent au dégazage du liquide.

Cependant, depuis quelques années, Louisnard et ses collaborateurs ont avancé que le modèle présenté toutes ces années est faux pour les raisons suivantes [17] :

- La première est que des bulles de rayon supérieur à 10 μm dans des champs supérieurs à 1 bar ne sont pas observées puisque les bulles se fragmentent avant la résonance.
- Pour une amplitude de pression supérieure à 1 bar, une bulle croît par diffusion rectifiée si et seulement si elle est inertielle (au-dessus du seuil de Blake).

En observant la Figure 12, pour un $R_0 < 1 \mu\text{m}$, il n'y a pas de diffusion rectifiée possible ; soit la bulle se dissout, soit si $P_a > P_B$, la croissance est inertielle. Pour un $R_0 > 1 \mu\text{m}$, la diffusion rectifiée se produit si $P_a < 1 \text{ bar}$ tandis que la croissance sera inertielle pour $P_a > 1 \text{ bar}$.

Au-delà de 1 bar, il n'y a donc pas d'espace paramétrique pour des petites bulles croissant par diffusion rectifiée jusqu'au seuil de Blake. Il faut un autre mécanisme pour expliquer la multiplication des bulles, par exemple la coalescence.

A plus haute fréquence, la remise en question est plus difficile au vu de la proximité du rayon de résonance et du seuil de Blake et les deux échelles ne sont pas assez séparées, même si Yasui *et al.* appellent à une conclusion identique à 300 kHz avec leurs simulations [21].

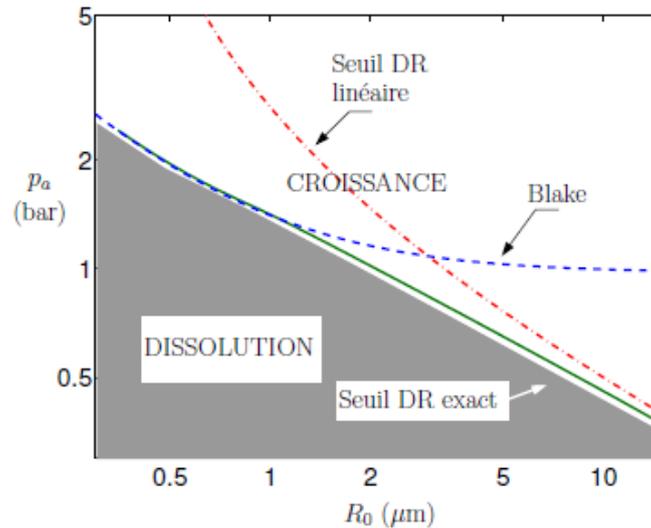


Figure 12 : Ligne continue (verte) : seuil de diffusion rectifiée pour de l'eau, ligne pointillée (bleue) : seuil de Blake, ligne traits-points (rouge) : seuil de diffusion rectifiée analytique calculé par Crum & Hansen d'après une dynamique linéaire [22]

Après la description des seuils de cavitation, nous allons maintenant aborder le comportement dynamique de la bulle. Pour cela, l'équation de Rayleigh-Plesset est introduite, celle-ci décrit le mouvement de la surface de la bulle en supposant qu'elle se déforme sphériquement, la bulle est petite devant le domaine de fluide qui l'entoure, les effets thermiques de conduction ainsi que la gravité sont négligés et le liquide est incompressible et non visqueux. Ensuite, nous présenterons le suivi du phénomène de population de bulles et des forces de Bjerknes.

Considérons une bulle de rayon initial R_0 à t_0 et de rayon r à t . L'énergie cinétique de la bulle est donnée par :

Équation 25

$$\frac{\rho}{2} \int_{R_0}^{\infty} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 4\pi r^2 dr = 2\pi\rho r^3 \left(\frac{dr}{dt} \right)^2$$

La bulle est soumise à la tension de surface (qui s'oppose à l'expansion de la bulle), aux forces de pression (acoustique P_a et hydrostatique P_0), ainsi qu'à la pression interne P_{int} (qui tend à l'expansion de la bulle). Le travail de ces forces s'écrit alors :

Équation 26

$$- \int_{R_0}^r \left(P_0 + P_a + \frac{2\sigma}{r} - P_{int} \right) 4\pi r^2 dr$$

Suite à la transformation adiabatique de la bulle qui contient un mélange de gaz et de vapeur. Sa pression interne s'exprime par la relation ci-dessous :

Équation 27

$$P_i = \left(P_h + \frac{2\sigma}{r} - P_v \right) \left(\frac{R_0}{r} \right)^3 + P_v$$

En effectuant le bilan énergétique de la bulle, l'équation de Rayleigh-Plesset est obtenue :

Équation 28

$$\rho \left[r \frac{d^2r}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right] = \left(P_0 - P_v + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{r} \right)^3 - P_0 - P_a + P_v - \frac{2\sigma}{r}$$

En supposant que la bulle croît jusqu'à atteindre le rayon r. Le rayon r est alors choisi comme le nouveau rayon initial à partir duquel commence la phase d'implosion. Les effets associés à la tension de surface ainsi qu'à la viscosité peuvent être négligés lors de l'effondrement de la bulle, l'équation prend alors la forme suivante :

Équation 29

$$\rho d \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 r^3 \right] = 2r^2 (P_v - P_0 - P) dr$$

En supposant $(P_0 + P_a)$ constant et en intégrant l'équation précédente on a alors accès à la vitesse radiale de déformation de la bulle.

Équation 30

$$\frac{dr}{dt} = - \sqrt{\frac{2}{3} \frac{(P_0 + P_a - P_v)}{\rho} \left(\frac{R_0^3}{r^3} - 1 \right)}$$

Une seconde intégration entre R_0 et 0, permet de déterminer la durée d'implosion de la bulle « τ_i » :

Équation 31

$$\tau_i = 0,915 R_0 \sqrt{\frac{\rho}{(P_0 + P_a - P_v)}}$$

La comparaison avec l'expérience donne généralement de bons résultats, justifiant que les termes de viscosité et de tension superficielle puissent être négligés. Pour des bulles de petits diamètres, il faut tout de même tenir compte de la compressibilité et de la viscosité du fluide. Dans ce cas, le temps d'implosion de la bulle est donné par l'expression :

Équation 32

$$\tau = \tau_i + \tau_\eta + \tau_p + \tau_\sigma$$

Avec :

- τ_η , le temps caractéristique de la viscosité :

Équation 33

$$\tau_\eta = \frac{R_0^2}{\eta}$$

- τ_p , le temps caractéristique de la pression (dû à la compressibilité du fluide) :

Équation 34

$$\tau_p = R_0 \sqrt{\frac{\rho}{P_0 - P_v}}$$

- τ_σ , le temps caractéristique de la tension de surface :

Équation 35

$$\tau_\sigma = \sqrt{\frac{\rho R_0}{2\sigma}}$$

A l'échelle des réacteurs sonochimiques, les choses deviennent beaucoup plus compliquées. En effet, les bulles sont regroupées sous forme d'amas interagissant non seulement entre eux mais aussi avec l'onde acoustique. Il est logique que la propagation en milieu cavitant même pour une quantité de bulle limitée, soit très différente de la propagation en milieu homogène [23]. La présence de ces nuages de bulles modifie la compressibilité du milieu (et de ce fait la célérité de l'onde acoustique) et constitue autant d'interfaces qui diffuseront l'onde acoustique. Pour étudier cela, Commender et Prosperetti considèrent une population de n bulles homogènes de rayon R_0 , et définissent la fraction volumique des bulles dans un volume de liquide V [24] :

Équation 36

$$\delta = n \frac{4\pi R_0^3}{3 V}$$

La masse volumique moyenne du liquide et des bulles est alors :

Équation 37

$$\bar{\rho} = \delta \cdot \rho_{gaz} + (1 - \delta) \cdot \rho_{liq}$$

La masse volumique moyenne du mélange est une fonction de la pression $\bar{\rho} = \bar{\rho}(p)$, on obtient alors la vitesse moyenne du son dans un milieu cavitant, qui s'exprimera par la relation suivante :

Équation 38

$$\frac{1}{c^2} = \frac{\delta}{c_{gaz}^2} + \frac{1 - \delta}{c_{liq}^2} - (\rho_{liq} - \rho_{gaz}) \frac{d\delta}{dp}$$

L'expression de l'atténuation acoustique dans un milieu cavitant en fonction de la surface apparente de la bulle mise en avant par Coakley et Nyborg s'écrit telle que [25] :

Équation 39

$$\alpha_{cav} = \left(\frac{291}{\delta} \right) \pi R_0^2$$

Pour une fraction volumique de bulles de 1% dans l'eau, la célérité de l'onde tombe à 1000 m.s⁻¹ au lieu de 1500 m.s⁻¹ en l'absence de cavitation. Le coefficient d'atténuation à 1 MHz vaut 0,1 m⁻¹ contre 0,02 m⁻¹ en l'absence de cavitation. Les bulles ont donc un rôle très important dans l'absorption de l'onde qui s'ajoute à la diffusion.

c) Les forces de Bjerknes

Les forces de Bjerknes (primaires et secondaires) sont les forces que subiront le volume de fluide qui remplacerait la bulle. Elles sont une généralisation de la force d'Archimède. La force de Bjerknes primaire F_B résulte du gradient de pression qu'il y aurait dans l'écoulement en l'absence de bulle, elle s'exprime comme suit :

Équation 40

$$F_B = \iint_S -pndS = \iiint_V -\nabla p dV \approx -V\nabla p$$

La force est logiquement proportionnelle au volume de la bulle lorsque la bulle est en phase d'expansion, son volume augmente et la force de Bjerknes la pousse vers les ventres de pression de l'onde stationnaire avec une forte amplitude. Pour les phases de compression, la force de Bjerknes a une intensité moins forte et en direction des nœuds de pression. La bulle donne ainsi l'impression de léviter au sein du liquide [26].

La force de Bjerknes [27,28] prend en compte, en plus du champ d'accélération de l'onde acoustique, le champ d'accélération produit par une bulle voisine et régit donc les interactions des bulles entre elles. Il résulte une force dirigée selon l'axe liant les centres des deux bulles. Cette force permet de prédire partiellement l'attraction ou la répulsion de deux bulles de cavitation. Si deux bulles sont proches, elles vibreront en phase et exerceront une force d'attraction l'une sur l'autre. Dans le cas opposé, elles vibreront en opposition de phase et exerceront une répulsion mutuelle. Les forces de Bjerknes expliquent en partie la formation de nuages de bulles. Elles ne sont néanmoins pas les seules forces s'exerçant sur la bulle de cavitation, qui subit également les forces suivantes : la force de masse ajoutée (transport de la couche de fluide autour de la bulle), la force visqueuse, la force de pesanteur et la force d'Archimède.

C) Les effets en sonochimie

1) Les effets de la cavitation : onde de choc, microjets, radicaux et sonoluminescence

Lors de la fin de la recompression correspondant à la phase 3 de la Figure 13, trois étapes vont se dérouler successivement. La première consiste en l'implosion violente de la bulle de cavitation inertielle. La seconde étape correspond à l'onde de choc dans le liquide. Les ondes de chocs sont très intéressantes puisqu'elles sont responsables de l'érosion de surface, de l'effet nettoyant des ultrasons [29] et permettent par exemple l'étude du spectre acoustique de la cavitation. Enfin la troisième étape consiste en l'amortissement par les gaz de l'onde et donc des oscillations sont constatées (rebonds). Le bruit acoustique qui en découle permet l'analyse par hydrophone de la cavitation.

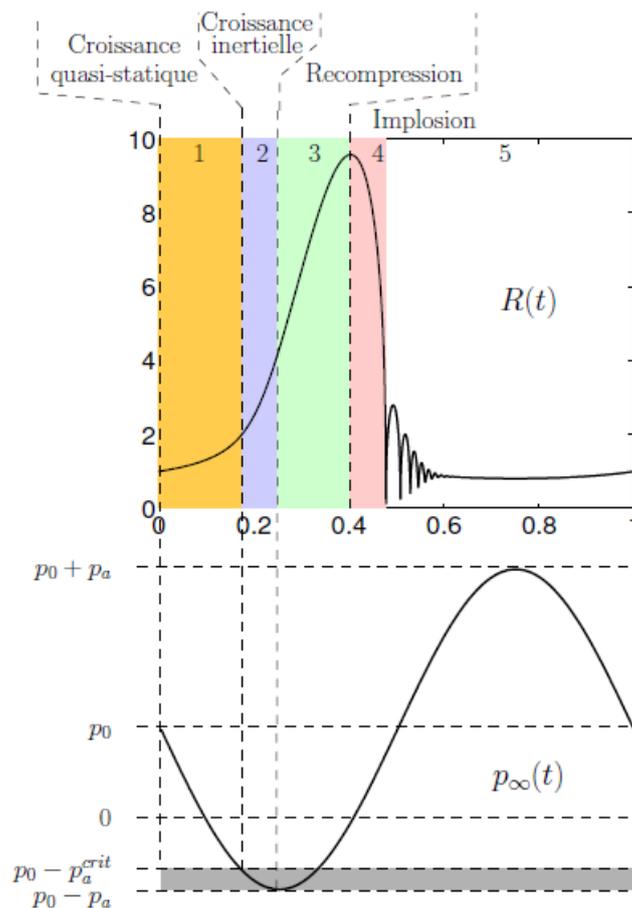


Figure 13 : Évolution du rayon d'une bulle de cavitation inertielle sur une période de l'onde acoustique [17]

Sirotyuk exprime une valeur de la pression de l'onde de choc lors de l'implosion d'une cavité en fonction de son rayon avant l'implosion (R_{max}), de son rayon à la fin de l'implosion (R_{min}) et de la pression à l'intérieur de la bulle avant l'implosion (P_{int}) [30] :

Équation 41

$$P_{chb} = \frac{p_{int}}{4} \left(\frac{R_{max}}{R_{min}} \right)^{\frac{4}{3}}$$

A basse fréquence, le rayon maximum des bulles est plus grand qu'à haute fréquence, ce qui induit que l'onde de choc produite est plus grande à basse fréquence. Ce phénomène explique pourquoi les basses fréquences sont employées pour le nettoyage grâce à l'onde de choc plus importante. A noter que plusieurs études ont montré que l'oscillation des bulles de cavitation tend à les percevoir comme des oscillateurs secondaires [31].

A proximité d'une surface rigide, l'implosion des bulles de cavitation n'est pas identique à celle au sein du liquide. En effet, au milieu du liquide, la bulle implose de manière symétrique alors qu'au voisinage d'une paroi, la bulle ne garde pas sa forme sphérique au cours de l'implosion qui devient, de ce fait, asymétrique. Des pics de pression sont causés par les microjets eux-mêmes issus de l'implosion asymétrique. A proximité d'une surface, la bulle s'effondre sur elle-même sous forme toroïdale en entraînant un microjet dirigé vers la paroi. La vitesse des microjets est très dépendante de la pression à laquelle est soumise la bulle au moment de l'implosion et peut aller jusqu'à plusieurs centaines de mètres par seconde. Cette vitesse dépend également des caractéristiques physico-chimiques du fluide et notamment la viscosité. Vers la fin de l'implosion le volume de la bulle, qui dépend de la pression interne des gaz contenus dans celle-ci, augmente rapidement, créant ainsi une résistance à l'implosion, ce qui a pour conséquence la formation d'ondes de chocs sur la surface rigide.

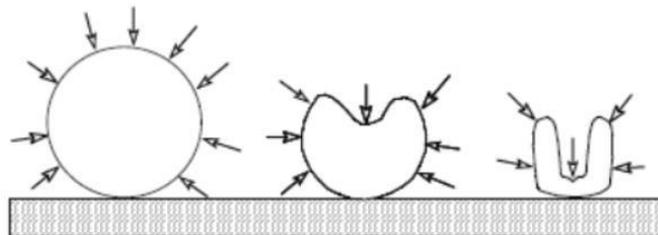


Figure 14 : Implosion d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface

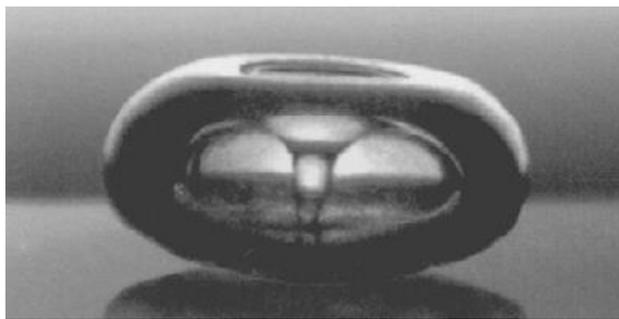
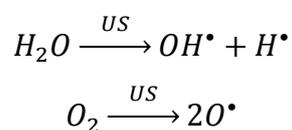


Figure 15 : Implosion d'une bulle de cavitation avec un diamètre de l'ordre de 1 mm à 10 Hz à proximité d'une surface rigide, photographie réalisée par L. Crum [32]

a) Les radicaux libres

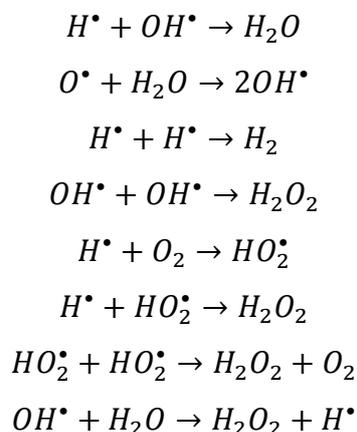
Au moment de l'implosion des bulles de cavitation inertielle, les conditions de température et de pression sont drastiques (>5000 K et >2000 bars) [33]. Les quantités d'énergie ainsi libérées tendent à provoquer la rupture de liaison souvent de manière homolytique. La propagation d'ultrasons de puissance dans l'eau va créer une scission homolytique des molécules H₂O pour former des radicaux hydroxyles et hydrogènes. En 1985, Reisz fut le premier à montrer la présence de ces espèces radicalaires :

Équation 42



Avec une durée de vie très courte, les radicaux se recombinent entre eux où réagissent avec les espèces en solution. Une liste des possibles combinaisons des radicaux avec les espèces en solution a été présenté par Lorimer [34] :

Équation 43



D'autre part, Luche distingue deux types de radicaux [35] :

- Les radicaux H^\bullet et OH^\bullet stables, dont la durée de vie est supérieure à celle de la bulle de cavitation et capables de réagir avec les autres espèces présentes dans le milieu. Ces radicaux sont à l'origine de nombreuses réactions d'oxydoréduction et peuvent réagir avec des ions métalliques ou des composés organiques présents en solution. Cependant la nature radicalaire de ces réactions rend leur contrôle très difficile ;
- Les radicaux H^\bullet et OH^\bullet instables, avec une durée de vie inférieure à celle de la bulle de cavitation.

Harvey et Frenkel [36] ont découvert en premier la sonoluminescence à la fin des années 1930. La sonoluminescence définit l'émission lumineuse au sein d'un liquide à la suite de la propagation d'une onde ultrasonore. Malgré le fait qu'elle soit une conséquence de la cavitation, son origine est encore très peu connue et plusieurs théories s'opposent à ce niveau. Des essais ont été menés sur du (Emim) ($EtSO_4$) pur et ont révélé que les températures dégagées sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans des solvants plus conventionnels (c'est-à-dire des températures comprises entre 3000 et 5000 K) [37]. Il est également précisé que la température atteinte lors de l'implosion des bulles de cavitation diminue en cours de sonication. Ce résultat est attribué à la volatilisation des produits issus de la décomposition du liquide ionique à proximité de la surface de la bulle [37]. La stabilité des liquides ioniques irradiés sous ultrasons a été étudiée depuis quelques années. Pour exemple, des liquides ioniques de la famille des N, N-dialkylimidazolium ont subi une irradiation ultrasonore à 20 kHz. L'analyse des échantillons avant et après une irradiation de 3h, ne semble pas montrer de grandes différences dans la composition des solvants utilisés malgré un changement de couleur. Cependant des gaz constitués de composés nitrés et de molécules hydrocarbonées ont été formés. Ces composés sont issus de la décomposition du cation imidazolium [38]. La dégradation des molécules au voisinage de la bulle ou l'injection de microgouttelettes de liquide ionique dans la bulle sont les principales causes de dégradation des liquides ioniques sous ultrasons.

Une nouvelle fois, la présence des ultrasons permet l'accélération de la cinétique des réactions. En effet, leur emploi est très favorable à l'amélioration de la cinétique des réactions et de leurs rendements, d'autant plus que les liquides ioniques sont des milieux avec des valeurs de viscosités assez grandes.

2) La sonoélectrochimie

En électrochimie, l'apport des ultrasons est parfaitement reconnu. En 1930, la première application des ultrasons dans un système électrochimique fut réalisé [39]. L'étude portait sur le traitement de l'eau par électrolyse en présence des ultrasons. En dépolluant l'eau des métaux, il fut constaté que la surtension de dégagement d'hydrogène diminue en présence des ultrasons, ce qui a permis d'éviter la concurrence entre l'électrolyse du métal et la réduction des protons. Les ultrasons sont présents dans de nombreux domaines tels que l'électrodéposition des métaux, l'électrosynthèse, l'électroanalyse, l'électropolymérisation. L'apport des ultrasons s'observe sur [40] :

- L'amélioration du transfert de matière vers l'interface électrochimique et la diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion, ce qui réduit l'épuisement des espèces électroactives au voisinage de l'électrode ;
- Les implosions asymétriques des bulles de cavitation à proximité de l'électrode qui permettent un nettoyage et une activation continue à la surface de l'électrode ;
- L'activation permanente de la surface par les ultrasons qui permet une augmentation du transfert de charge ;
- Le dégazage de la surface de l'électrode qui prévient l'accumulation des bulles de gaz qui se forment au cours de la réaction, et qui peuvent freiner le passage du courant.

L'influence des ultrasons sur les processus électrochimiques a montré que les ultrasons améliorent bien le transfert de matière à la surface de l'électrode. Cette amélioration découle d'une part de l'implosion asymétrique de la bulle de cavitation à la surface de l'électrode aboutissant ainsi à la formation de microjets de liquides à des vitesses élevées en direction de la surface, et d'autre part à un flux convectif (*page 20 §5*). Il faut aussi préciser que la nature du solvant joue un rôle primordial dans le transfert de matière [41]. Par le passé, de nombreuses études sur l'influence des ultrasons sur le transfert de matière en milieu aqueux ont été effectuées. Un exemple de ces études est l'effet des ultrasons sur la réduction électrochimique des ions Eu^{3+} en milieu NaClO_4 et cette réduction est améliorée en présence d'ultrasons [42]. La vitesse de réduction des métaux (zinc, cobalt, nickel) est accélérée sous ultrasons. Cette accélération est attribuée à l'augmentation de la densité de courant de diffusion dû à un approvisionnement plus rapide [42]. Plusieurs études ont dégagé cette tendance avec une diminution de la surtension du dégagement d'hydrogène sur des électrodes de différents métaux sous irradiation ultrasonore [43]. Il a aussi été observé que l'intensité du courant limite augmente lorsque l'électrode de travail est de plus en plus proche de la source ultrasonore. Malgré tout, si la

proximité est trop importante, l'électrode de travail peut être endommagée. Coury *et al.* ont mis en évidence l'influence des ultrasons dans des milieux non aqueux [44]. Etant donné que la cinétique du transfert de charge croît en présence d'ultrasons, cette amélioration est attribuée à l'activation continue de l'électrode par l'implosion des bulles de cavitation empêchant ainsi la formation d'une épaisse couche d'oxyde. Les ultrasons ont donc aussi une action d'activation qui contribue à l'amélioration de la réactivité de la surface. L'action des ultrasons sur les dépôts électrochimiques est connue depuis de nombreuses années. L'emploi des ultrasons au cours des dépôts électrolytiques provoque des modifications de structures, principalement sur les grains et leurs tailles. Barnatt a constaté cette modification sur des dépôts de nickel et pense que la modification reflète la compétition de deux processus opposés :

- L'agitation violente des ultrasons réduit la polarisation à l'interface métal/électrolyte et engendre la formation de gros grains ;
- Les vibrations mécaniques à haute fréquence (500 kHz) augmentent la nucléation, ce qui génère un dépôt de plus fine granulométrie.

Le deuxième phénomène prend le dessus sur le premier et permet d'expliquer la diminution de la taille des grains. Nevers *et al.*, ont aussi montré que les ultrasons modifient et nettoient les petits clusters [45]. Une autre étude de l'influence des ultrasons sur l'électrodéposition du cuivre a montré qu'une augmentation du rendement de courant est observée et que la taille des grains est réduite. Cette modification de la texture est causée par la disparition du gradient de concentration dans la couche de diffusion à la surface de l'électrode [46].

L'amélioration de la brillance des revêtements électrolytiques par les ultrasons a été constaté en premier par Walker & Walker [47]. Ils ont montré le lien entre le caractère brillant et les conditions d'agitation. L'action couplée des ondes de choc et des microjets est responsable de la microstructure plus fine et donc de l'amélioration de la brillance.

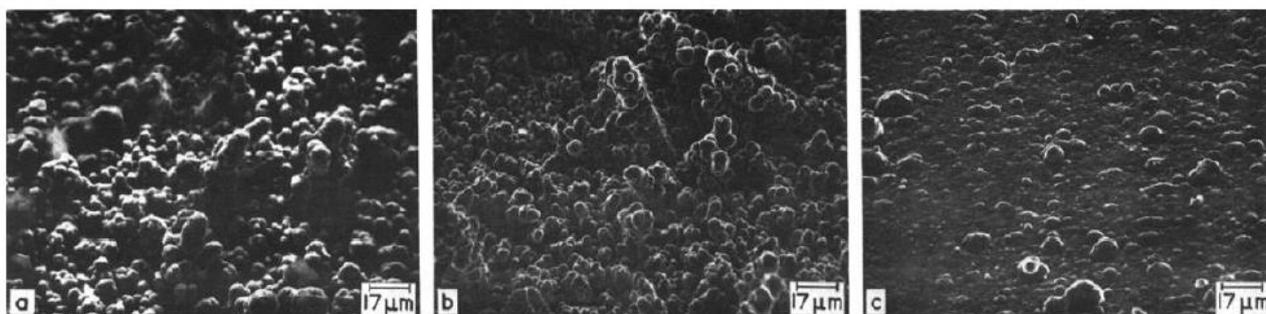


Figure 16 : Microstructures de revêtements de cuivre réalisés dans plusieurs conditions [47] :

- a) sous agitation mécanique b) sans agitation ; c) sous agitation ultrasonore (basse fréquence $f=20$ kHz)

Pour leur part, Mallik et Ray ont remarqué l'effet positif des ultrasons sur des films de cuivre. Les microstructures sont très différentes en absence ou en présence d'ultrasons [48]. Les revêtements sous ultrasons ont une structure composée d'un empilement de grains plus ou moins gros tandis que les dépôts en condition silencieuse possèdent une structure dendritique ramifiée. Le transfert de matière est fortement augmenté sous ultrasons et permet de favoriser le processus de nucléation par rapport à celui de croissance [49].

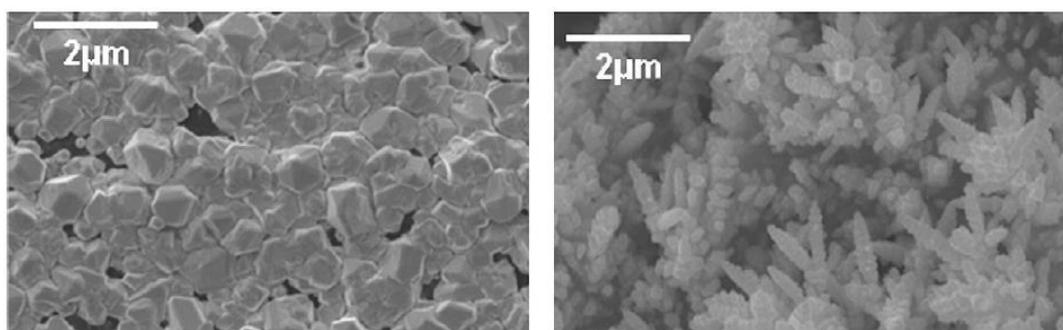


Figure 17 : Microstructures de revêtements de cuivre produit en présence (gauche) et en absence (droite) d'ultrasons (basse fréquence $f=20$ kHz) [48]

Notons que la position de l'échantillon par rapport au champ acoustique influe fortement sur l'aspect des revêtements. En effet, Touyeras *et al.* ont obtenu des revêtements de nickel présentant une alternance de zones brillantes et mates, alors que le substrat était placé perpendiculairement à la surface du transducteur. Cette structure périodique a pour répétition la demi-longueur d'onde des ultrasons générés. La structure des revêtements au niveau des ventres de pression (zones brillantes), siège de la cavitation acoustique, est beaucoup plus lisse que celle obtenue au niveau des nœuds de pression. Une nouvelle fois, l'action de la cavitation à l'interface semble bien lisser et affiner la microstructure des revêtements [50].

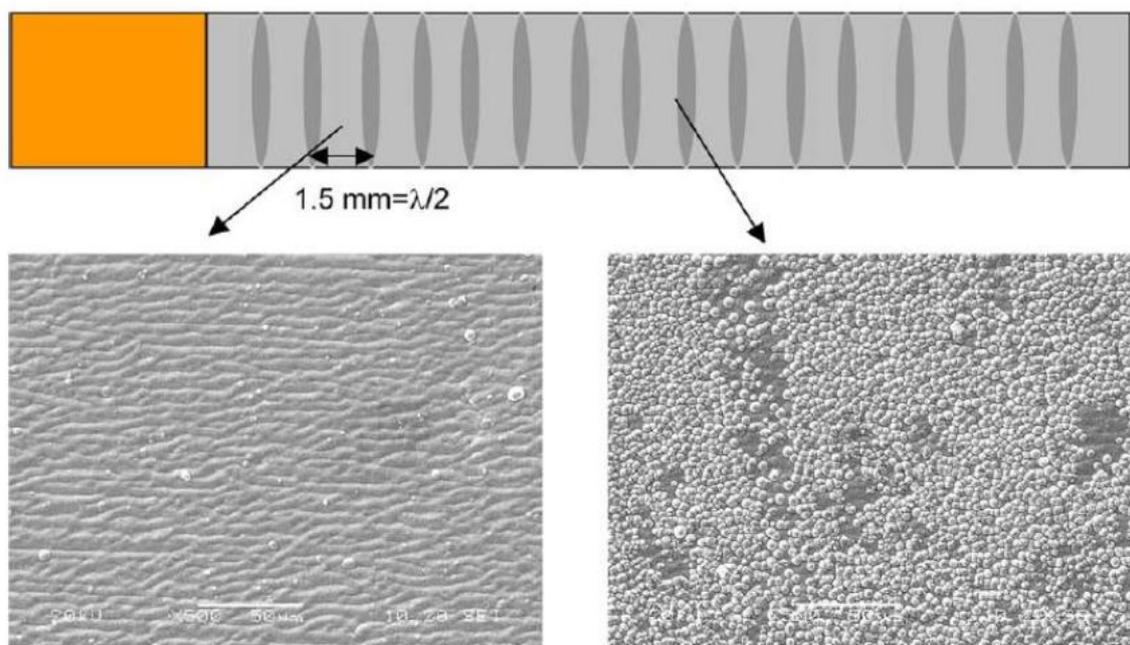


Figure 18 : Aspects et microstructures d'un revêtement de nickel : zone brillante à gauche et zone mate à droite ($f = 500 \text{ kHz}$) [50]

Mahmoud *et al.* ont réalisé l'électrodéposition de cuivre en milieu DES sous irradiation ultrasonore. La principale modification morphologique est la diminution de la taille des grains qui est induite par l'activité ultrasonore à la surface de l'électrode par rapport aux revêtements en conditions silencieuses. Cependant, dans le cas des dépôts réalisés en milieux DES, les ultrasons ne semblent pas significativement affecter la texture du dépôt, probablement parce que leur influence est amoindrie par la viscosité de la solution [51]. Nevers *et al.* ont étudié l'effet des ultrasons sur l'électrodéposition d'alliages [45]. Ces travaux ont permis de mettre en avant le mécanisme d'action apporté par la cavitation acoustique. Pour des conditions d'agitation identiques, les revêtements obtenus sous ultrasons présentent un nombre de germes inférieur à celui obtenu en conditions d'agitation hydrodynamique équivalentes, après que les moins adhérents d'entre eux aient été éliminés. La place laissée libre par ces germes favorise une croissance latérale selon une morphologie plus compacte. De plus, l'étude de l'uniformité des revêtements dans les formes complexes a montré que l'utilisation d'ultrasons basse fréquence (20 kHz) permet une répartition plus homogène dans les zones creuses par action combinée des courants de convection et de la cavitation acoustique, et cela quelle que soit l'orientation du substrat par rapport à la propagation de l'onde [45]. Les ultrasons ont aussi l'avantage de pouvoir modifier les compositions d'alliages en fonction de la puissance acoustique par rapport aux essais en conditions silencieuses.

Les ultrasons agissent sur la corrosion. Une augmentation importante de la cinétique de corrosion a été constatée dans plusieurs études comme observé par Whillock [52]. Il a remarqué que la sonication à 55 kHz permet d'augmenter la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable dans une solution d'acide nitrique. La couche de passivation apparaît après 15 minutes sous ultrasons, soit bien avant que pour les essais en absence d'activité acoustique. Le processus d'oxydation est favorisé grâce aux modifications de deux facteurs. Le premier est l'augmentation du courant de corrosion et le second concerne la diminution du potentiel de corrosion. Les effets des ultrasons basse fréquence à 20 kHz sur la corrosion du cuivre dans de l'eau de mer ont été étudiés par Tomlinson en 1990. Il en est ressorti que la vitesse de corrosion est proportionnelle à la puissance acoustique appliquée au système [40]. La cinétique de corrosion du zinc dans une solution Na_2O_4 augmente d'un facteur 3 et même jusqu'à un facteur 8 lorsque l'électrode est située dans la zone où le transfert de matière est important.

Les effets mécaniques et physiques engendrés par les ultrasons jouent aussi un rôle sur le phénomène de corrosion. A contrario la rupture du film passif formé sur le métal est provoquée par l'implosion asymétrique des bulles de cavitation au voisinage de l'électrode. La rupture du film passif est favorisée par une sonication prolongée. Des microfissures ont été observées sur un alliage cuivre/manganèse/aluminium soumis à des ultrasons de basse fréquence dans de l'eau de mer. Les microfissures couplées aux attaques de joints de grains, augmentent la perte de poids des échantillons. Des grains de la phase manganèse/fer se détachant plus facilement du métal, le phénomène d'érosion est alors favorisé [53]. Lors de l'étude de la cinétique de corrosion du zinc en milieu alcalin, la présence d'impact à la surface de l'électrode est observée. Ces érosions localisées ne sont observables que si la distance entre l'électrode de travail et le transducteur est inférieure à quelques millimètres. Cette petite distance induit une reproductibilité de mesures faibles.

Dans certaines études, les échantillons sont directement déposés sur la sonde émettrice. Cette méthode a été utilisée pour des échantillons d'aluminium d'un millimètre d'épaisseur dans une solution de cyanoacrylate (colle) [54]. Après quelques minutes de sonication, des trous de 0,3 à 0,6 mm à la surface de ces échantillons apparaissent. La corrosion n'est pas uniforme car trois zones sont visibles. Le phénomène de cavitation est grandement responsable du mécanisme d'érosion. Dans plusieurs études, notamment celles de Iwai et Li [55,56], les auteurs ont modifié la tension de surface d'un liquide en ajoutant un agent mouillant afin de constater l'effet de la cavitation. Quand la tension de surface est inférieure à celle de l'eau, la vitesse d'érosion diminue elle aussi. Cette diminution s'explique par la réduction du nombre de nuages de bulles formés, ainsi que par la diminution de leurs tailles.

Plus récemment une étude de Et Taouil *et al.* sur des revêtements organiques et inorganiques sur de l'acier zingué a été réalisée. Les films de polypyrrole déposés fonctionnent comme une barrière physique contre les espèces corrosives. Les polypyrroles électrosynthétisés en condition silencieuse

présentent un bon comportement de protection. Cependant la synthèse sous ultrasons engendre des films plus denses, compacts et homogènes permettant une meilleure protection contre la corrosion [57].

Les dépôts organiques (monocouche auto-assemblée) sont aussi favorisés lors de l'emploi des ultrasons.

Les solvants employés pour le greffage de monocouches auto-assemblées sont soumis aux contraintes industrielles. En effet, il est nécessaire de réaliser un greffage le plus rapide possible et demandant le minimum d'étapes. L'évaporation du solvant prend quelques minutes et permet la création de gros agrégats physisorbés sur la monocouche. Cependant, la formation d'une monocouche hautement organisée et dense nécessite un greffage de plusieurs heures. Afin de réunir les deux contraintes (monocouches denses et greffage accéléré), les ultrasons sont utilisés pendant le greffage afin d'en accélérer la cinétique. Par le passé, peu d'études ont porté sur l'utilisation d'US pendant le greffage des SAMs [58–60]. Deux types d'études différentes sont observés dans la littérature, d'une part l'emploi d'utilisation d'ultrasons basse fréquence et d'autre part des ultrasons haute fréquence.

Au milieu des années 2000, Atobe *et al.* ont montré que le taux et la quantité d'espèces thiols aromatiques (4-pyridinethiol et phénylethiol) adsorbées sur or augmente sous irradiation ultrasonore basse fréquence (20 kHz) [60]. Dai *et al.* montrent qu'il est possible de former sous irradiation ultrasonore basse fréquence (40 kHz), des structures presque sans défaut de dodécane-thiol sur or polycristallin en peu de temps (15 min) [58].

S'il est connu que la cavitation et les activités mécaniques sont beaucoup moins agressives pour les US haute fréquence [61,62], une étude récente a été réalisée sur la formation de SAMs sous ultrasons haute fréquence par Roy *et al.* [63]. La modification de métaux par des SAMs sous irradiation ultrasonore a montré que la propagation d'une onde ultrasonore haute fréquence (575 kHz) dans la solution entraîne un changement dans la cinétique de greffage de ces revêtements. L'étude s'est focalisée sur le système undécane-thiol/or. La comparaison du greffage sous ultrasons avec celui usuellement utilisé, à savoir l'auto-assemblage en condition silencieuse, montre une cinétique de greffage accélérée sous ultrasons. En seulement 3 heures de modification, les revêtements obtenus sont aussi bloquants électrochimiquement, compacts et organisés que ceux formés en condition normale pendant 19 heures.

3) Les ultrasons dans les liquides ioniques

La sonochimie et les liquides ioniques sont des domaines intéressants cherchant à bouleverser la chimie traditionnelle ou à l'améliorer. L'association originale depuis une quinzaine d'années des liquides ioniques et des ultrasons dans diverses applications a engendré des résultats très positifs. Un grand nombre de publications sont disponibles avec des travaux portant sur la combinaison des deux.

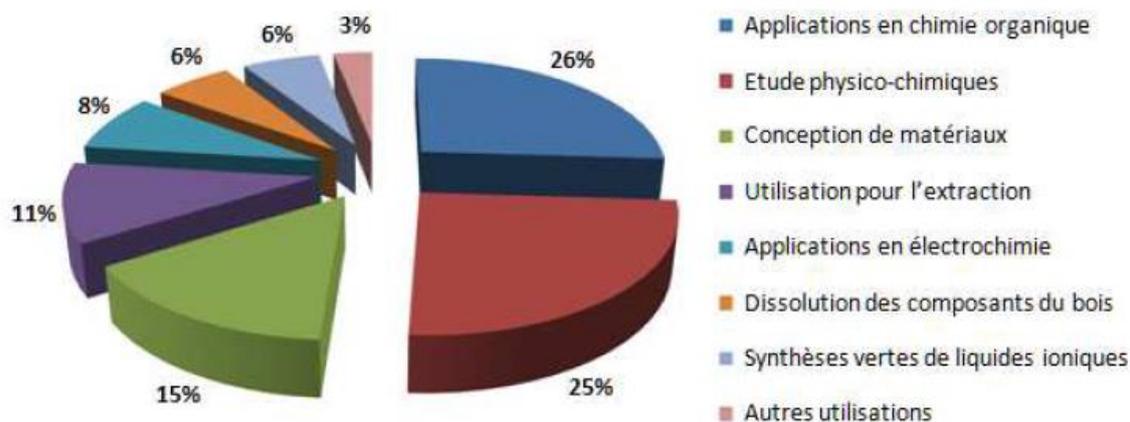


Figure 19 : Publications avec un sujet combinant les ultrasons et les liquides ioniques regroupées par thématiques [64]

Deux grandes catégories de recherches ressortent assez nettement avec presque 25% des études qui portent sur des études physico-chimiques avec des liquides ioniques sous ultrasons et 25% sur des applications en synthèse organique (réactions de Heck et de Suzuki, acétylation, cycloaddition...).

Pour les études physico-chimiques, étant donné la grande différence de comportement entre les solvants organiques classiques et toutes les associations possibles entre les anions et les cations, un grand nombre de travaux concerne les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques purs ou en mélange avec des solvants organiques, et la vitesse de propagation du son dans ce type de solvant est très souvent étudiée.

Au milieu des années 2000, Bravo *et al.* ont étudié les réactions de cycloaddition dans les LI tels que le (Bmim)(Tf₂N) et sous ultrasons basse fréquence de 40 kHz. Le double emploi liquide ionique/US se traduit par une augmentation des rendements et une diminution des temps de réaction. Si la légère augmentation de température sous ultrasons influence très peu le rendement de la réaction, les ultrasons jouent un rôle essentiel dans l'amélioration du transfert de matière et sur le micromélange [65]. Une autre étude de Gholap *et al.* sur la synthèse de 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones sous ultrasons dans

différents liquides ioniques à cation imidazolium en tant que solvants de réaction a été réalisée [66]. Les auteurs ont constaté que les ultrasons diminuent grandement les temps de réaction de presque 8h en moyenne. Comme avec les études décrites précédemment, dans la littérature les travaux montrent généralement un effet intéressant de la combinaison ultrasons/liquide ionique. Souvent, cette association permet d'améliorer les cinétiques, les rendements et de changer la sélectivité des réactions chimiques. Lors des synthèses, la contribution des ultrasons est souvent d'ordre physique.

La troisième catégorie avec 15% des travaux présente la préparation de matériaux et de nanoparticules, nanotubes par exemple. Enfin dans la littérature, le dernier tiers des applications aborde des sujets divers comme l'extraction, l'électrochimie (électrodéposition et batteries) entre autres.

Pour la conception de matériaux, des auteurs ont développé de nouvelles méthodes de synthèse de nanoparticules et des nanotubes, par exemple. La synthèse de nanoparticules d'or sous ultrasons a été réalisée dans des liquides ioniques fonctionnalisés spécifiquement [67]. Cette méthode permet de réduire les agents toxiques ajoutés grâce à H_2O_2 à la place de $NaBH_4$, de simplifier le procédé de purification, d'accélérer la formation et la dispersion des nanoparticules dans le milieu. La synthèse plus verte de nanostructures d'oxyde de zinc, est facilement contrôlée dans des liquides ioniques hydrophobes sous ultrasons [68].

Pour l'extraction, un exemple de la double association ultrasons et liquides ioniques permet d'extraire la pipérine, un alcaloïde aux propriétés pharmacologiques, quatre fois plus rapidement qu'en condition silencieuse et en augmentant les rendements [69].

Depuis plusieurs années, un nombre important d'équipes de recherche travaille sur l'électrodéposition de métaux en milieu liquide ionique sous ultrasons et notamment dans l'équipe SRS (voir 2- Sonoélectrochimie en milieux RTIL's). Dans notre cas, l'apport des liquides ioniques est doublement intéressant puisqu'il permet de limiter la contribution de l'activité cavitationnelle et de comprendre quel phénomène est le plus important en termes d'agitation entre les courants acoustiques et les microjets.

Chapitre 2 : Les liquides ioniques à température ambiante

A) Définition et synthèse

1) Définition et historique

Les liquides ioniques à température ambiante, souvent nommés RTIL's pour Room Temperature Ionic Liquids, sont des sels fondus se différenciant des autres sels fondus en présentant la particularité d'être liquide pour des températures comprises entre -100°C et $+100^{\circ}\text{C}$ [70] (la valeur référence est choisie par rapport à la température d'ébullition de l'eau). A noter qu'à température ambiante un bon nombre d'entre eux sont liquides. Leur composition est basée sur la complexation d'un cation souvent organique et généralement volumineux et dissymétrique par un anion organique ou inorganique. Les possibilités de combinaisons cations/anions sont très nombreuses ($>10^6$) et en évolution constante [71]. Les cations les plus fréquents font souvent partie de la famille des ammonium, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, sulphonium et phosphonium (Figure 20). Les études portent souvent sur les sels d'imidazolium substitués sur les atomes d'azote et les atomes de carbone. Les chaînes alkyles sont généralement en position R_1 , R_2 et R_3 et peuvent être remplacées par des groupes fonctionnels particuliers. Les cations évoqués portent des groupements amines [72], acides carboxyliques ou esters [73], alcools ou éthers [74,75], vinyl et alkyl [76,77], thiols [78], alcynes [79] ou encore nitriles [80].

Les anions sont des anions organiques ou inorganiques plus ou moins volumineux (Tableau 4). Les anions hexafluorophosphate (PF_6^-) et tétrafluoroborate (BF_4^-) sont très présents dans la composition des sels liquides notamment pour conférer une solubilité aux espèces ioniques. Pour les anions organiques tels que les anions fluorés (CF_3CO_2^-), ils sont très avantageux en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. D'autres anions aux propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux [81,82] pour des applications spécifiques permettant la miscibilité d'acide aminés par exemple, ou des anions fonctionnalisés par des nitriles [83], des hydroxyborates [84] ou des bases de Lewis [85]. Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés [86,87].

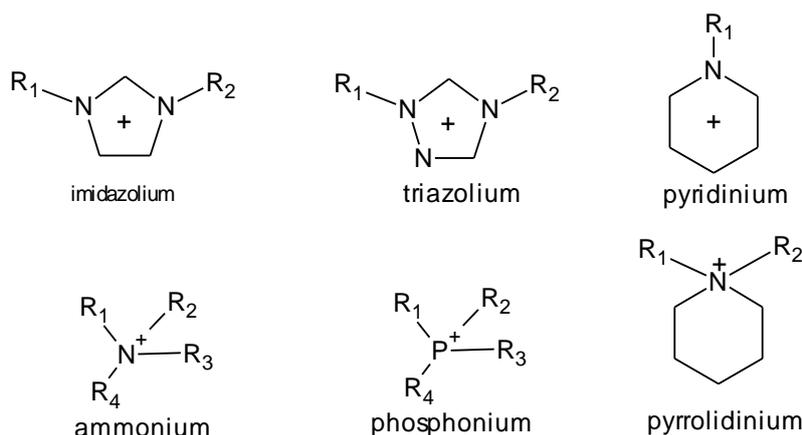


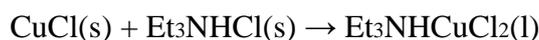
Figure 20 : Exemples des principaux cations composant les liquides ioniques

Anions inorganiques	Anions organiques
<p>F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ NO₃⁻, ClO₄⁻ BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻ CuCl₂⁻, AuCl₄⁻, ZnCl₃⁻, SnCl₃⁻, Al_xCl_(3x+1)⁻</p>	<p>CH₃CO₂⁻, CH₃SO₄⁻, C₆H₅SO₃⁻ C(CF₃SO₂)₃⁻, CF₃SO₃⁻ (=TfO) N(SO₂CF₃)₂⁻ (=Tf₂N), BR₄⁻</p>

Tableau 4 : Exemples des principaux anions composant les liquides ioniques

2) Synthèse et purification

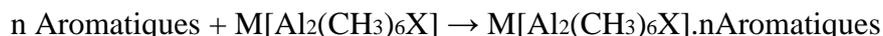
Malgré l'idée générale qui laisse à croire que les liquides ioniques sont récents, la première synthèse de liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium a été réalisée en 1914 pour la recherche de nouveaux explosifs par Walden *et al.* [88]. Le nitrate d'éthylammonium possède un point de fusion proche de 12°C. Cette période correspond au début de l'ère des liquides ioniques tels qu'ils sont connus actuellement, mais à l'époque, l'intérêt scientifique pour cette découverte de nouveau solvant était faible. Il faudra attendre une quarantaine d'années et les recherches du Professeur John Yoke portant sur le mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium selon la réaction suivante :



Les liquides ioniques développés à cette époque ne trouveront pas d'applications particulières. Dans les années 70 l'équipe du Professeur Jerry Atwood a synthétisé des composés appelés clathrates,

Chapitre 2 : Les liquides ioniques à température ambiante

liquides, brevetés pour la liquéfaction du charbon par exemple. Ces clathrates associent différents sels avec un alkyl aluminium :



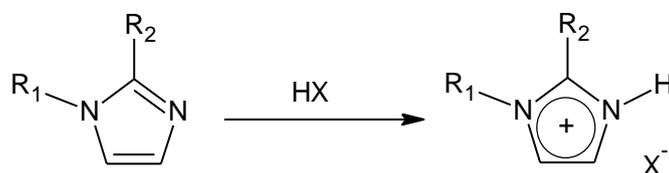
Dans une période similaire, le projet de l'US Air force fut lancé pour améliorer les caractéristiques des batteries thermiques à base d'électrolytes de chlorures fondus (mélanges eutectiques KClLiCl, température de fusion 355 °C). Les recherches se sont dirigées vers les chloroaluminates [89] présentant des températures de fusion faibles 107 °C pour AlCl₃ – NaCl par exemple (ces systèmes sont aussi intéressants étant donné la présence d'ions AlCl₄⁻ et Cl⁻ ...). La fenêtre électrochimique des électrolytes composés de AlCl₃ et d'halogénures d'1-éthylpyridinium étant trop étroite, les dépôts d'aluminium n'aboutiront pas à des applications concrètes. De nouveaux sels avec des cations organiques plus stables électrochimiquement, tel le mélange du chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, furent synthétisés. Malheureusement, ces liquides ioniques constitués d'anions chloroaluminates et de cations pyridinium ou imidazolium sont sensibles à l'eau (hydrolysables) et peuvent former des gaz corrosifs (HCl). Ces liquides ioniques sont difficiles à manipuler d'où des efforts de recherche pour obtenir de nouveaux liquides ioniques dit de seconde génération facile à synthétiser sans précaution particulière et surtout plus stables (résistant mieux à l'hydrolyse). Ces recherches furent concrétisées en 1992 par Wilkes [90] avec la synthèse de différents liquides ioniques combinant le cation dialkylimidazolium (Emim) associés à des anions tétrafluoroborate (BF₄⁻), hexafluorophosphates (PF₆⁻), acétates (CH₃COO⁻), nitrates (NO₃⁻) et hydrogénosulfates (HSO₄⁻). Par la suite, d'autres anions plus hydrophobes que les précédents ont composé de nouveaux liquides ioniques tels que les anions trifluorométhanesulfonates (TfO⁻), bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (Tf₂N⁻) et tris(trifluorométhanesulfonyl)méthide (Tf₃C⁻).

À la suite de ces travaux, l'intérêt porté aux liquides ioniques a fortement évolué tant au niveau fondamental qu'au niveau industriel. Très rapidement, de nombreuses synthèses des dérivés des cations dialkylimidazolium ont été réalisées. Les variations sur la forme et la nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature du contre-ion permettent la création d'un très grand nombre de liquides ioniques issus de la famille des dialkylimidazolium, pour lesquels les propriétés physico-chimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau, etc.) peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés. L'intérêt de ces nouveaux liquides ioniques qui ne se contentent pas de jouer le seul rôle de solvant allait bien au-delà de la fabrication de batteries thermiques. Cela explique leurs présences dans tous les domaines de la chimie tels que la synthèse organique et inorganique, la catalyse, la chimie analytique, les méthodes de séparation liquide-liquide, l'électrometallurgie, les procédés métallurgiques et les matériaux [70,86].

Chapitre 2 : Les liquides ioniques à température ambiante

Dans la littérature, les associations cations-anions sont tellement nombreuses que nous avons restreint cette partie bibliographique à la préparation de dérivés d'imidazolium qui sont actuellement les plus utilisés. Généralement la synthèse des liquides ioniques aprotiques est divisée en deux étapes, la première étape permet de synthétiser le cation par une étape de quaternisation. Tandis que la seconde étape à travers une réaction d'échange des anions permet l'obtention du liquide ionique désiré.

La préparation du cation peut être effectuée de deux manières différentes : soit par protonation en milieu acide, soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane. Les sels d'imidazolium souhaités sont directement obtenus lors de la protonation par un acide mais cette technique ne permet pas d'obtenir un cation imidazolium alkylé en position 3.

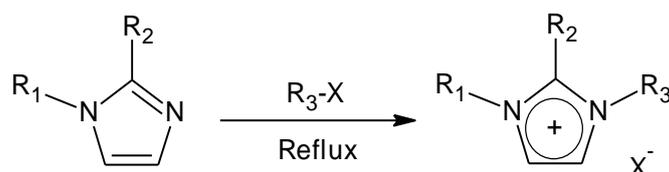


R₁ et R₂ = alkyl, H

X = Cl, NO₃, BF₄, PF₆

La quaternisation par halogénure d'alcane par l'intermédiaire de la substitution nucléophile d'halogénure d'alcane par les imidazolium permet d'obtenir des sels avec des rendements élevés [70,91]. Ce type de synthèse a l'avantage d'être réalisable à des températures raisonnables avec des réactifs peu onéreux. La durée de réaction et la température varient en fonction du type d'halogénoalcane ainsi que de la longueur de la chaîne alkyle. Plus la longueur de la chaîne est grande et plus la réactivité des halogénoalcane diminue. De plus, les réactions sont facilitées dans le sens habituel des substitutions nucléophiles :

chloroalcane < bromoalcane < iodoalcane



R₁, R₂ et R₃ = alkyl

X = Cl, Br, I, TfO, TsO

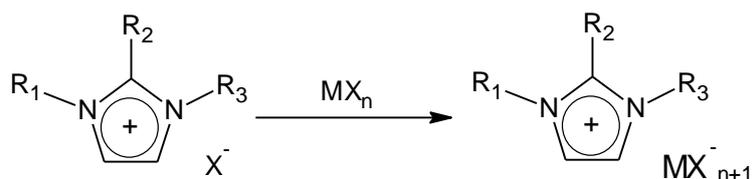
A noter que le reflux n'est pas toujours nécessaire

Chapitre 2 : Les liquides ioniques à température ambiante

Ce protocole ne permet pas d'obtenir des sels de fluorure. L'utilisation de solvants n'est pas inéluctable lorsque les réactifs sont liquides et miscibles, mais dans tous les cas elle doit être réalisée sous atmosphère inerte à cause du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits. Toutefois pour assurer une bonne homogénéité de la réaction et un meilleur transfert de chaleur dans la solution il est préférable d'utiliser des solvants [70]. Les solvants sont nombreux et divisibles en deux catégories : ceux qui sont miscibles tels que le dichlorométhane, l'acétonitrile et ceux qui sont immiscibles comme l'éthyle acétate et le toluène par exemple. Pour extraire les produits d'une solution homogène, une précipitation peut être réalisée dans un cosolvant (immiscible) ou alors le solvant est retiré et les réactifs qui n'ont pas réagi sont séparés par décantation puisque les sels d'imidazolium sont généralement plus denses que les solvants organiques. Par précaution, un traitement sous vide avant usage pour éviter toute trace d'eau ou de produit volatil est réalisé. La réaction de quaternisation peut être aussi utilisée pour mettre en œuvre des anions comme le triflate [90,92]. Cette méthode est appréciable puisqu'elle se déroule en une seule étape avec la suppression de la présence d'impureté d'ions halogénures. Cette étape se déroule obligatoirement sous atmosphère inerte à cause du comportement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits.

La réaction d'échange d'anions peut se décomposer en deux groupes : dans la première catégorie, la formation du sel d'imidazolium est traitée par un acide de Lewis sous atmosphère inerte tandis que dans le second cas, les liquides ioniques sont synthétisés par un sel métallique, un sel d'ammonium ou un métal alcalin dont une grande partie est stable à l'humidité et à l'air.

Le traitement des sels halogénures avec des acides de Lewis MX_n principalement le $AlCl_3$ a été une méthode novatrice dans ce domaine de la chimie. Le principe permet de former un contre-ion métallique. A noter que les liquides de type chloroaluminates sont les plus présents mais d'autres ont été synthétisés tels que $CuCl$, $SnCl_2$, $FeCl_3$ ou $ZnCl_2$ [93,94]. De plus, cette réaction exothermique doit être réalisée en conditions anhydres.



R_1, R_2 et R_3 = alkyl

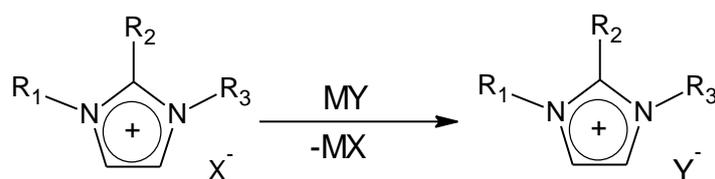
$X = Cl, Br, I$

$M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn$

Chapitre 2 : Les liquides ioniques à température ambiante

Il est possible d'échanger l'anion avec un autre sel inorganique. En effet, les limites du traitement par un acide de Lewis ont conduit à substituer les anions haloaluminates par des anions moins réactifs. Cette réaction est connue sous le nom de métathèse anionique et conduit aux liquides ioniques avec des rendements importants et une très bonne pureté. Néanmoins, ce procédé est lié à l'échange incomplet des halogénures et une pollution des produits finaux est possible. Pour extraire les composés halogénés, un nettoyage dans l'eau est renouvelé plusieurs fois. Un des atouts des sels d'argent est leur faible solubilité (AgI par exemple) dans le solvant, permettant une séparation par une filtration. La limite de l'efficacité de cette méthode est le coût élevé des sels d'argent. Il est plus simple d'obtenir des composés insolubles tels que le (Emim) (PF₆).

En effet, dans le cas du mélange (Emim) (Cl) avec HPF₆ en solution aqueuse, le sous-produit acide (HCl) est extrait facilement par un rinçage à l'eau. Il est plus difficile de purifier les liquides ioniques hydrophiles.



R₁, R₂ et R₃ = alkyl

X = Cl, Br, I

MY = LiTf₂N, NaTfO, NaBF₄, NaPF₆

Au niveau de la purification, les étapes réactionnelles peuvent engendrer plusieurs types d'impuretés : les réactifs organiques de départ (alkylimidazoles), l'eau et les ions halogénures. La pureté des liquides ioniques est un paramètre important pour bon nombre d'applications. En outre, la présence d'impuretés occasionne des modifications néfastes sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. En théorie, les impuretés volatiles sont facilement éliminables du liquide ionique très peu volatil par évaporation. Les paramètres pour l'élimination des espèces volatiles sont leur quantité, leurs points d'ébullition, la viscosité du liquide ionique. Les alkylimidazoles sont notamment difficiles à chasser même sous des conditions sévères avec une faible pression et à haute température par distillation [95]. Les liquides ioniques ont pour habitude de s'adsorber et rendre la purification par chromatographie complexe [96]. La mesure de la quantité d'eau présente est possible par spectroscopie UV ou infra-rouge et par dosage Karl-Fischer [97]. Pour observer les traces d'halogénure présentes, un test au nitrate d'argent est habituellement réalisé. Ces impuretés sont aussi détectables par électrophorèse

capillaire ou par chromatographie ionique. Le réactif de départ peut-être dosé par un dosage colorimétrique au chlorure de cuivre(II) [98].

B) Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques à température ambiante

Les liquides ioniques, une classe de solvants intéressante pour diverses applications, offrent des propriétés physico-chimiques particulières. Par ailleurs, la modification de la nature de l'anion ou du cation permet d'ajuster les caractéristiques physico-chimiques en fonction des propriétés attendues. Le grand nombre de combinaison permet au liquide ionique de participer activement à la réaction comme réactif ou catalyseur. De plus, les liquides ioniques peuvent dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques.

A noter, une propriété remarquable pour certains liquides ioniques est d'être complètement non-volatils jusqu'à leurs températures de décomposition (proche de 400°C) [95], réduisant ainsi de façon importante les risques de décharge de vapeurs accidentelles dans l'atmosphère. Il est préférable de rappeler que la présence d'impuretés influence grandement les propriétés des liquides ioniques. On peut citer d'autres propriétés telles que la bonne stabilité thermique, une bonne conductivité électrique et une plage électrochimique étendue (jusqu'à 6 V), rendant des réactions possibles qui étaient limitées par un mur du solvant plus réduit avec les solvants conventionnels [99,100]. Des recherches sont effectuées dans le domaine de la réduction électrochimique des métaux, des semi-conducteurs et des alliages (ex : Al, Mg...) .

1) Point de fusion, stabilité thermique et domaine liquide

Un sel fondu est considéré comme un liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Le point de fusion des liquides ioniques résulte de la nature du cation mais essentiellement de la nature de l'anion [101] et de son volume (taille).

Effectivement, moins l'anion est volumineux et plus le point de fusion est haut. Plus les cations sont grands ou porteurs de substituants dissymétriques et plus ils engendrent des points de fusion bas. Le point de fusion est également dépendant des liaisons hydrogène et des interactions de Van der Waals. Les liquides ioniques ont la particularité de posséder des températures de fusion basses et aussi des températures de décomposition assez élevées, ce qui leur permet d'être à l'état liquide sur une large plage de température (200-300°C) et d'avoir une grande stabilité thermique [70]. Cette stabilité est plus étendue pour les cations imidazolium que pour les cations ammonium.

Chapitre 2 : Les liquides ioniques à température ambiante

Des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont montré que les liquides ioniques présentent la propriété d'être surfondus. Ainsi, il est possible d'observer une température de fusion et/ou une température de transition vitreuse. Les longueurs de chaînes alkyles du cation jouent un rôle sur le comportement du liquide ionique. Ordinairement, les liquides ioniques avec des longues chaînes alkyles fonctionnent comme des composés amphiphiles et la formation de mésophases se produit. Les liquides ioniques avec des chaînes moyennes sont caractérisés par un grand domaine liquide et ont tendance à se solidifier à l'état vitreux. Enfin, ceux qui sont composés de chaînes courtes sont des solides cristallins avec des interactions fortes à l'état solide.

Sels				
Cation	Anion	Tf / °C	Tg / °C	Td / °C
EMIM	Cl	89		285
	Br	79		
	I	79		303
	BF ₄	11/15	-86	420
	PF ₆	62/58		
	NO ₃	38		
	CH ₃ COO	45		
	CF ₃ COO	-14		150
	CH ₃ SO ₃	39		
	CF ₃ SO ₃	-9		440
	((CF ₃ SO ₂) ₂ N)	-15	-98	455
	((C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N)	-1		423
	((CN ₂)N)	-21	-104	
	((CF ₃ SO ₂) ₃ C)	39		450
	((CN ₃)C)	-11	-95	
BMIM	Cl	65		250
	Br		-50	273
	I			265
	BF ₄	-81	-97	403
	PF ₆	10	-80	349
	NO ₃			
	CH ₃ COO			220
	CF ₃ COO		-78	176
	CH ₃ SO ₃			
	CF ₃ SO ₃	16		409
	((CF ₃ SO ₂) ₂ N)	-4	-87	439
	((C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N)			402
	((CN ₂)N)	-6	-90	300
	((CF ₃ SO ₂) ₃ C)		-65	413
	((CN ₃)C)			

Tf : température de fusion, Tg : température de transition vitreuse, Td : température de décomposition

Tableau 5 : Propriétés thermiques des liquides ioniques de la famille des dialkyl-imidazolium [102]

2) Hygroscopicité

Les liquides ioniques de seconde génération sont stables à l'eau en résistant mieux à l'hydrolyse que la première génération (anion chloroaluminate). Néanmoins, la présence de traces d'eau peut altérer les caractéristiques spécifiques à cette classe de solvant. Il est important de connaître la concentration de l'eau pour comprendre les grandes variations des propriétés physico-chimiques entre les liquides ioniques de même famille. Pour cela, une analyse doit être réalisée en amont de chaque essai. Généralement, la présence d'eau engendre une réduction de la fenêtre électrochimique, une augmentation de la conductivité, une faible diminution de la densité, et une grande baisse de la viscosité [103].

Il est clairement établi que l'eau est un polluant à maîtriser qui doit sa présence à plusieurs causes, telle qu'une purification insuffisante après synthèse ou une solubilisation de l'humidité de l'air ambiant en raison du caractère hygroscopique. L'eau absorbée réagit plus favorablement avec l'anion pour former des liaisons hydrogène [104]. Le cation influe moins que l'anion mais joue, lui aussi, un rôle sur la solubilité de l'eau. En effet, plus les liaisons hydrogène entre l'eau et le cation s'intensifient et plus la solubilité est importante. Il a été démontré que plus le cation est volumineux (encombrement stérique...), moins l'intensité des liaisons hydrogène est forte, permettant ainsi une diminution de la solubilité de l'eau dans les liquides ioniques. De plus, pour des anions identiques, l'eau est plus soluble dans les secondes générations selon cet ordre (dû à la polarité du cation) :



3) Densité et viscosité

Un grand nombre de liquides ioniques (sauf les tétraalkylborates) sont plus denses que l'eau avec des masses volumiques comprises entre 1 et 1,6 g.cm⁻³. Pour la famille des liquides ioniques alkylimidazolium, les densités augmentent avec la diminution du nombre de carbone dans la chaîne alkyle [99]. De plus une augmentation de la densité entre du (Omim)(Tf₂N) $d = 1,31$ au (Emim)(Tf₂N) $d = 1,52$ est constatée.

Pour une même famille de cation, la densité augmente lorsque la masse molaire de l'anion augmente :



A température ambiante, les viscosités des liquides ioniques sont comprises entre 10 cP (1 cP = 1 mPa.s) et 1000 cP pour les plus hautes. La viscosité des liquides ioniques est influencée par leur

Chapitre 2 : Les liquides ioniques à température ambiante

disposition à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de Van der Waals. Lorsque la longueur de la chaîne alkyle croît, il en résulte une augmentation de la viscosité avec des forces de Van der Waals plus fortes [105]. Pour un cation identique, la viscosité diffère en fonction de l'anion dans le sens :



Il est constaté une diminution de la viscosité des liquides ioniques constitués de l'anion Tf_2N grâce à la délocalisation de la charge et la baisse des liaisons hydrogène avec le cation qui en résulte. Des liquides ioniques composés d'anions dicyanamide DCA et des cations tels le (Emim) synthétisés par MacFarlane possèdent une faible viscosité (21 Cp). Il est important de rappeler que dans la littérature des divergences sont constatées sur les valeurs de viscosités. En effet, des variations de teneur en eau ou diverses impuretés peuvent expliquer ces différences ainsi que la méthode de synthèse de l'électrolyte et celles de mesure des propriétés. La nature et la structure des ions dictent leurs interactions mutuelles et peuvent aussi expliquer les désaccords entre les études réalisées. Il est bien difficile de prédire la valeur de viscosité d'un liquide ionique avec précision comme le prouvent les recherches de Seddon sur les alkyl-imidazolium. Toutes ces remarques permettent seulement la comparaison des résultats issus d'une seule et même étude. D'un point de vue électrochimique, la viscosité est un paramètre très important puisque des viscosités élevées freinent le transfert de matière. Effectivement, la loi de Stokes-Einstein permet de décrire le coefficient de diffusion d'une espèce en fonction de la viscosité dynamique du solvant, tel que :

Équation 44

$$D = \frac{k_b T}{6\pi r \eta_d}$$

k_b : Constante de Boltzmann, T : Température, r : Rayon, η_d : Viscosité dynamique

		η / cP			η / cP
OMIM	BF ₄	439	EMIM	BF ₄	43
	PF ₆	682		PF ₆	15 (80°C)
	((CF ₃ SO ₂) ₂ N)	93		((CF ₃ SO ₂) ₂ N)	28
	((C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N)	492		((C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N)	61
HMIM	BF ₄	314 (20°)	CF ₃ CO ₂	35	45 (30°)
	PF ₆	585	CF ₃ SO ₃		
	((CF ₃ SO ₂) ₂ N)	68	Eau	0,89	
BMIM	BF ₄	219	Méthanol	0,54	
	PF ₆	450	Acide acétique	1,13	
	((CF ₃ SO ₂) ₂ N)	69	Acétone	0,30	
	((C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N)	77	Acétonitrile	0,34	
	CF ₃ CO ₂	70	Ethylène glycol	16,1	
	CF ₃ SO ₃	93	Propylène glycol	40,4	
				Glycérol	

OMIM : 1-octyl-3-methylimidazolium cation HMIM : 1-hexyl-3-methylimidazolium cation

Tableau 6 : Viscosités à température ambiante de différents liquides ioniques et moléculaires [102]

4) Toxicité, dangerosité et biodégradabilité

Bien que peu connue, la toxicité des liquides ioniques a été traitée dans plusieurs études [106]. La présence d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et favorise leur biodégradabilité. De plus, les anions Tf₂N impactent négativement l'environnement mais avec un effet moins important que les cations pour la toxicité. Un point positif est à préciser puisque les liquides ioniques sont considérés comme ininflammables [107]. Les fournisseurs précisent que les liquides ioniques peuvent causer certains effets sur la santé, par exemple :

- irritation cutanée,
- irritation des yeux,
- sensibilisation cutanée.

Les produits dangereux avec le pictogramme (point d'exclamation) peuvent être utilisés en toute sécurité en adoptant des pratiques appropriées d'entreposage et de manipulation.

5) Règle de Walden et conductivité ionique

Afin d'évaluer l'ionicté (le pourcentage d'ionicté est défini comme le rapport entre le moment dipolaire réel de la liaison et le moment dipolaire théorique) des liquides ioniques, une méthode basée sur la règle de Walden peut être employée. La règle de Walden ($\Lambda\eta = \text{constante}$) relie la mobilité ionique (conductivité équivalente $\Lambda = F\sum\mu_i z_i$) à la fluidité du milieu ($\varphi = \eta^{-1}$) où les ions sont en mouvement [108]. Cette règle permet d'établir le rapport entre la conductivité et la faible pression de

vapeur. Il est constaté que les liquides ioniques ayant leurs points de Walden sur la ligne idéale ont les plus faibles pressions de vapeur. Les liquides ioniques « pauvres » avec des faibles conductivités et des pressions élevées se retrouvent sur la moitié droite inférieure du diagramme. Les liquides ioniques se retrouvent dans trois catégories possibles : idéal (sur la droite), super-ionique (zone gauche supérieure) et sub-ionique ou pauvre (zone droite inférieure). Cependant à température et pression ambiante, la classe des sub-ioniques contient de bons conducteurs grâce à leur viscosité plus faible. Les liquides ioniques utilisés lors de notre étude font partie de la catégorie des liquides ioniques idéaux [109].

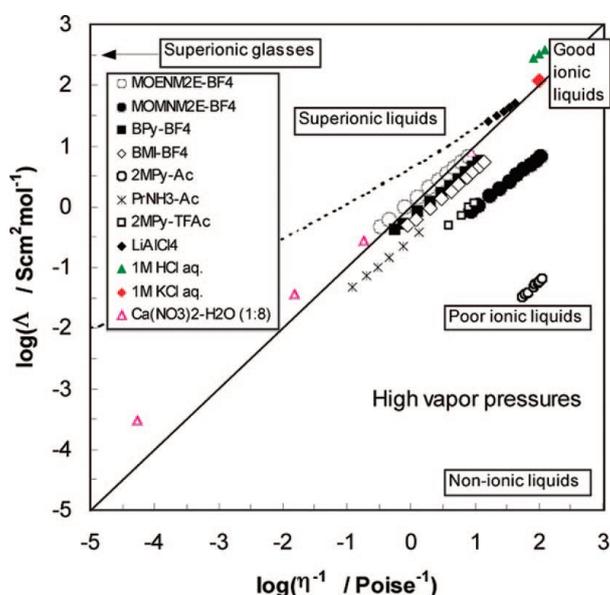


Figure 21 : Diagramme de Walden de quelques liquides [110]

La forte concentration en ions des liquides ioniques a pour conséquence une haute conductivité. Néanmoins, les électrolytes aqueux concentrés sont plus conducteurs que les liquides ioniques. La conductivité d'une espèce dépend non seulement du nombre de porteurs de charges (ions disponibles) mais aussi de leurs mobilités [99]. La viscosité élevée des liquides ioniques influe sur la conductivité (de manière proportionnelle), ainsi les ions volumineux sont moins mobiles, ce qui engendre une baisse des conductivités. A contrario, l'augmentation de la température induit une conductivité plus grande (baisse de la viscosité). Par exemple, deux électrolytes avec des viscosités et des densités similaires tels que le (Emim)(TFO) et le (Bmim)(Tf₂N) possèdent des conductivités différentes du simple au double, ce qui montre que d'autres facteurs entrent en jeu, tels que la formation des paires d'ions et/ou l'agrégation des ions [111,112], la délocalisation de charges. Des tendances claires sont difficiles à dégager puisque plusieurs critères dépendent de la nature et de la forme du cation et de l'anion. Des

études [113] ont prouvé que pour un anion similaire (Tf_2N) et différents cations, la conductivité diminue telle que :



Ces diminutions s'expliquent par la baisse de la planéité du cœur cationique. La structure plane des cations de la famille imidazolium permet une meilleure conductivité (mobilité plus grande) que la structure tétraédrique des cations ammonium. Des recherches se sont attachées à la longueur de la chaîne carbonée [111]. Par exemple, lorsque la chaîne alkyle des dialkylimidazolium augmente, la conductivité diminue logiquement (la viscosité augmente quant à elle).

Pour détecter l'existence de différentes formes d'association des cations avec les anions et aussi mettre en avant la présence des mobilités ioniques élevées, la représentation de Walden est très intéressante [108]. Dès 1933, Bernal et Fowler ont décrit les mécanismes permettant de comprendre l'excès de mobilité de la part du proton [114]. Parfois, un excès de conductivité causé par des espèces plus volumineuses que les protons glissant dans la structure à travers les canaux est observé. Dans ces cas-là, la mobilité est régie par la règle de Walden partielle : $\Lambda\eta^\alpha = \text{constante}$ avec $\alpha < 1$. Les associations au sein des liquides ioniques sont assimilées à des solutions aqueuses diluées dans lesquelles on estime qu'une dissociation complète des ions en mouvement se produit. Les états physiques des solutions aqueuses diluées sont bien différents de ceux des liquides ioniques, les lois développées pour leurs descriptions sont pourtant valables pour décrire les propriétés des liquides ioniques. Les équations classiques sont :

- 1) L'équation de Nernst-Einstein entre la diffusion D_i des espèces ioniques i , et les conductivités ioniques équivalentes λ_i :

$$\lambda_i = \frac{RTz_iD_i}{F^2}$$

R : constante de gaz, T : Température, D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i ,
 z_i : Charge de l'espèce, F : Constante de Faraday

- 2) L'équation de Stokes-Einstein entre la diffusion D_i , d'une espèce ionique i de charge z_i et de rayon r_i , et la viscosité du milieu η_d dans lequel la diffusion a lieu :

$$D_i = \frac{k_b T}{6\pi r_i \eta_d}$$

- 3) Enfin la règle de Walden entre la conductivité équivalente et la viscosité ou $\Lambda = \sum \lambda_i$ et $\Lambda \eta = \text{constante}$

De plus, la règle de Walden et la relation de Stokes-Einstein sont interprétées de la même façon. Pour l'ensemble des cas, au sein des liquides, la force freinant le mouvement des ions est une force visqueuse causée par le solvant. Pour les liquides non-visqueux, l'équation de Stokes-Einstein s'applique pour la majorité des cas, tandis que la règle de Walden correspond aux liquides ioniques.

Il est évident que la notion d'ionicté permet d'expliquer les différences de conductivité pour des électrolytes aux viscosités similaires tels que (Emim)(Tf₂N) et (Emim)(BF₄). En effet, la plus forte conductivité est observée pour le (Emim)(BF₄) (ionicté 0,6), contrairement à (Emim)(Tf₂N) (ionicté 0.3) où l'association cation/anion est moins importante [115].

		$\sigma / \text{mS.cm}^{-1}$			$\sigma / \text{mS.cm}^{-1}$
BMIM	BF ₄	4.5	OMIM	((CF ₃ SO ₂) ₂ N)	1.6
	PF ₆	1.9	HMIM	((CF ₃ SO ₂) ₂ N)	2.7
	CF ₃ CO ₂	3.8	MMIM	((CF ₃ SO ₂) ₂ N)	11
	CF ₃ SO ₃	3.6	EMIM	BF ₄	13.9 (25°C)
	((CF ₃ SO ₂) ₂ N)	4.6		PF ₆	5.2 (25°C)
	((C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N)	1.9		((CF ₃ SO ₂) ₂ N)	8.6 (25°C)
				CF ₃ SO ₃	8.8 (25°C)

Tableau 7 : Conductivité de plusieurs liquides ioniques à 30°C

- 6) Solubilité des gaz dans les liquides ioniques

Depuis les années 2000, la solubilité des gaz au sein des liquides ioniques est une propriété de plus en plus recherchée. De nombreux travaux ont reporté que les liquides ioniques peuvent se montrer très sélectifs vis-à-vis de certains gaz. Plusieurs liquides ioniques absorbent fortement le dioxyde de carbone CO₂ sans posséder cette affinité avec des gaz tels que le méthane CH₄ et le diazote N₂

[116,117]. A noter que l'affinité du CO_2 par les liquides ioniques n'est pas qu'un phénomène physique mais les interactions sont souvent faibles en énergie. Des recherches portant sur la mesure de différents gaz au sein de plusieurs électrolytes constitués du cation (Bmim) ont exposé que les gaz les plus solubles sont le CO_2 et le N_2O puis l'éthylène et l'éthane. L'oxygène, le méthane et l'argon ont une très faible solubilité dans les liquides ioniques par rapport aux solvants organiques habituels. Concernant le dihydrogène, le monoxyde de carbone et le diazote, leurs concentrations sont inférieures aux limites de détection de la technique gravimétrique [118]. De façon classique, la solubilité des gaz dans les liquides ioniques diminue lorsque la température augmente et quand la pression baisse comme pour les solvants classiques. Les liquides ioniques étant non-volatils à pression et température normales, on peut estimer la solubilité par une technique gravimétrique qui est essentiellement appliquée pour des solides. La constante de Henry en fonction de la température permet de connaître les propriétés thermodynamiques de solvation. Cette connaissance est dépendante de l'énergie de Gibbs de solvation qui définit la différence entre l'énergie de Gibbs du soluté à l'état standard parfait et celle du soluté pour la solution diluée infiniment. Cette constante expose l'importance des interactions soluté-solvant pour le processus de solubilisation. [119].

A noter que les techniques chimiques forcent des choix particuliers en fonction de la nature des systèmes en jeu. L'évaluation des quantités de gaz solubilisés est la base des méthodes physiques, cette technique est dite de saturation. Il est aussi possible de quantifier des gaz extraits de la solution liquide quand l'équilibre thermodynamique est obtenu, dans ce cas la technique se nomme méthode d'extraction.

Actuellement, les procédés de saturation sont les plus utilisés et se divisent en trois catégories : les techniques gravimétriques, volumétriques et enfin les moins usuelles avec les procédés chromatographiques, spectroscopiques et oscillatoires [120,121]. Les techniques les plus anciennes et très présentes pour mesurer la solubilité d'un gaz dans les liquides ioniques sont les méthodes volumétriques ou pVT. La mesure pVT est réalisée à température constante et en conservant soit la pression soit le volume constant durant l'exposition au gaz [122]. Concernant les procédés volumétriques, il est évident que l'exactitude découle de la connaissance précise du volume de la cellule de mesure ainsi que de la pression et de la température. Cette méthode est contraignante, en conséquence un volume de solvant assez important est nécessaire. De plus, la mesure se réalise sur une longue durée. Les liquides ioniques étant non-volatils à pression et température normales, on peut estimer la solubilité par une technique gravimétrique qui est essentiellement appliquée pour des solides. La mesure consiste à connaître le surplus de masse qu'un échantillon obtient suite à la dissolution d'un fluide à pression connue. L'utilisation d'une microbalance électronique avec une

précision extrême est requise. Cette méthode est avantageuse d'un point de vue quantitatif puisqu'une petite quantité d'électrolyte peut être présente durant la mesure. Les temps des équilibres liquide-gaz sont courts : entre 1 à 3 heures. A l'inverse, la sensibilité de la pesée est primordiale pour cette méthode. Des imprécisions pour des gaz peu solubles peuvent être aussi observées. Les techniques moins présentes telles que la microbalance de cristal de quartz (QCM), la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la spectroscopie possèdent elles aussi des points positifs. Pour la QCM, la quantité de gaz solubilisé est déposée sur le cristal et permet d'obtenir la mesure indirectement par le changement de fréquence de résonance du cristal en oscillation forcée. Les résultats pour les gaz légers sont imprécis mais la quantité de solvant utilisée est faible. A noter que les spectroscopies RMN ^1H et ^{13}C ne sont pas recommandées pour des pressions faibles [120]. Concernant la CPG, la phase stationnaire est composée du liquide ionique et le soluté (notre gaz) est entraîné par un gaz vecteur (inerte), l'hélium généralement. Les temps de rétention des solutés sont liés au volume de rétention et donc à la quantité solubilisée dans la phase stationnaire. Elle est fortement présente lors de l'analyse des alcanes, alcènes et des alcools [123].

Constante de Henry (Bar)	Ar	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	H ₂	O ₂
(Bmim)(PF ₆)	7310±3690	non détecté	53,4±0,3	144±2	non détecté	7190±4190
(Bmim)(BF ₄)		non détecté	59,0±2,6			
(Bmim)(Tf ₂ N)			33,0±0,3	70±2		70±4

Tableau 8 : Solubilité de différents gaz dans plusieurs liquides ioniques de la famille des (Bmim) suite à une mesure gravimétrique [118]

7) Plage électrochimique des liquides ioniques

D'un point de vue électrochimique, la fenêtre électrochimique est la propriété la plus intéressante et se définit par la plage de potentiel au sein de laquelle le solvant est inerte, c'est à dire celle où il ne va ni s'oxyder ni se réduire. Les solvants aqueux ont une plage d'électro-inactivité restreinte (environ 1.5 V). Les liquides ioniques possèdent une stabilité électrochimique étendue comprise entre 2 et 6 V qui est limitée par l'oxydation de l'anion à l'anode et la réduction du cation à la cathode. Les liquides ioniques peuvent être alors envisagés pour des dépôts irréalisables en milieu aqueux comme l'aluminium, le magnésium, le germanium... Pour évaluer la plage électrochimique, deux techniques sont réalisées habituellement, la voltampérométrie à balayage linéaire ou la voltampérométrie cyclique. Très souvent, les électrodes de travail employées pour obtenir la fenêtre électrochimique des liquides ioniques sont en platine, en carbone vitreux ou en tungstène.

Liquide ionique	Electrode de travail	Plage d'électro-inactivité (V)
(Emim)(Tf ₂ N)	Pt	4,5-4,6
(Emim)(Tf ₂ N)	CV	4,1
(Bmim)(Tf ₂ N)	Pt	4,6
(Bmim)(BF ₄)	Pt	4,1-4,7
Acétonitrile	Pt	3,6

Tableau 9 : Domaine d'électro-inactivité de plusieurs liquides ioniques [105]

Il est important de mentionner que les mesures des plages électrochimiques provenant de la littérature doivent être évoquées avec prudence et que la comparaison des études est difficile du fait de la variation des électrodes de référence utilisées, qui amplifie la disparité des résultats en milieu liquide ionique. Les résultats sont liés aux matériaux des électrodes mais aussi à la température, à la vitesse de balayage en potentiel, à la présence d'impuretés et enfin la mesure dépend fortement de la nature du liquide ionique. Des études ont montré qu'avec une électrode de platine, la fenêtre électrochimique du (Bmim)(Br) est proche de 2 V, alors qu'elle augmente jusqu'à 4.6 V pour (Bmim)(Tf₂N) [105]. Une telle différence est liée à la nature de l'anion puisque l'oxydation des espèces complexes fluorées (BF₄, PF₆, Tf₂N par exemple) est plus difficile que celle des autres halogénures seuls (Cl, F, Br). Les polluants tels que l'eau modifient grandement la stabilité électrochimique des liquides ioniques, tout comme la présence d'halogénures après la synthèse affecte la limite du potentiel anodique. Les travaux de Schröder *et al.* [124] ont constaté qu'avec 3 % wt d'eau, le liquide ionique (Bmim)(BF₄) voit passer sa fenêtre de potentiel de 4.1 V (sec) à moins de 2 V (humide). Les ions du liquide ionique, principalement les anions, peuvent créer des produits électroactifs à la suite d'une réaction causée par la présence d'eau. De l'acide fluorhydrique peut se former avec les anions PF₆ et l'eau. Il est possible d'observer ce phénomène pour les chloroaluminates [125]. Il est de ce fait important de sécher les liquides ioniques avant les expériences pour préserver la stabilité du solvant.

C) Electrochimie et sonoélectrochimie en milieux RTIL's

1) Electrochimie en milieux liquides ioniques : du système témoin aux applications

Les liquides ioniques sont présents dans de nombreux domaines de l'électrochimie comme l'électropolymérisation et l'électrosynthèse de nanoparticules [126]. Ils sont logiquement présents pour le stockage d'énergie mais aussi l'électroraffinage et la réduction des métaux et semi-conducteurs [127]. Le phénomène de diffusion est important pour expliquer le transport de matière à l'électrode. Dans un premier temps, nous aborderons les comportements électrochimiques des espèces témoins pour les comprendre, puis nous traiterons plusieurs applications électrochimiques des liquides ioniques.

De nombreuses analyses électrochimiques ont été réalisées sur les propriétés d'oxydoréduction du ferrocène (espèce utilisée dans notre étude). De façon générale, en milieu organique le comportement habituel du ferrocène peut être décrit par une oxydation rapide et réversible à un électron. La réversibilité de la réaction a été démontrée par voltamétrie cyclique. Ces paramètres sont également vérifiés dans les liquides ioniques. Des analyses sur le coefficient de diffusion dans ce type de solvant ont été effectuées. Il en ressort assez logiquement une valeur du coefficient bien plus faible que celles observées dans les solvants classiques du fait de la viscosité du liquide ionique [128]. Pour une meilleure compréhension du système, une extrapolation du rayon de Stokes du ferrocène à partir du coefficient de diffusion et de la viscosité du solvant a été réalisée. Le rayon de Stokes n'est valable que si la particule en mouvement est sphérique et sans interaction avec le solvant [129,130]. Le rayon de Stokes obtenu dans plusieurs liquides ioniques est plus petit que la longueur de la liaison Fe-C. Il est préférable de décrire le ferrocène comme un cylindre, puisqu'avec ce modèle, des valeurs expérimentales proches de la théorie sont observées [131].

Le coefficient de diffusion est un paramètre important en électrochimie, il a été démontré que celui-ci est dépendant de la concentration en espèce électroactive. Des essais dans plusieurs liquides ioniques ont montré qu'une augmentation du coefficient de diffusion est observée lorsque la concentration de l'espèce électroactive augmente, comme dans le cas du (Bmim)(Tf₂N). Le coefficient de diffusion augmente linéairement avec la concentration, pour une concentration en ferrocène inférieure à 35 mM. Pour des teneurs supérieures, la croissance est presque exponentielle [132–134]. D'autres essais dans le (Bmim)(PF₆) ont démontré que pour des quantités inférieures à 5 mM en Fc (ferrocène), cette augmentation linéaire est aussi présente mais qu'une valeur limite du coefficient est apparu pour les concentrations plus grandes. A l'inverse pour certains chercheurs, le coefficient est dépendant de la concentration lorsque celle-ci n'excède pas 2mM [135].

Chapitre 2 : Les liquides ioniques à température ambiante

Pour expliquer la dépendance du coefficient de diffusion à la concentration, la théorie de Dahms-Ruff peut être prise en compte. Cette théorie se base sur la surévaluation systématique du coefficient de diffusion des espèces. En effet, une contribution s'ajouterait à la valeur réelle du coefficient. Cette contribution correspond à l'auto-échange d'électrons entre les formes oxydées et réduites de l'espèce. La contribution est dépendante de la concentration. A noter que cette contribution est très négligeable vis-à-vis du coefficient de diffusion réel du ferrocène dans le solvant.

Équation 45

$$D_{app} = D_{phys} + D_{SE}$$

D_{app} : Coefficient de diffusion apparent

D_{phys} : Coefficient de diffusion réel

D_{SE} : Contribution de l'auto-échange d'électrons

Équation 46

$$D_{SE} = \frac{k_{ex} C^0 \vartheta^2}{6}$$

k_{ex} : Constante de vitesse pour l'échange d'électrons

C^0 : Concentration en espèce électroactive au cœur de la solution

ϑ^2 : Distance intermoléculaire au moment de l'échange d'électrons

D'autres suppositions sont avancées pour expliquer cette dépendance, telle l'évolution de la viscosité. En effet, l'ajout de ferrocène entraîne une variation de la densité et de la viscosité. Une étude de Vorotyntsev *et al.* explique cette corrélation entre le coefficient et la concentration par une imprécision de la teneur en ferrocène causée par des erreurs lors de la préparation des solutions et aussi par une mauvaise solubilisation de l'espèce électroactive [134]. Effectivement, suite à une filtration particulière et la mesure exacte de la quantité de ferrocène dans du (Bmim)(Tf₂N) avec une concentration inférieure à 60 mM, le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration. Il est aussi possible que l'interaction entre l'anion soit plus forte avec le cation ferrocénium qu'avec le ferrocène. De ce fait, le coefficient de diffusion du ferrocène serait plus important que celui du cation ferrocénium.

Chapitre 2 : Les liquides ioniques à température ambiante

Les liquides ioniques sont très présents en électrochimie. Dans un premier temps nous allons aborder leur utilisation dans différents domaines comme l'électropolymérisation, le stockage d'énergie et surtout les dépôts. Puis nous présenterons des domaines, en plus de l'électrochimie, dans lesquels l'emploi des liquides ioniques est intéressant.

Les polymères conducteurs possèdent des propriétés intéressantes pour le stockage d'énergie, les capteurs et bien d'autres domaines. L'un des avantages de leur préparation par voie électrochimique est le contrôle de l'épaisseur du film déposé. Dans le cas des liquides ioniques, cette technique rapide et simple est souvent réalisée pour des solvants des familles imidazolium et pyrrolidinium. Ces électropolymérisations sont en pleine expansion, et généralement les films obtenus sont plus conducteurs et acquièrent des propriétés mécaniques supérieures à celles obtenues dans des solvants classiques [126].

Les propriétés intéressantes des liquides ioniques telles que leur très faible tension de vapeur et leur ininflammabilité en font des très bons solvants pour le stockage d'énergie. Ces qualités les rendent bien meilleurs que les solvants classiques volatils et inflammables. On retrouve les liquides ioniques dans les batteries lithium avec une stabilité thermique et une décharge lente. De plus, les liquides ioniques aprotiques possèdent une bonne stabilité cathodique favorisant leur rôle dans le stockage d'énergie. Les familles tétraalkylammonium, N,N dialkylpyrrolidinium et N,N dialkylpiperidinium sont les plus employées [99].

Dans le cas des montages photovoltaïques, l'énergie lumineuse est convertie en électricité grâce à un couple d'électrodes. Les deux électrodes sont séparées par une couche fine d'électrolyte, principalement constitué d'ion iodures et d'iode dissous dans l'acétonitrile. Les électrolytes dits traditionnels sont assez bons conducteurs et le dispositif est limité par les processus d'électrodes. Malheureusement, l'électrolyte possède une tension de vapeur problématique si l'ensoleillement est important. Il est alors possible d'envisager leur remplacement par des liquides ioniques pour augmenter la fiabilité de ce type de cellule. Les longues chaînes des cations peuvent aussi faciliter le déplacement des ions au sein du dispositif. Certains auteurs pensent qu'il s'agit d'un effet indirect des impuretés résiduelles dans l'électrolyte : les liquides ioniques dont les cations possèdent des chaînes plus longues seraient moins affectés par la présence d'impuretés que les cations à chaîne plus courte. L'efficacité de ces dispositifs constitués seulement de liquides ioniques ne permet pas encore une exploitation commerciale [136–138].

Chapitre 2 : Les liquides ioniques à température ambiante

Pour ces applications, les caractéristiques des liquides ioniques avantageuses pour des revêtements conducteurs et semi-conducteurs sont leur large fenêtre électrochimique et leur stabilité thermique élevée [139].

Les revêtements métalliques élaborés électrochimiquement en milieu RTIL's sont nombreux tels que le cuivre, l'aluminium, le tantale et bien d'autres. Plusieurs dépôts réalisés à température ambiante se sont avérés non-homogènes et peu adhérents. Ces problématiques sont évitées lorsque le dépôt se réalise à plus haute température (jusqu'à 700°C), ce qui est rendu possible par la stabilité thermique connue des liquides ioniques [140]. Des revêtement d'argent, synthétisés à haute température, assez homogènes et brillants furent obtenus. Malgré l'augmentation de la température, il a été constaté que la vitesse de dépôt est faible. Celle-ci est certainement causée par la viscosité élevée du solvant entraînant une limitation du transfert de matière. Une autre problématique engendrée par les liquides ioniques est la faible solubilité des sels, contrairement aux solvants organiques. La dissolution anodique (balayage du potentiel d'abord négatif puis positif permettant la dissolution du sel (oxydation)) permet d'augmenter de façon significative la solubilisation des sels. De plus, pour augmenter la solubilité, il est fortement conseillé d'utiliser des sels contenant un anion similaire à celui composant le liquide ionique. Concernant les semi-conducteurs comme le silicium, germanium, l'arsenic, l'indium et autres, ils peuvent être traités électrochimiquement. Pour bon nombre d'entre eux, les éléments ne peuvent pas être réduits à l'état 0 en solution aqueuse dû à un potentiel de réduction trop négatif. Toutes ces raisons poussent les industriels à conserver des procédés classiques comme les dépôts en phase vapeur (chimique ou physique) malgré le coût élevé et la vitesse de ces techniques. Les liquides ioniques possèdent des avantages intéressants permettant la réalisation des dépôts électrochimiques au niveau industriel même si les dépôts doivent se réaliser sous atmosphère inerte. Dans ce type d'applications, la variable la plus importante est la fenêtre d'électroactivité dont on sait qu'elle dépend aussi des surtensions aux électrodes. Le choix du substrat est donc important. Enfin, il faut protéger le dépôt obtenu de toute oxydation ultérieure. Il est aussi possible de synthétiser électrochimiquement des nanoparticules métalliques comme l'indium ou l'argent. Une étude portant sur la production de nanoparticules d'argent grâce à la réduction du perchlorate d'argent dissous dans du 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate a été réalisée. L'apport des liquides ioniques pour cette application est environnemental même si cet avantage n'est pas évident par rapport au bain cyanuré [141,142]. La méthode employée s'avère plus intéressante pour la modification d'une surface pour la production de nanoparticules en grandes quantités. De plus, la réalisation de dépôts métalliques habituels tout en dispersant une quantité connue de nano-objets dans le solvant est possible. Durant le dépôt électrolytique, les nano-objets entrent en contact avec la cathode et certains sont emprisonnés dans le dépôt. Les composés métalliques possèdent alors des caractéristiques très intéressantes comme

une amélioration de l'élasticité pour le nickel ou une meilleure résistance mécanique pour l'aluminium en présence de nanoparticules de SiC par exemple. Cet aluminium modifié est très recherché dans l'aéronautique [143]. A noter que plusieurs liquides ioniques sont des inhibiteurs de corrosion tels que le bromure de N-octadécylpyridinium qui inhibe la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique [144,145]. Les liquides ioniques employés sont souvent composés d'anions très volumineux.

2) Sonoélectrochimie en milieux RTIL's

La sonoélectrochimie en milieu liquide ionique est présente pour plusieurs applications comme les synthèses organiques et l'électrodéposition. Des études sur la déposition sonoélectrochimique ont été réalisées dans l'équipe SRS. Dans un premier temps Costa *et al.* [146], ont observé l'influence des ultrasons sur la cinétique dans ces milieux. Deux fréquences (20 et 40 kHz) avec une intensité transmise constante ont été testées. Ils ont remarqué une amélioration significative du transfert de matière en présence d'ultrasons, logiquement dépendante de la nature du liquide ionique et qui peut atteindre jusqu'à 5 fois la valeur atteinte sur une électrode tournant à 5000 tr.min^{-1} (avec le Bmim Tf₂N). Ils ont également montré l'influence des ultrasons sur la cinétique des transferts de charge. Ces essais ont été réalisés dans le liquide ionique (Omin)(Tf₂N), et les résultats ont montré que les ultrasons permettent d'augmenter la valeur de la densité de courant d'échange (j_0). Puis ils ont étudié l'influence des ultrasons sur l'élaboration de dépôts de cuivre sur des substrats de platine, en milieu liquide ionique. Les essais ont été réalisés dans le (Bmim) (Tf₂N). Il apparaît clairement que les ultrasons, en plus d'améliorer le transfert de matière et le transfert électronique, modifient significativement la texture des dépôts obtenus, notamment en modifiant l'orientation des cristallites. Enfin, ils ont observé le comportement électrochimique du complexe chloré d'uranium en milieu liquide ionique en présence d'ultrasons. Les résultats montrent que (UCl₆)²⁻ n'est pas stable aux ultrasons.

Les solvants eutectiques à basse température, généralement appelés DES (Deep Eutectic Solvent), sont une classe particulière de liquides ioniques. Le mot eutectique vient du mot grec eutektos définissant un mélange de deux corps purs et le mot deep est un terme anglais signifiant « profond » et pouvant être assimilé à fondu. Un solvant deep eutectique est composé d'un mélange de sels ayant un point de fusion beaucoup plus faible que celui des deux molécules qui le composent si on les considérait individuellement. Ce point de fusion est généralement inférieur à 100°C.

Comme les liquides ioniques, les DES ont une viscosité très élevée par rapport à l'eau, ce qui constitue un frein au développement d'une application hydrométallurgique. L'utilisation des ultrasons peut contribuer à la résolution de ce problème.

L'influence des ultrasons (20kHz et 850kHz) sur la réduction des ions cuivre dans une solution DES ChCl+Glycérol a été observée par Pollet *et al.* [147]. La réduction électrochimique des ions cuivre, fortement limitée par le transfert de matière, évolue fortement sous une agitation ultrasonore. La densité de courant limite est jusqu'à 10 fois plus grande sous ultrasons respectivement dans le milieu aqueux de chlorure de potassium et le DES.

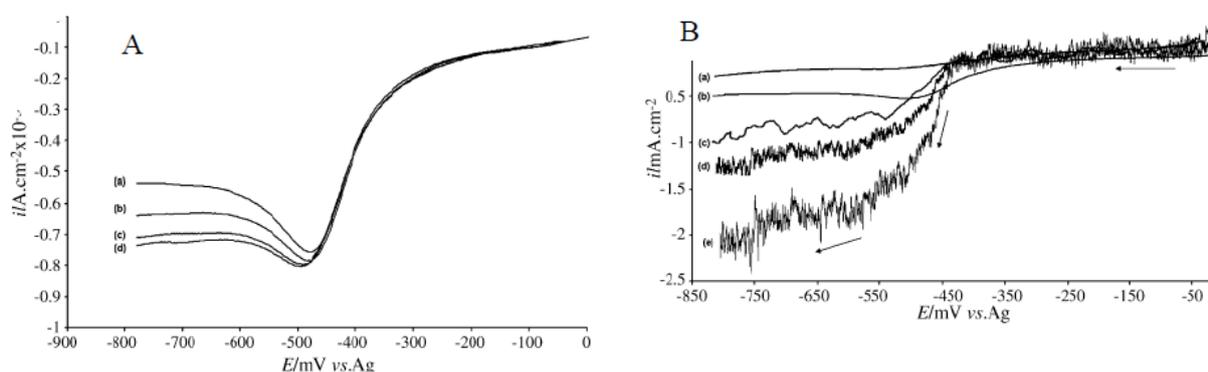


Figure 22 : Courbe de polarisation de CuCl_2 en milieu DES (1,2,3-propanetriol ou glycéline 200) : A) Sans ultrasons à 4 vitesses de rotation de l'électrode : a) 2000t/min ; b) 3000t/min ; c) 4000t/min ; d) 5000t/min. B) Avec ultrasons, (a) $5.8\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (850 kHz), (b) $8.0\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (20 kHz), (c) $41\text{W}/\text{cm}^{-2}$ (20 kHz), (d) $77\text{W}/\text{cm}^{-2}$ (20 kHz) et (e) $161\text{W}/\text{cm}^{-2}$ (20 kHz)

Mahmoud *et al.* [148] ont aussi étudié l'influence des ultrasons sur la réduction électrochimique du cuivre dans le milieu DES. En amont de l'électrodéposition ils ont étudié l'influence des ultrasons sur le transfert de matière du CuCl_2 .

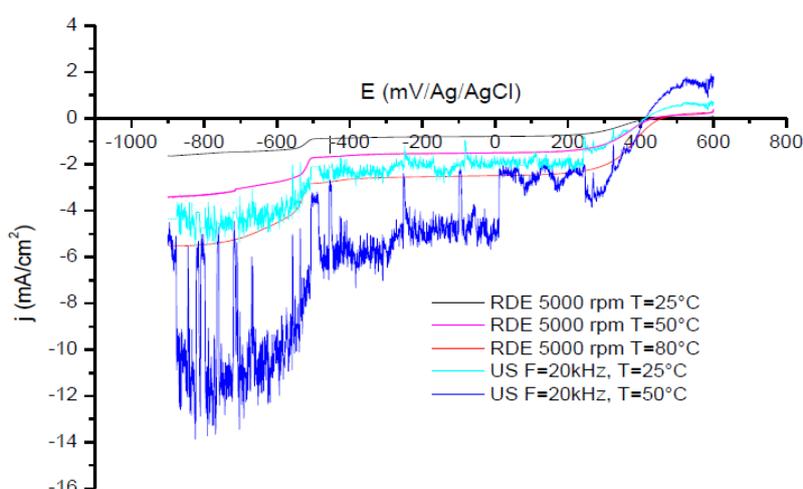


Figure 23 : Voltampérogrammes linéaires de CuCl_2 (15mM) dans le DES (choline chloride–ethylene glycol) sous ultrasons à 20kHz, $P_t=5,8\text{W}$ à 25°C (bleu), à 5000t/min et à 25°C (rouge) et à 5000t/min et à 80°C

Sous ultrasons à 25°C, ils ont constaté que les densités de courant limite sont près de 4 fois plus importantes que celles mesurées en conditions silencieuses à 5000t/min et 25°C et proches de celles mesurées à 80°C. Ce résultat montre une fois de plus l'intérêt de l'utilisation d'ultrasons pour l'amélioration du transfert de matière. Le coefficient de transfert de matière obtenu sous l'agitation ultrasonore de 20kHz est du même ordre de grandeur que le k_{dCuII} obtenu dans les conditions silencieuses à 80°C. Cette augmentation est plus importante que celle observée par Pollet *et al.* [147]. Ils ont aussi remarqué que la combinaison des ultrasons avec l'augmentation de température entraîne une augmentation du transfert de matière d'un facteur 6. Ce résultat indique que les ultrasons et l'effet thermique sont complémentaires. La diminution de la viscosité induite par le chauffage favorise les interactions onde/électrolyte.

Ensuite ils ont réalisé des dépôts de cuivre en milieu DES, en présence d'ultrasons. La structure est clairement affinée et plus homogène. Ce phénomène peut s'expliquer par l'action des bulles de cavitation sur la surface de l'électrode qui permet d'obtenir des sites de nucléation plus petits et plus nombreux qui favorisent les dépôts plus compacts. La taille moyenne des cristallites confirme cette réduction puisque sous ultrasons ils sont presque deux fois plus petits qu'en condition silencieuse. Cependant, les ultrasons ne semblent pas significativement affecter la texture du dépôt, probablement parce que leur influence est amoindrie par la viscosité de la solution.

Comme évoqué par Levêque *et al.* [149], la sonoélectrochimie pour la synthèse organique est de plus en plus étudiée. Ce nouveau domaine est aussi employé dans un milieu liquide ionique. Par exemple Sunaga *et al.* ont étudié une réaction sonoélectrochimique utilisant le liquide ionique Et_3N-3HF pour une fluoration de type Pummerer de composés organosulfurés. Encore une fois, les auteurs ont observé que la sonication a permis d'améliorer les rendements et la sélectivité (monofluorification ou difluoruration) par rapport à l'agitation mécanique [150].

3) Les principaux domaines chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont largement employés dans des domaines allant de la purification de protéines à l'industrie chimique. Certains domaines ont été évoqués précédemment, leurs rôles comme solvant dans des catalyses variées, comme électrolyte dans des batteries. Certains liquides ioniques, comme le $Bmim FeCl_4$, possèdent un spin magnétique prononcé et sont grandement utilisés comme liquides magnétiques. Les liquides ioniques interviennent dans des processus de séparation, dans la synthèse

de nanoobjets comme les nanofils d'argent, dans le stockage de l'hydrogène, dans la fonctionnalisation des nanotubes de carbone, mais aussi dans le domaine pharmaceutique pour l'extraction des composés cosmétiques. Ils sont aussi utilisés pour produire des miroirs liquides. Les liquides ioniques sont aussi devenus intéressants dans le processus de recyclage comme dans les réactions de séparation des composés, la séparation des polymères des déchets plastiques.



Figure 24 : Principaux domaines d'applications des liquides ioniques en chimie [151]

Dans ce chapitre nous avons abordé les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques comme le point de fusion, la densité et la viscosité. Nous avons grandement évoqué les propriétés intéressantes pour leurs applications en électrochimie comme la bonne conductivité électrique, la stabilité thermique et la large fenêtre électrochimique. Ces différentes propriétés sont dépendantes des cations et des anions les constituant et permettent des combinaisons différentes selon les usages recherchés. Les nombreuses applications des liquides ioniques en sonoélectrochimie ont été évoquées comme la synthèse de polymères conducteurs ou de nanoparticules métalliques ainsi que l'élaboration de dépôts organiques, métalliques, d'alliages ...

Conclusion Partie A

Le grand nombre de paramètres intervenant au cours du processus sonochimique rendent la compréhension du phénomène complexe. Ils sont soit liés à la production d'ultrasons (puissance, fréquence, sonde), soit au milieu (viscosité et conductivité thermique, tension de surface...), soit encore aux réacteurs (taille, forme). Cette première partie a, dans un premier temps, permis de réaliser un état de l'art au sujet de la sonochimie. Nous avons notamment axé nos recherches bibliographiques sur le phénomène de cavitation acoustique et la dynamique des bulles. Puis, les effets de la cavitation ont été traités, comme les ondes de chocs et les microjets...

Les liquides ioniques, et notamment leur utilisation dans le domaine électrochimique, ont été abordés dans le second chapitre. Nous avons décrit les principales propriétés physico-chimiques et surtout celles qui influencent directement les mécanismes électrochimiques comme l'hygroscopicité, la densité, la viscosité, la conductivité électrique et la fenêtre électrochimique.

En fonction des propriétés physico-chimiques évoquées au cours de cette première partie, nous avons choisi de ne travailler qu'avec des liquides ioniques basés sur la combinaison de l'anion $(\text{Tf}_2\text{N})^-$ associé à des cations N, N-dialkylimidazolium. En effet, cette famille est intéressante pour nos études électrochimiques. Elle présente une bonne conductivité et une viscosité moyennement élevée, cette viscosité restant quand même assez forte et s'opposant au transfert de matière. L'utilisation des ultrasons en milieu liquide ionique permet de limiter certains problèmes avec cette famille de solvants. En effet, les avantages de la combinaison liquide ionique/US sont très positifs comme l'amélioration du transfert de matière. Les liquides ioniques, grâce à leurs propriétés intéressantes de solvant avec leurs faibles pressions de vapeur, vont être très bénéfiques à notre étude.

Partie B : Conception et caractérisation du sonoréacteur et des électrolytes

Introduction

Dans cette partie B, le premier chapitre porte sur la caractérisation physico-chimique et électrochimique des électrolytes. Dans un premier temps et face à la grande disparité des valeurs présentes dans la littérature, nous avons entre autres réalisé des analyses rhéologiques et de viscosité sur les électrolytes. En effet, ces propriétés sont très importantes pour le phénomène de transport du ferrocène (coefficient de diffusion) qui sera abordé dans la seconde partie de ce chapitre avec aussi des analyses électrochimiques pour confirmer la réversibilité de la réaction d'oxydation du ferrocène dans nos liquides ioniques par voltampérométrie cyclique.

Le second chapitre de la partie B commence par la description de la conception du sonoréacteur adapté aux essais d'électrochimie en milieu liquide ionique, sous irradiation ultrasonore. Comme tous les dispositifs ultrasonores, ce nouveau sonoréacteur a dû être caractérisé par plusieurs techniques puisque l'activité acoustique est étroitement liée au dispositif expérimental utilisé (générateur, sonde ultrasonore, taille et forme du sonoréacteur...) ainsi qu'aux conditions opératoires (nature et propriétés physico-chimiques du liquide...).

Chapitre 1 : Caractérisation des électrolytes

A) Analyse des propriétés physico-chimiques des électrolytes

Il est nécessaire de réaliser la caractérisation des propriétés physico-chimiques des électrolytes pour comprendre d'un point de vue électrochimique les phénomènes de transport notamment sous irradiation ultrasonore. Les paramètres déterminés permettront une meilleure connaissance des solvants pour comprendre la cavitation et leurs comportements électrochimiques. Pour cela, nous avons analysé entre autres la teneur en eau, la densité, la capacité calorifique, le comportement rhéologique et la viscosité. Nous avons aussi observé des paramètres électrochimiques comme le comportement redox, la fenêtre électrochimique et le coefficient de diffusion du ferrocène.

Les liquides ioniques employés durant nos essais sont composés de l'anion (Tf_2N) avec deux cations : 1-ethyl-3-méthylimidazolium (Emim) ou 1-butyl-3-méthylimidazolium (Bmim). Notre fournisseur Solvionic précise que leur pureté est supérieure à 99% et qu'ils contiennent jusqu'à 50 ppm d'eau au maximum. Malgré cela, leur caractère hygroscopique fait qu'ils captent l'eau de l'atmosphère lors des expériences. Dans notre étude, la teneur en eau est mesurée avant chaque essai et n'excèdera pas 200 ppm. Pour cela, nous plaçons les échantillons dans une étuve durant plusieurs heures et la teneur en eau est analysée par coulométrie Karl-Fisher. Le troisième solvant de notre étude est l'acétonitrile, utilisé comme référence. Les électrolytes sont préparés par dissolution du ferrocène (3 mM) et du tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (0,1 M) comme sel de fond. Une agitation mécanique (barreau aimanté) est réalisée jusqu'à disparition de tous les sels métalliques. Pour éliminer le ferrocène non dissous dans le solvant, une filtration est réalisée avant chaque essai. Nous utilisons la méthode de Vorotyntsev *et al.* [134] par spectroscopie UV-Visible à 440 nm pour connaître la concentration réelle en ferrocène dans les solvants.

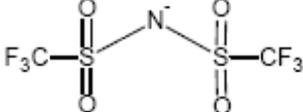
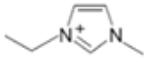
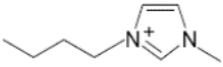
Anion	Cation	Symbole	Formule
 bis(trifluoromethanesulfonyl)amide	 1-éthyl-3-méthylimidazolium	(Emim) (Tf ₂ N)	C ₈ H ₁₁ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂
	 1-butyl-3-méthylimidazolium	(Bmim) (Tf ₂ N)	C ₁₀ H ₁₅ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂

Tableau 10 : Les solvants de type liquide ionique pour nos essais

1) Détermination de la teneur en eau

La teneur en eau est déterminée grâce à un coulomètre Karl-Fisher (Metrohm 831 KF). L'appareil utilisé ici permet de doser des traces d'eau allant de 2.7 à 27 mmol/L par échantillon. Cette méthode est basée sur un titrage coulométrique. La réaction chimique met en jeu une solution méthanolique de diiode, de dioxyde de soufre et d'une base comme tampon. L'équation bilan s'écrit telle que :



Comme le montre l'équation bilan, il y a proportionnalité entre la quantité de diiode consommée et la teneur en eau. Le diiode nécessaire à la réaction est produit par oxydation des ions iodures (I⁻) des électrodes génératrices. Le dosage est très précis puisque la quantité de diiode formée est liée à la quantité de charge aux électrodes. La cellule de mesure se compose d'une composante génératrice constituée d'une anode et d'une cathode en Pt, d'un tube de séchage doté d'un tamis moléculaire et d'une composante indicatrice constituée de deux électrodes de platine et d'un bouchon à vis muni d'un septum. L'échantillon est introduit au sein de la cellule au moyen d'une micro-seringue de 20 µL. Le but de cette analyse est de contrôler la teneur en eau de nos échantillons pour vérifier qu'elle n'excède pas 200 ppm.

2) Détermination de la densité

La densité de nos électrolytes est déterminée par une pesée. L'électrolyte est placé dans une fiole jaugée de 10 mL. La fiole est pesée avant et après introduction de l'électrolyte. La densité est déterminée par le rapport $\frac{m}{v}$ avec une précision de 1%.

3) Détermination de la capacité calorifique

Pour obtenir la capacité calorifique des liquides ioniques nous avons utilisé une technique d'analyse thermique différentielle (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Leur détermination est importante pour les mesures de puissance acoustique par calorimétrie. En effet, la capacité calorifique représente la chaleur nécessaire pour augmenter la température du milieu étudié. Au cours de l'expérience, une masse pesée précisément est placée dans un creuset à l'aide d'une micropipette. Celui-ci est alors installé dans un four de la DSC dont la température varie au cours du temps. La caractérisation est réalisée avec un appareil Mettler Toledo (DSC1 STARTER). Les thermogrammes sont enregistrés pour une gamme de température comprise entre 5 et 35°C en fixant une rampe linéaire de température pour plusieurs vitesses de chauffe. Avant chaque essai, l'échantillon est porté à 5°C durant 10 minutes afin de limiter les effets transitoires. L'analyse des thermogrammes permet de déterminer une valeur de capacité calorifique pour chaque valeur de température. Nous mesurons le flux de chaleur en fonction de la vitesse de chauffe.

Équation 47

$$C_p = \frac{BH_g}{H_r m}$$

C_p : Capacité calorifique, B : Constante de calibrage, H_g : Flux de chaleur,

H_r : Vitesse de chauffe, m : masse

4) Détermination de la viscosité des électrolytes

La viscosité des électrolytes a été mesurée avec un capillaire d'Östwald. Pour cela nous introduisons 15 mL d'électrolyte au sein du réservoir (Figure 25). Une poussée est produite sur le réservoir de droite afin de forcer le fluide à remonter le long du capillaire, jusqu'à ce que le niveau de liquide soit supérieur au repère A du petit réservoir de gauche. Dans un second temps, par gravité, le fluide s'écoule jusqu'au repère B du petit réservoir. La durée de l'écoulement Δt entre le point A et le B est mesurée. Pour

déterminer la viscosité dynamique, le temps Δt mesuré est multiplié par la masse volumique du fluide ρ et par une constante liée aux caractéristiques géométriques du tube K_{cell} .

Équation 48

$$\eta_d = K_{cell}\rho\Delta t$$

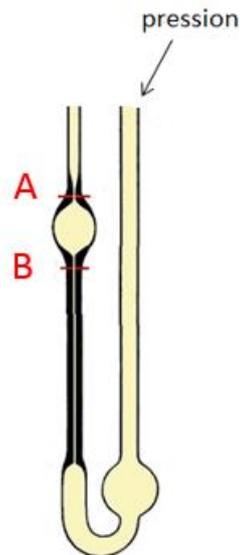


Figure 25 : Principe de fonctionnement d'un capillaire d'Östwald

5) Comportement rhéologique des solvants

La mesure de la viscosité d'un fluide fait partie de la *rhéologie*, qui est la science des écoulements de la matière. Deux viscosités sont présentes dans la littérature :

- la *viscosité dynamique* d'un liquide η (l'unité S.I. est le Pa.s, parfois appelé Poiseuille (1Pl=1Pa.s), une autre unité commune étant le Poise (1Po = 0,1Pa.s)) ;
- la *viscosité cinématique* $\nu=\eta/\rho$, où ρ est la masse volumique du liquide (l'unité S.I. est le $m^2.s^{-1}$, une autre unité commune étant le Stokes avec $1St = 1cm^2.s^{-1} = 10^{-4}m^2.s^{-1}$).

Il est à noter que la viscosité cinématique ν a la dimension d'un coefficient de transport : c'est le coefficient de diffusion de la quantité de mouvement à travers le fluide.

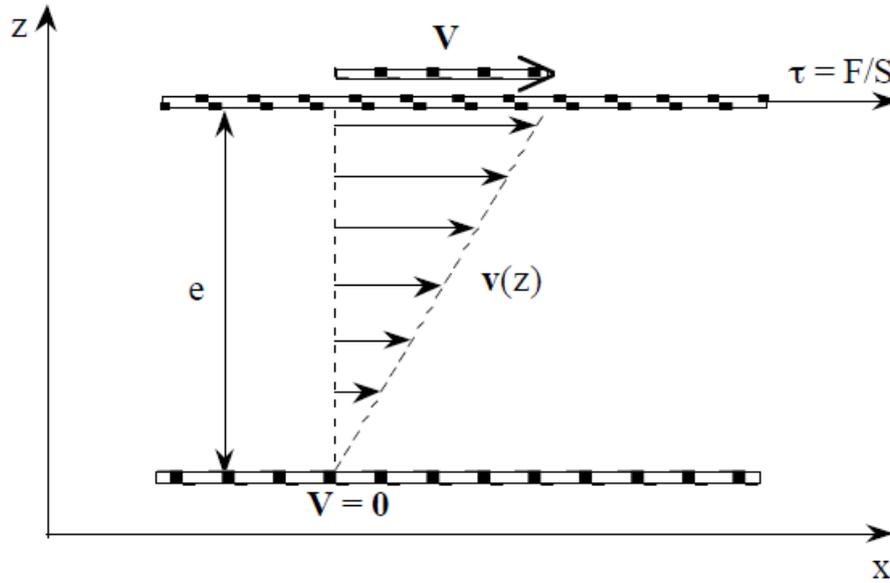


Figure 26 : Mouvement lamellaire entre un plan fixe et un second mobile

Considérons un fluide de viscosité η compris entre deux plaques solides parallèles de surface S , séparées par une petite épaisseur e . La plaque inférieure est fixe tandis que la plaque supérieure est mobile. Appliquons une force F à la plaque supérieure dans la direction x : chaque élément de fluide est alors soumis à la contrainte tangentielle $\tau = F/S$. Sous l'effet de cette contrainte le fluide est mis en mouvement ; en régime stationnaire, c'est-à-dire quand le gradient de vitesse à la paroi supérieure a eu le temps de diffuser vers la paroi inférieure en envahissant tout le fluide, le profil de vitesse $v(z)$ est linéaire ("écoulement de Couette plan") : la vitesse à la paroi supérieure est la vitesse V de la plaque, et la vitesse à la paroi inférieure est nulle, car en général il y a non-glissement aux parois. Le gradient de vitesse, encore appelé "taux de cisaillement", est $\dot{\gamma} = V / e = dv / dz$. La relation entre la contrainte et le taux de cisaillement est une relation linéaire pour les fluides visqueux, dont le coefficient de proportionnalité est la viscosité dynamique du fluide :

Équation 49

$$\tau = \frac{dv}{dz} \dot{\gamma} = \dot{\gamma} \eta$$

La viscosité η est donc égale au rapport $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$. La courbe $\tau(\dot{\gamma})$, appelée "rhéogramme", présente des allures différentes suivant selon la nature des fluides (Figure 27) .

Un fluide est dit "newtonien" si sa viscosité est constante en fonction du taux de cisaillement (Figure 27 (a)). C'est le cas de nombreux liquides simples, tels que l'eau ou le glycérol.

Un fluide est dit "rhéofluidifiant" si sa viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente (Figure 27 (b)). C'est le cas par exemple des bonnes peintures qui sont fluides à l'étalement mais plus visqueuses sur le mur, évitant ainsi les "coulures".

Un fluide est dit "rhéoépaississant" si sa viscosité augmente lorsque le taux de cisaillement augmente (Figure 27 (c)). C'est le cas par exemple d'une suspension concentrée de maïzena.

Un fluide est dit à seuil s'il faut dépasser un seuil en contrainte τ_s avant qu'il ne puisse s'écouler (Figure 27 (d)). C'est le cas par exemple du fluide injecté au niveau du train de tige dans un forage pétrolier.

Il existe évidemment des fluides présentant des mélanges de ces différents comportements, ainsi que des fluides dont le comportement en écoulement dépend de leur composition, ce qui se manifeste par exemple par une hystérésis dans le rhéogramme (les courbes correspondant à une montée et à une descente en taux de cisaillement ne se superposent pas).

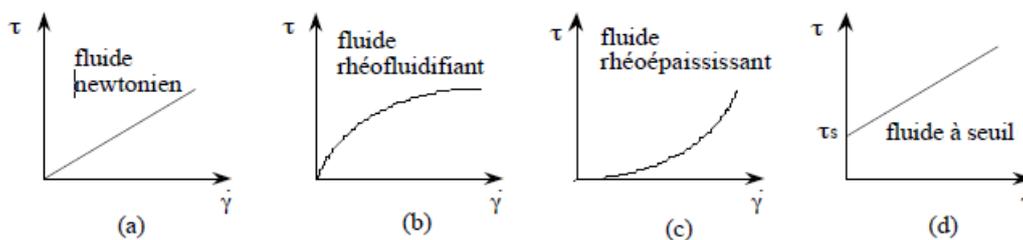


Figure 27 : Exemple de rhéogrammes selon le comportement du fluide

Il y a plusieurs types de viscosimètres. Les plus couramment utilisés sont les viscosimètres capillaires et les viscosimètres à cylindres rotatifs. Pour réaliser les mesures, nous avons utilisé un rhéomètre (Kinexus Malvern) avec une géométrie conique de diamètre 40 mm équipé de pièces de révolution coaxiales. Le mouvement rotatoire d'une pièce de révolution par rapport à une pièce laissée fixe permet d'imposer un écoulement laminaire à l'échantillon situé entre les deux pièces. Les géométries utilisées se composent d'un plan fixe et d'un cône mobile d'angle α . Le mouvement oscillatoire est transmis via le rotor fixé à la base du cône. La température est régulée par un effet Peltier sous le plan fixe. Toutes les expériences sont réalisées à une température de 20°C. L'échantillon est placé à l'aide d'une pipette Pasteur.

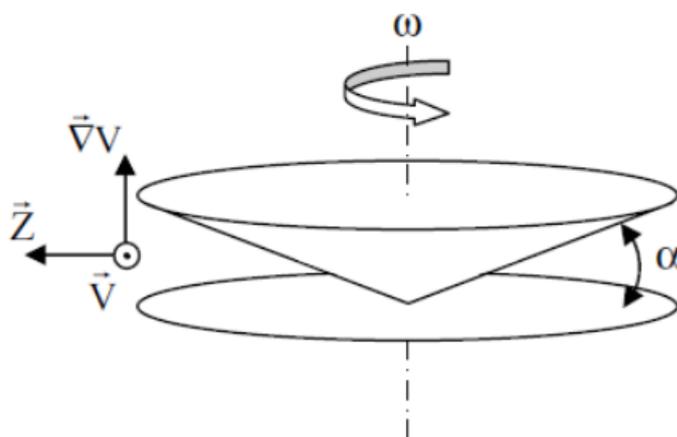
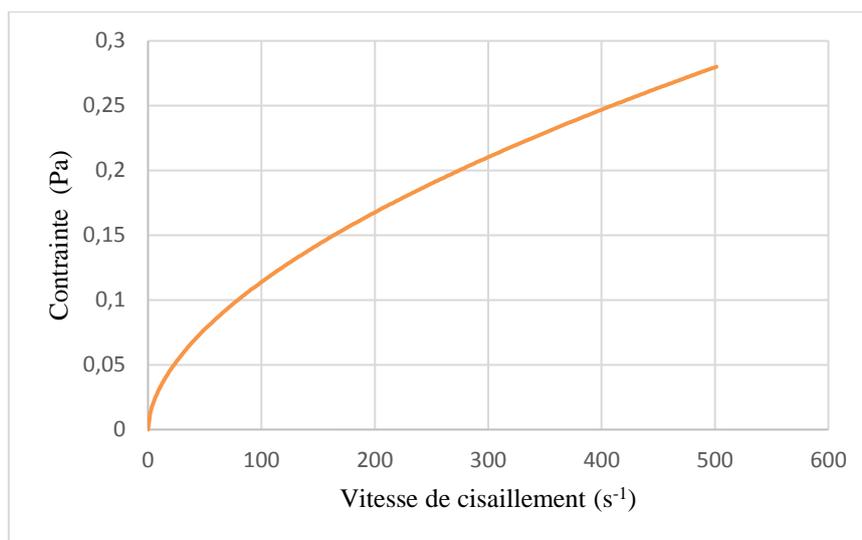


Figure 28 : Cellule de cisaillement en géométrie cône-plan [152]

Des rhéogrammes des trois solvants ont été réalisés, les contraintes imposées sont comprises entre 0 et 0,5 Pa (Figure 29). Nous constatons des viscosités amplement supérieures pour les liquides ioniques par rapport à l'acétonitrile. Dans le cas du (Emim) (Tf₂N), une viscosité moins élevée que celle du (Bmim) (Tf₂N) est observée. Pour l'acétonitrile, dans les mêmes conditions opératoires, la viscosité observée est presque 100 fois moins élevée que celle du liquide ionique le moins visqueux de notre étude (Emim) (Tf₂N) et presque 150 fois moins élevée que celle du (Bmim) (Tf₂N) (Tableau 11). Les valeurs obtenues pour les trois solvants sont du même ordre de grandeur que celles observées dans la littérature [153]. Néanmoins, des écarts de valeurs de viscosités des liquides ioniques sont fréquemment constatés dans la littérature. En effet, la viscosité est une des propriétés physico-chimiques les plus sensibles à la présence de polluants extérieurs comme l'eau. Dans le cas du (Emim) (Tf₂N) et du (Bmim) (Tf₂N) et pour des teneurs en eau inférieures à 50 ppm, la viscosité à 20°C est de 70 et 31 mPa.s pour notre fournisseur contre 52 et 34 mPa.s pour Bonhote *et al.* [105]. Dans notre cas, les liquides ioniques analysés ont un comportement de type Newtonien. L'acétonitrile est quant à lui, un fluide non-Newtonien (Figure 29). Il a un comportement typiquement rhéofluidifiant, c'est-à-dire que sa viscosité dynamique diminue lorsque le taux de cisaillement augmente (il devient plus fluide quand la vitesse d'écoulement croît).

a)



b)

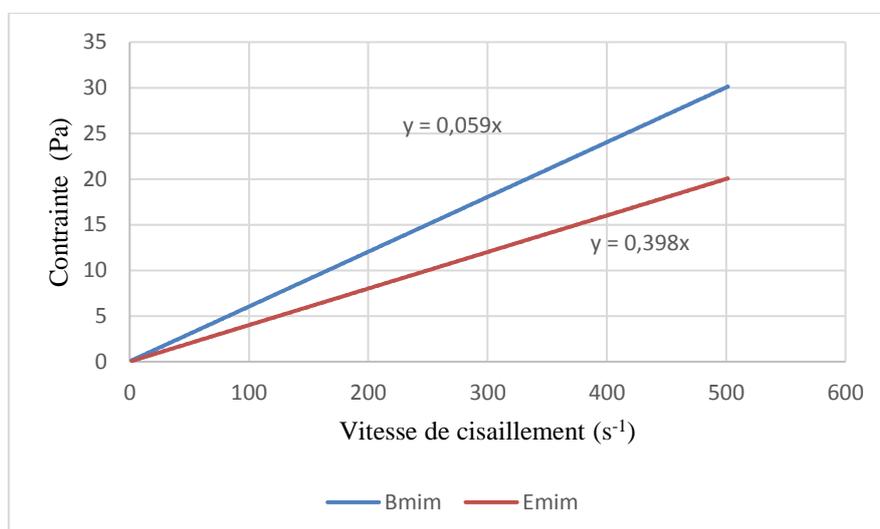


Figure 29 : Rhéogrammes caractéristiques des solvants. (a) Acétonitrile ; (b) les liquides ioniques : (Bmim) (Tf₂N) (bleu), (Emim) (Tf₂N) (rouge)

Solvant	ρ / (g.cm ⁻³)	η_d / (mPa.s)
(Bmim) (Tf ₂ N)	1,43	59,9
(Emim) (Tf ₂ N)	1,52	39,8
CH ₃ CN	0,78	0,36

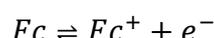
Tableau 11 : Valeurs expérimentales de la densité et de la viscosité dynamique des solvants

B) Comportement électrochimique

1) Analyse électrochimique

L'un des couples redox les plus utilisés comme système modèle pour les études électrochimiques est le couple ferricinium / ferrocène.

Équation 50



Notre choix pour le couple ferricinium / ferrocène a été conforté par l'étude de Matsumiya *et al.* En effet, ils ont observé que la réaction d'oxydation du ferrocène garde son caractère réversible dans des liquides ioniques basés sur le cation tétraalkylammonium [128].

La technique électrochimique utilisée est la voltamétrie cyclique qui consiste à réaliser plusieurs balayages entre deux potentiels fixes. Le courant est alors mesuré pour toutes les valeurs de potentiel. Les réactions sont de trois types, celles dites irréversibles, quasi-réversibles et réversibles (au sens électrochimique, en l'absence de réaction chimique associée).

- Dans le cas d'une réaction où la cinétique de transfert de charge est plus lente que la cinétique de transfert de matière, la réaction est alors irréversible. Les voltampérogrammes qui découlent d'un système irréversible présentent soit un pic unique de courant pour le balayage aller et aucun pic pour le balayage retour, soit des pics asymétriques.
- Une réaction électrochimique est dite réversible quand la cinétique du transfert de matière est lente par rapport à la cinétique du transfert électronique. Les voltampérogrammes cycliques sont alors caractérisés par des potentiels de pics (anodiques et cathodiques) totalement indépendants de la vitesse de balayage en potentiel. L'écart entre les deux potentiels de pics suit la relation suivante :

Équation 51

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} = \frac{2,3RT}{nF}$$

Le courant de pic est directement proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel pour un système diffusif. Un rapport des intensités des pics anodiques et cathodiques qui doit être égal à 1.

- Il existe naturellement des cas intermédiaires selon le potentiel appliqué à l'électrode. Dans ce cas, le système est quasi-réversible. Des valeurs de potentiels de pics qui augmentent avec la vitesse de balayage de potentiel sont observées. Cette fois-ci l'écart entre les deux potentiels des pics est décrit par la relation suivante :

Équation 52

$$\Delta E_p \geq \frac{2,3RT}{nF}$$

Nous avons réalisé des courbes de polarisation pour les deux liquides ioniques et l'acétonitrile. Ces courbes sont enregistrées à différentes vitesses de balayages en potentiel (10, 20, 50, 100, 150 et 200 mV.s⁻¹). L'acquisition des voltampérogrammes cycliques est effectuée en direction des potentiels anodiques puis vers les potentiels cathodiques.

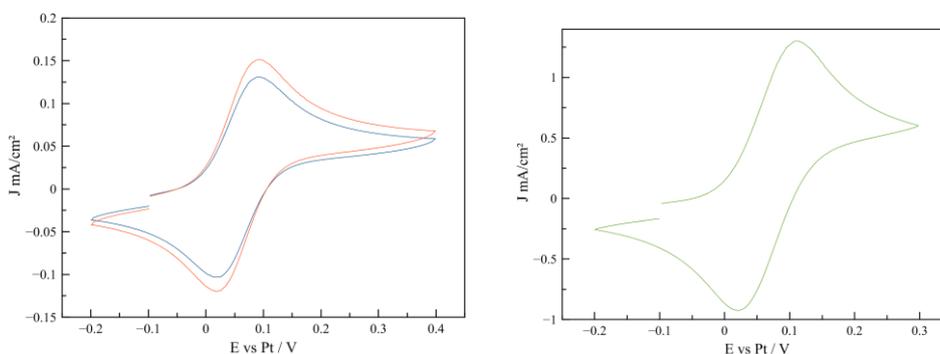


Figure 30 : Voltampérogrammes cycliques du ferrocène dans les deux liquides ioniques : (Bmim) (Tf₂N) (bleu), (Emim) (Tf₂N) (orange) et l'acétonitrile (vert) sur une électrode de platine (S = 0.07cm²) à 100 mV/s

Sur le cyclovoltampérogramme des liquides ioniques (Figure 30), la présence de deux pics de courant est constatée. Ces deux pics traduisent la réaction d'oxydo-réduction du ferrocène. Le pic anodique correspond à l'oxydation du ferrocène tandis que le pic cathodique correspond à la réduction du ferricinium. Les mêmes observations sont constatées sur le cyclovoltampérogramme de l'acétonitrile. Les variations des vitesses de balayage de potentiel n'ont pas d'influence sur les potentiels de pics d'oxydation et de réduction pour les trois électrolytes. Pour les liquides ioniques, des écarts de

potentiels entre les deux pics anodique et cathodique proches des valeurs décrites dans la littérature sont observés. Les écarts de potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique pour l'acétonitrile sont eux aussi proches des valeurs ΔE_p connues pour une espèce électroactive avec un seul électron réagissant dans l'acétonitrile avec un ΔE_p de l'ordre de 0,1V. Nous avons aussi calculé le potentiel de demi-pic.

Équation 53

$$E_{p_{\frac{1}{2}}} = \frac{E_{p_a} + E_{p_c}}{2}$$

La variation de vitesse de balayage de potentiel n'influence pas le potentiel de demi-pic, confirmant la tendance de réversibilité de la réaction dans ces électrolytes. Pour les trois solvants, le potentiel de demi-pic ne varie pas beaucoup entre les solvants même si le potentiel de demi-pic est plus faible pour le (Emim)(Tf₂N), ce qui signifie que la réaction d'oxydation du ferrocène est favorisée dans ce solvant. Enfin, nous avons observé le rapport des intensités des pics I_{p_a} / I_{p_c} . Les intensités sont plus faibles dans les liquides ioniques que dans l'acétonitrile. Ces différences d'intensités importantes sont liées à la viscosité plus élevée des liquides ioniques. Les rapports d'intensité sont proches de 1, confirmant que seul le transfert électronique se produit sans aucune réaction chimique. Dans les trois solvants, le ferricinium est assez stable et le transfert électronique est réversible avec l'apparition du second pic cathodique.

Electrolyte	V_{balayage} (V.s ⁻¹)	E_{pa} (V/Pt)	E_{pc} (V/Pt)	E_{p} (V)	$E_{\text{p}1/2}$ (V/Pt)	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$
(Bmim) (Tf ₂ N)	0,01	0,093	0,030	0,063	0,0615	0,96
	0,02	0,095	0,032	0,063	0,0635	0,97
	0,05	0,093	0,029	0,064	0,0610	0,98
	0,1	0,094	0,030	0,064	0,0620	0,95
	0,15	0,095	0,028	0,067	0,0615	0,95
	0,2	0,097	0,030	0,067	0,0635	0,96
(Emim) (Tf ₂ N)	0,01	0,086	0,018	0,068	0,0520	1,02
	0,02	0,088	0,019	0,069	0,0535	1,01
	0,05	0,083	0,015	0,068	0,0490	0,99
	0,1	0,086	0,017	0,069	0,0515	0,97
	0,15	0,087	0,016	0,071	0,0515	0,96
	0,2	0,085	0,016	0,069	0,0505	0,98
CH ₃ CN	0,01	0,110	0,024	0,086	0,0670	0,95
	0,02	0,110	0,025	0,085	0,0675	0,97
	0,05	0,120	0,027	0,093	0,0735	0,96
	0,1	0,120	0,025	0,095	0,0725	0,98
	0,15	0,130	0,026	0,104	0,0780	0,97
	0,2	0,120	0,027	0,093	0,0735	0,96

Tableau 12 : Données électrochimiques pour une voltamétrie cyclique du couple ferricinium / ferrocène à différentes vitesses de balayage : (Bmim) (Tf₂N), (Emim) (Tf₂N) et l'acétonitrile sur une électrode de platine (S= 0.07 cm²)

2) Fenêtre électrochimique des solvants et coefficient de diffusion du ferrocène :

Pour obtenir la fenêtre électrochimique de chaque solvant, nous avons employé la voltamétrie linéaire en régime stationnaire (1 mV.s⁻¹). Le volume du solvant placé dans le réacteur est de 5 mL.

Dans un second temps pour déterminer le coefficient de diffusion du ferrocène, nous utilisons la voltamétrie cyclique. Les voltampérogrammes sont réalisés pour plusieurs vitesses de balayage de potentiel 10 ; 20 ; 50 ; 100 ; 150 et 200 mV.s⁻¹. Le coefficient de diffusion est retrouvé grâce à la méthode de calcul dite directe. Cette méthode est basée graphiquement sur l'évolution de la densité de courant au pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et sur l'équation de Randles-Sevick :

Équation 54

$$J_p = \pm 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} v_{\text{balayage}}^{\frac{1}{2}} C^0$$

J_p : densité de courant au pic, n : nombre d'électrons échangés, D : coefficient de diffusion de l'espèce, v_{balayage} : vitesse de balayage, C^0 : Concentration en espèce au cœur de la solution

Pour observer l'étendue de la fenêtre électrochimique des liquides ioniques et de l'acétonitrile, des voltampérogrammes linéaires à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ont été enregistrés. Les voltampérogrammes obtenus ont montré que les deux liquides ioniques ont une plage électrochimique plus grande que celle de l'acétonitrile. La fenêtre électrochimique du (Bmim) (Tf_2N) est de 4.5V , celle du (Emim) (Tf_2N) est de 4.4V et celle de l'acétonitrile est de 3.7V (Figure 31).

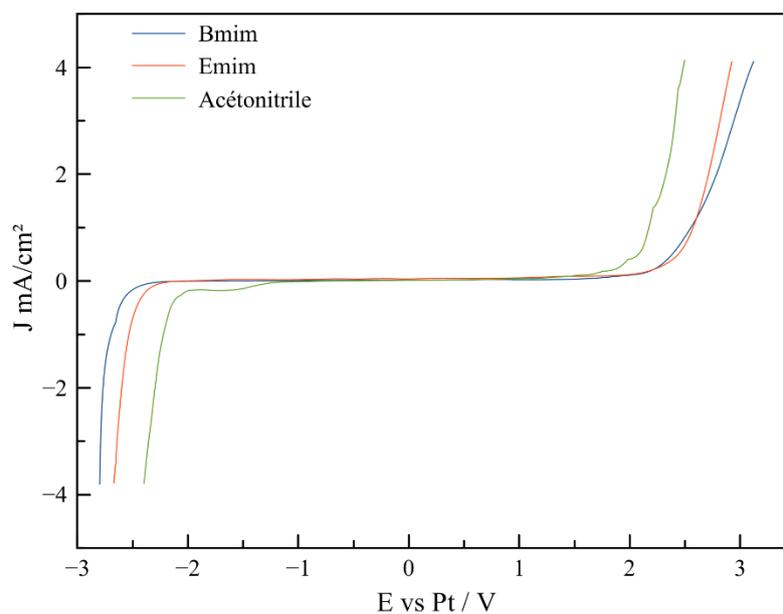


Figure 31 : Voltampérogrammes linéaires $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour (Bmim) (Tf_2N) (bleu), (Emim)(Tf_2N) (orange) et acétonitrile (vert)

Dans un second temps, d'un point de vue électrochimique, nous avons déterminé le coefficient de diffusion du ferrocène dans chaque solvant employé. Pour ce faire, des voltamétries cycliques pour plusieurs vitesses de balayage ($10 ; 20 ; 50 ; 100 ; 150$ à $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) ont été effectuées. La méthode de calcul utilisée est la méthode directe qui se base sur l'équation de Randles-Sevick. L'évolution de la densité de courant au pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage a été réalisée. Pour les trois solvants, il y a une proportionnalité entre la densité de courant et la racine carrée de la vitesse de balayage et les droites passent par l'origine. Cette tendance confirme que pour les solvants de l'étude, la réaction électrochimique est réversible et le système diffusif (Figure 32). Les valeurs des coefficients de diffusion du ferrocène sont respectivement de $2,12\cdot 10^{-9}$; $3,17\cdot 10^{-11}$ et $2,4\cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ pour l'acétonitrile, le (Emim) (Tf_2N) et le (Bmim) (Tf_2N).

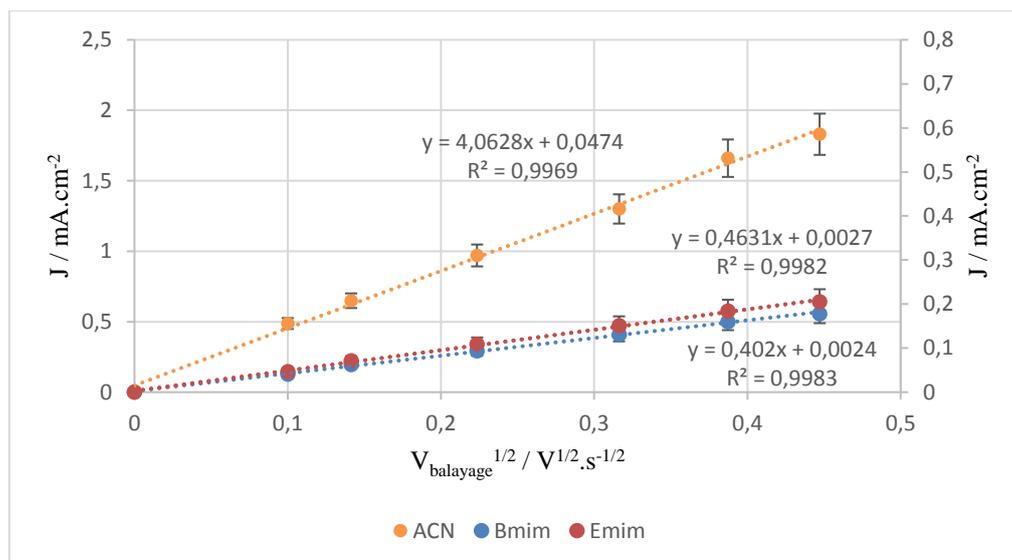


Figure 32 : Evolution de la densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en milieu (Bmim) (Tf₂N), (Emim)(Tf₂N) et acétonitrile

Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que les valeurs présentes dans la littérature. Une nouvelle fois, une dispersion des résultats dans la littérature causée par les polluants comme l'eau est rencontrée. Les valeurs bibliographiques sont comprises entre $1,70 \cdot 10^{-11}$ et $2,90 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le (Bmim) (Tf₂N) par exemple. Schröder *et al.* ont montré qu'une augmentation de la concentration en eau engendre une augmentation du coefficient de diffusion dans les liquides ioniques [124,154].

Les valeurs obtenues dans les liquides ioniques sont très faibles. En effet, suivant le liquide ionique, elles sont entre 60 et 90 fois plus faibles que le coefficient de diffusion dans l'acétonitrile. Ces résultats sont logiques par rapport au modèle de Stokes-Einstein. Selon ce modèle, le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la viscosité dynamique du milieu et étant donnée la grande viscosité des liquides ioniques, il en résulte de faibles coefficients de diffusion du ferrocène. De plus, pour une particule sphérique, le modèle s'exprime par la relation suivante :

Équation 55

$$r_s = \frac{k_B T}{6\pi\eta_d D}$$

Les rayons de Stokes du ferrocène dans les trois solvants ont été calculés. Pour l'acétonitrile, le rayon trouvé est de 0,279 nm, celui du (Emim) (Tf₂N) de 0,169 nm et pour le (Bmim) (Tf₂N), il est de 0,148 nm. Les rayons sont plus faibles dans les liquides ioniques que dans l'acétonitrile. De plus, les rayons de Stokes dans le (Emim) (Tf₂N) et le (Bmim) (Tf₂N) sont inférieurs à la longueur de la liaison

Fe-C dans le ferrocène qui est proche de 0.206 nm. Ces calculs permettent d'avancer que l'équation simple de Stokes-Einstein, décrivant le mouvement d'une particule sphérique en milieu homogène, ne s'applique certainement pas au sein des liquides ioniques. Selon la théorie de Dahms-Ruff, la surestimation du coefficient de diffusion proviendrait de l'auto-échange électronique entre les formes oxydées et réduites. Le coefficient de diffusion réel serait alors décrit tel que [132] :

Équation 56

$$D_{phys} = D_{app} - D_{SE}$$

Avec : $D_{SE} = \frac{k_{ex}C^0\vartheta^2}{6}$

Cependant, pour une concentration de ferrocène de 3mM, le D_{SE} est de l'ordre de $10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Au vu des valeurs de coefficient de diffusion obtenues dans les liquides ioniques de l'ordre de $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, la contribution de l'auto-échange est négligeable par rapport au coefficient de diffusion du ferrocène et ne permet donc pas d'expliquer les faibles rayons de Stokes observés. Matsumiya *et al.* ont trouvé des résultats similaires et ont avancé que la forme du ferrocène est plus proche d'une colonne que d'une sphère, ce qui pourrait expliquer les résultats obtenus [155]. Pour sa part, Vorotyntsev *et al.* [130], proposent une description alternative du processus comme la propagation de la sphère à travers un milieu visqueux (dont la dynamique interne est décrite par l'équation de Stokes) mais avec une surface parfaitement glissante de la sphère. En présence de liquide ionique visqueux, un changement du dénominateur est à prendre en compte avec l'absence de friction. Avec cette théorie, nous observons des rayons de Stokes, pour les deux liquides ioniques, supérieurs à la longueur de la liaison Fe-C dans le ferrocène qui est proche de 0.206 nm.

Équation 57

$$r_{s2} = \frac{k_B T}{4\pi\eta_d D}$$

Solvant	Domaine d'électro-inactivité / Pt (V)	$10^{11}.D / (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$ Fc	$r_s / (\text{nm})$ Fc	$r_{s2} / (\text{nm})$ Fc
(Bmim) (Tf ₂ N)	4,5	2,4	0,148	0.222
(Emim) (Tf ₂ N)	4,4	3,17	0,169	0.268
CH ₃ CN	3,7	212,7	0,279	-

Tableau 13 : Valeurs expérimentales des propriétés électrochimiques physico-chimiques des solvants

Chapitre 2 : Conception et caractérisation du microsonoréacteur nouvelle génération

A) Dispositif expérimental

1) Dispositif ultrasonore

Au cours de notre étude, les ultrasons basses fréquences sont produits par un générateur électrique couplé à un transducteur piézoélectrique. Le but du transducteur est de transformer l'énergie électrique en une énergie acoustique. Les vibrations générées par les céramiques piézoélectriques sont amplifiées. L'amplitude de vibration peut être modifiée grâce à une variation de la puissance électrique. A noter que le transducteur doit être refroidi lors des essais du fait de l'échauffement des céramiques. Les céramiques ne doivent pas atteindre la température de Curie, température critique où elles perdent leurs propriétés piézo-électriques. Le dispositif ultrasonore est composé d'un générateur Sinaptec Nextgen et d'un transducteur pouvant délivrer une puissance électrique maximum de 350W à une fréquence de 20 kHz et d'une sonotrode de diamètre actif en titane de 25 mm.



Figure 33 : Transducteur et générateur basse fréquence

2) Evolution du micro-sonoréacteur au fil du temps

Au milieu des années 2000, lorsque le laboratoire UTINAM a eu besoin d'un microsonoréacteur pour de nouveaux travaux réalisés par Cédric Costa [156], il a été nécessaire de concevoir un nouveau réacteur adapté aux essais de sonoélectrochimie en milieu liquide ionique. Les microsonoréacteurs de première et seconde génération furent conçus en partant de l'idée originale des sonoréacteurs développés par J. Klima et C. Bernard [157]. Leur sonoréacteur est composé d'une double enveloppe en verre au sein duquel circule le fluide caloporteur. L'originalité de ce type de sonoréacteur porte sur la présence du transducteur au sein du liquide réfrigérant. Le liquide de refroidissement au sein de la double enveloppe peut être pressurisé pour limiter la cavitation et donc minimiser les pertes d'énergie améliorant ainsi la transmission des ondes ultrasonores à la cellule réactionnelle. L'érosion de ce type de réacteur est plus lente que celle d'un réacteur dit direct.

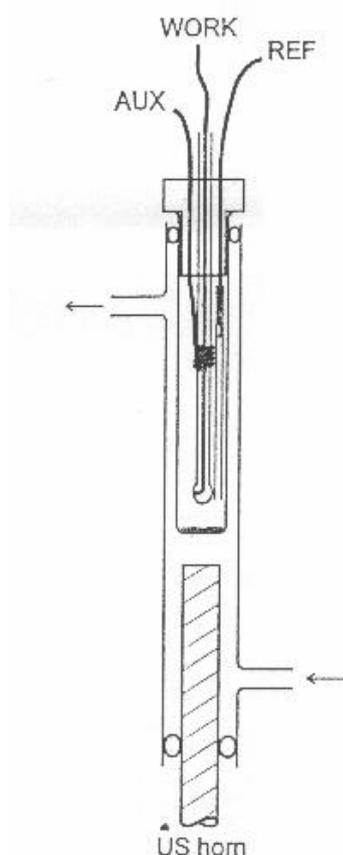


Figure 34 : Sonoréacteur mis au point par J. Klima et B. Bernard [157]

Pour l'ensemble des sonoréacteurs créés dans le laboratoire, le cahier des charges a dû respecter des conditions imposées par son futur fonctionnement. En effet, leurs utilisations sont principalement

dédiées à l'emploi d'électrolytes assez coûteux comme les liquides ioniques, d'où le besoin d'un volume réduit de quelques millilitres. La nécessité de transmettre le mieux possible la puissance acoustique au milieu réactionnel tout en isolant le transducteur de la solution pour supprimer tout risque de réactions électrochimiques supplémentaires est à prendre en compte. Le sonoréacteur doit permettre l'utilisation de transducteurs de différents diamètres jusqu'à 25 mm. Afin de réaliser des mesures électrochimiques le couvercle du réacteur permet de positionner trois électrodes (Figure 37). L'électrode de travail et le transducteur seront face à face dans le réacteur, de type « face-on ». Pour l'emploi des électrolytes spécifiques et très sensibles aux polluants extérieurs, il est important de protéger le milieu où se déroule la réaction. Il est aussi essentiel de pouvoir contrôler les gaz présents dans le sonoréacteur.

Le réacteur première génération est composé de plusieurs parties. La partie principale est une cellule cylindrique en pyrex double enveloppe de 25 mm de diamètre permettant la circulation du liquide de refroidissement. La cellule possède deux entrées latérales rendant possible la circulation des gaz pour saturer le solvant. Le tout est recouvert d'un bouchon (famille GL25) permettant d'introduire le système à trois électrodes tout en garantissant l'étanchéité du système. Pour un transducteur de 20 kHz, la demi-longueur d'onde dans l'eau est de 3.7 cm ($=1500/(20 \cdot 10^3 \cdot 2)$), la bonne transmission des ultrasons dans ces conditions devrait être assurée en fixant la distance entre la sonotrode et l'électrode de travail à la demi-longueur d'onde (Figure 35). Le circuit de refroidissement permet de contrôler la température du milieu réactionnel et peut être pressurisé jusqu'à 1,5 bar. Pour cela, il est nécessaire d'employer une pompe pouvant être directement intégrée dans le cryothermostat comme dans notre cas avec le Julabo FL1703, un manomètre et une vanne pointeau. A noter qu'une surpression de 1,5 bar modifie (augmentation) le seuil de cavitation. La surpression dans le liquide de refroidissement présente des risques pour le manipulateur, d'où le besoin d'un système de sécurité. Pour cela, une pièce métallique en forme de « U » avec deux encoches a été réalisée. Cette pièce maintient le système en compression en se fixant sur la partie basse du système de refroidissement et aussi sur le bouchon du réacteur. Cette pièce limite le risque de voir la cellule éjectée.

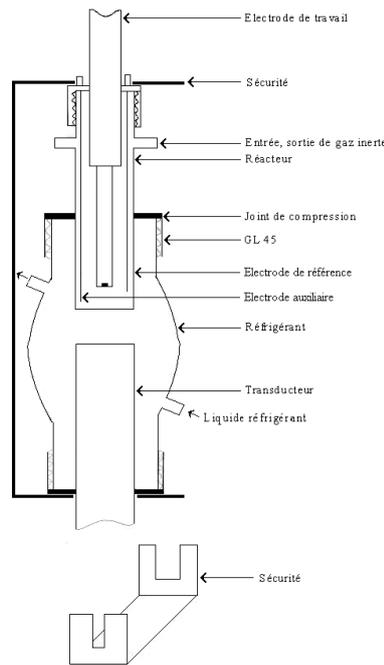


Figure 35 : Réacteur première génération [146]

Le sonoréacteur de seconde génération est une combinaison de la première génération et du sonoréacteur de Klima et Bernard. Il est composé d'une double enveloppe au sein de laquelle le liquide de refroidissement évolue sous pression. La différence avec la première génération est que l'enveloppe externe est cette fois-ci solidaire avec le réacteur. Cette nouvelle version en un seul bloc permet de supprimer la déformation locale du système sous l'effet de la surpression. Pour la seconde génération, les entrées latérales sont supprimées. L'injection des gaz est dans le couvercle en pyrex avec 5 entrées. Ces différentes entrées sont à la fois utiles pour le montage à trois électrodes ainsi que pour le contrôle des gaz dans le réacteur (Figure 36).

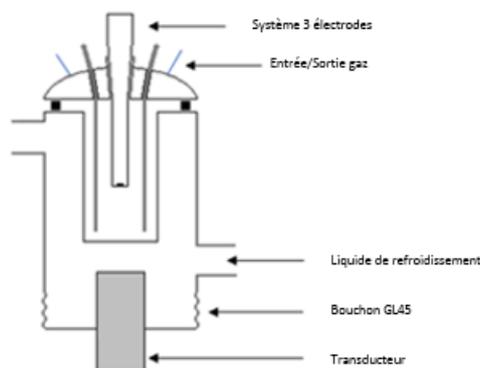


Figure 36 : Réacteur de seconde génération [146]

Chapitre 2 : Conception et caractérisation du microsonoréacteur nouvelle génération

Pour le réacteur de troisième génération, il est en grande partie semblable au réacteur de seconde génération. Cependant, le bas du sonoréacteur a été modifié. Le bouchon permettant de faire la liaison entre le réacteur et le transducteur a été supprimé et remplacé par le prolongement de la paroi en verre jusqu'en haut du transducteur. Le sonoréacteur est maintenu au transducteur par un système de brides usinées au laboratoire afin de respecter les conditions opératoires. Le système de refroidissement est toujours en circulation dans la double enveloppe sous pression selon le besoin. Le but de la modification du bouchon par une paroi en verre et une bride de serrage conçu avec une collerette située sur un nœud de déplacement de la sonotrode est de réduire les contraintes sur celle-ci ainsi que d'assurer une meilleure stabilité du système et notamment pour l'étanchéité avec ce nouveau réacteur.

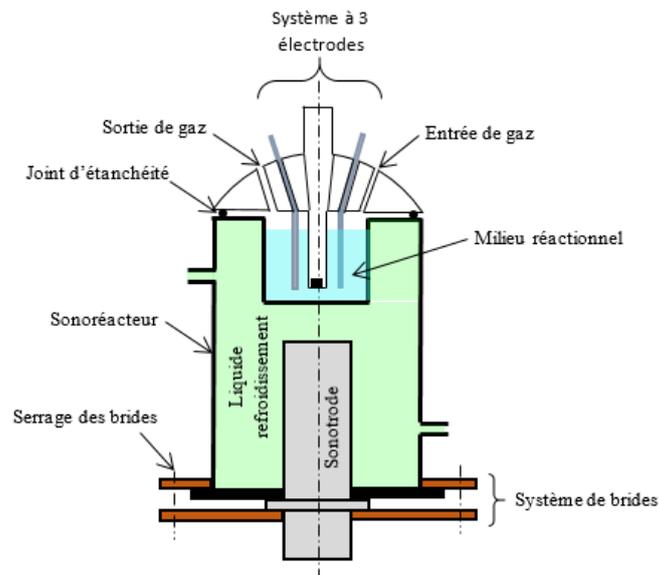


Figure 37 : Réacteur de troisième génération

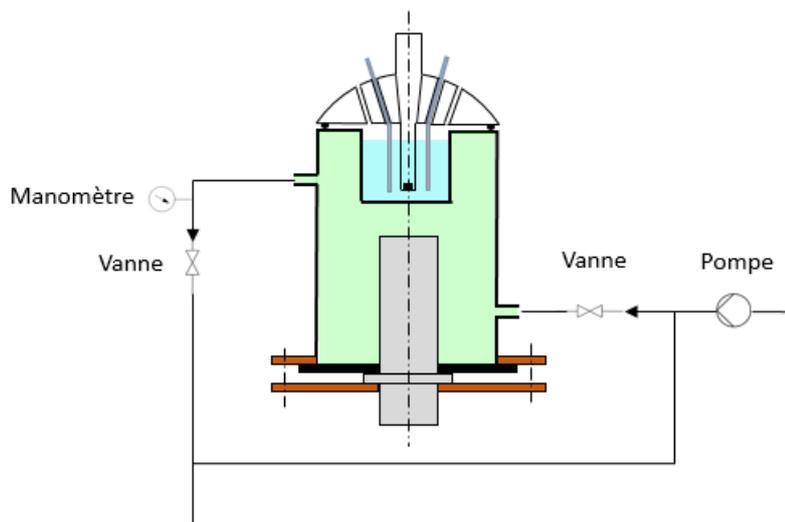


Figure 38 : Schéma montage expérimental complet

B) Caractérisation de l'activité acoustique

1) Calorimétrie

La calorimétrie est une technique de quantification de la puissance acoustique transmise très répandue dans le domaine de la sonochimie. Cette méthode a l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre. La calorimétrie se base sur l'hypothèse que l'énergie acoustique transmise au milieu liquide est transformée en chaleur dans le réacteur. De ce fait, la mesure de l'augmentation de température générée par la propagation ultrasonore dans le milieu au cours du temps permet une estimation réaliste de la puissance acoustique. Il faut aussi que le système soit adiabatique. Dans notre cas, il est nécessaire d'arrêter la circulation du liquide de refroidissement dans la double enveloppe tout en laissant la surpression désirée pour notre sonoréacteur. Habituellement la source d'erreur principale est l'échauffement du transducteur qui peut être pris en compte lors de la mesure calorimétrique, cependant avec le système utilisé dans nos travaux, l'échauffement est minime car il n'y a pas de contact entre le milieu réactionnel et le transducteur.

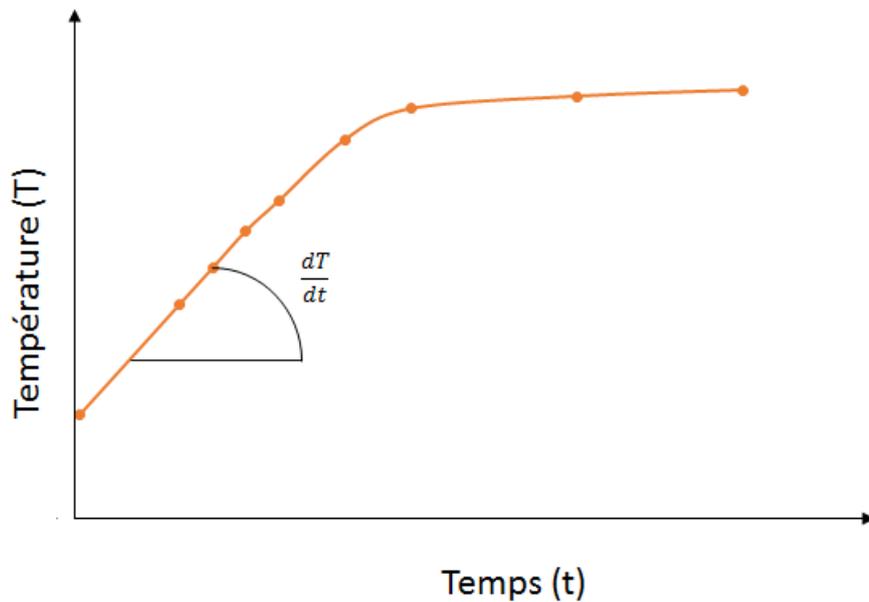


Figure 39 : Principe de la mesure calorimétrique

La mesure de la pente à l'origine pour une courbe de température $T=f(t)$ obtenue sous ultrasons permet de déduire la puissance thermique dans le réacteur, pour un liquide homogène, à partir de l'équation suivante :

Équation 58

$$P_{ac} = m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt}$$

Avec :

- m est la masse de solvant (en kg)
- C_p est la chaleur spécifique massique du solvant ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)

Il est possible d'obtenir le rendement électroacoustique qui est égal au rapport de la puissance acoustique mesurée par calorimétrie sur la puissance électrique fournie au transducteur :

Équation 59

$$\rho = \frac{P_{ac}}{P_e} * 100$$

Chapitre 2 : Conception et caractérisation du microsonoréacteur nouvelle génération

Afin de s'affranchir du diamètre de la sonde ultrasonore, il est préférable de parler d'intensité acoustique (ou intensité transmise) qui représente le rapport de la puissance transmise sur la surface de l'embout du transducteur tel que :

Équation 60

$$I_{ac} = \frac{P_{ac}}{S}$$

Dans un premier temps, il a été nécessaire de réaliser la caractérisation des sonoréacteurs de seconde et troisième génération. En effet, chaque système ultrasonore a des caractéristiques propres liées à sa conception (géométrie). Nos sonoréacteurs étant développés au sein du laboratoire, cette étape est très importante dans notre étude. L'évolution de l'intensité acoustique en fonction de la puissance électrique délivrée par le générateur a été mesurée ; dans un premier temps sans appliquer de surpression, puis avec une surpression de 1,5 bar pour les trois solvants. Pour les deux générations de réacteur, la relation entre l'intensité acoustique et la puissance électrique est linéaire dans les deux cas comme le montre la Figure 40. A noter qu'une intensité acoustique plus faible pour les essais avec la seconde génération de sonoréacteur est constatée. Le système de troisième génération permet une augmentation de la puissance acoustique transmise par rapport aux anciens systèmes. Cette augmentation varie entre 10 et 25 % selon les solvants.

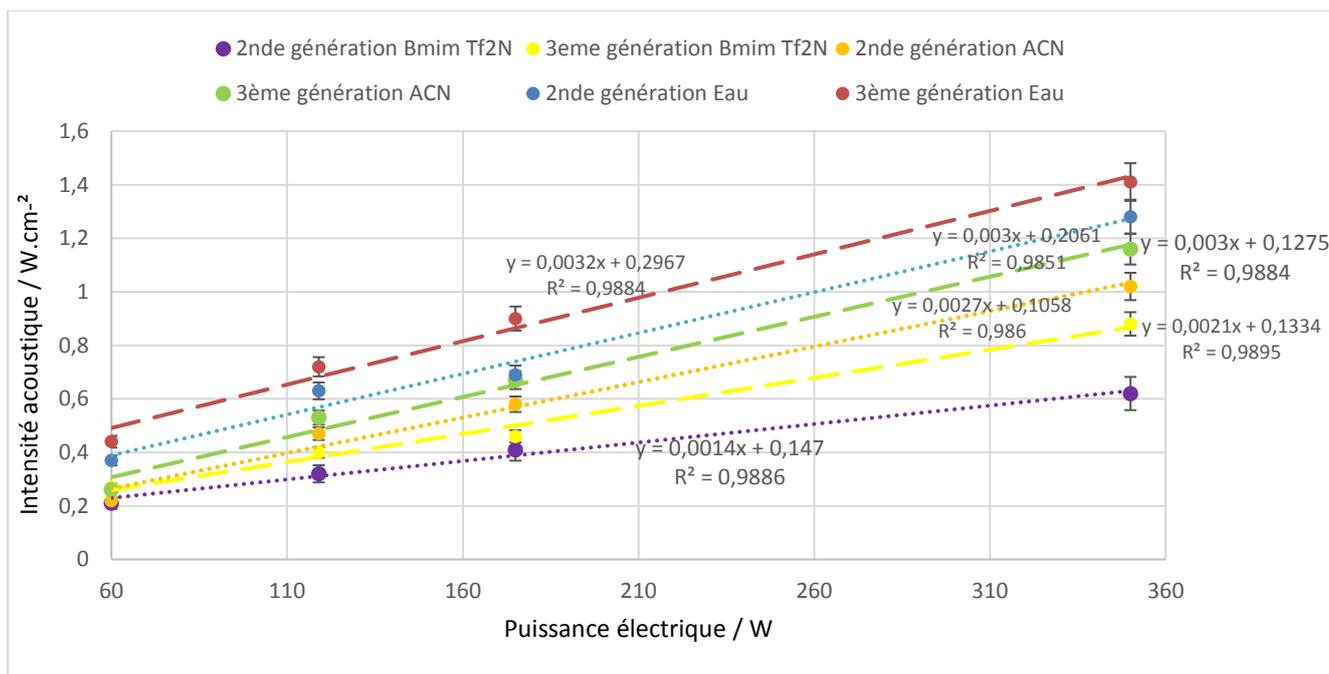


Figure 40 : Evolution de l'intensité transmise en fonction de la puissance électrique pour respectivement les micro-sonoréacteurs de seconde et troisième génération : Bmim (Tf₂N), Acétonitrile et Eau, ΔP = 0 bar

Des pertes d'énergies sont causées par l'atténuation de l'onde et par la cavitation acoustique dans le liquide de refroidissement au sein de la double enveloppe. Nous avons cherché à minimiser ces pertes lors de la conception spécifique du sonoréacteur. Pour limiter ces phénomènes, Angona a étudié l'influence d'une surpression pour limiter les pertes d'énergies [158]. Angona a appliqué des surpressions assez importantes. Dans notre cas il est préférable de limiter la surpression à 1,5 bar maximum pour préserver le sonoréacteur dans le temps. L'augmentation de la surpression va engendrer une élévation du seuil de cavitation et donc limiter ce phénomène afin de mieux transmettre l'énergie au milieu réactionnel. Pour évaluer l'influence de la surpression dans la double enveloppe nous avons observé le rendement acoustique en fonction de la surpression pour quatre pressions différentes, à savoir 0 ; 0,5 ; 1 et 1,5 bar (Figure 41). Les rendements obtenus n'excèdent pas les 7 % pour les trois solvants étudiés. Ces rendements sont assez faibles comparés aux rendements déterminés avec des sonoréacteurs, dit conventionnels, habituellement proches de 20 %. Pour leur part, Mandroyan *et al.* [159] ont observé des rendements jusqu'à 12 % pour de l'eau avec un sonoréacteur classique (réacteur de Compton) pour une sonde de même diamètre et une fréquence similaire à notre cas. Nos résultats sont du même ordre de grandeur que les rendements déterminés par Costa *et al.* avec un rendement maximum de 8% pour l'eau [146]. Les rendements plus faibles de notre étude

s'expliquent par la perte d'énergie dans la double enveloppe, toujours présente mais grandement réduite avec une élévation de la surpression.

De plus, la représentation de l'évolution des rendements en fonction de la surpression permet de dégager une tendance claire dans les trois solvants (Eau, Acétonitrile, Bmim Tf₂N) puisque pour une même puissance électrique, une augmentation presque linéaire du rendement est constatée lors de l'augmentation de la surpression, confirmant la réduction des pertes d'énergie dans le liquide réfrigérant. Cette augmentation est plus importante pour l'eau et le rapport entre le rendement en absence et en présence d'une surpression de 1,5 bar est de trois. Dans le cas de l'acétonitrile et du (Bmim) (Tf₂N), l'élévation du rendement n'est pas autant marquée que dans le cas de l'eau.

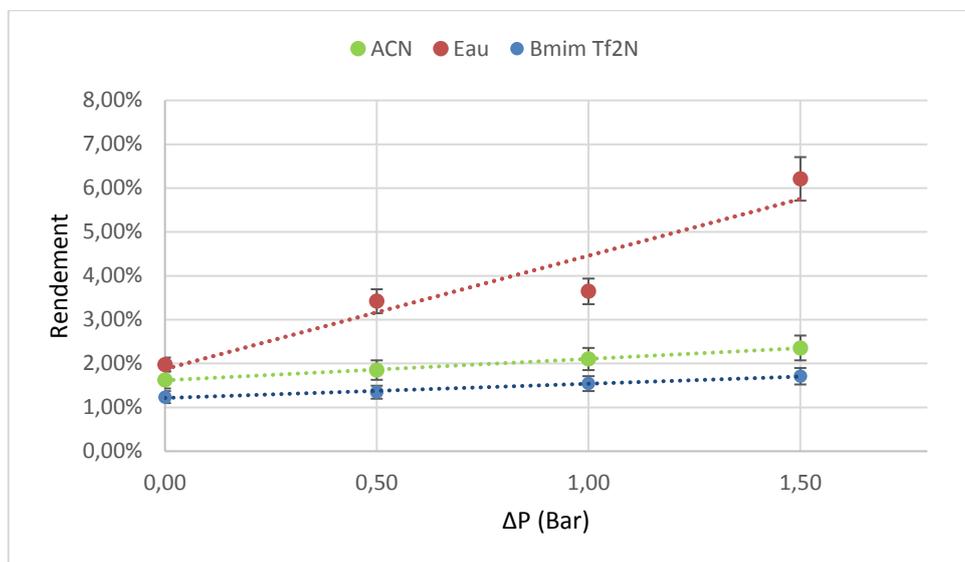


Figure 41 : Evolution du rendement en fonction de la surpression appliquée au liquide réfrigérant ; P_e = 350 W

L'influence de la puissance électrique imposée au système sur l'énergie transmise au milieu a été étudiée. Pour cela, une double variation a été étudiée, à la fois la puissance électrique et la surpression au sein de la double enveloppe. La fréquence des ultrasons est toujours de 20 kHz. L'intensité transmise est représentée en fonction de la puissance électrique fournie au système pour l'eau, l'acétonitrile et le (Bmim) (Tf₂N). Pour les trois solvants étudiés et pour l'ensemble des surpressions appliquées, logiquement, plus la puissance électrique est grande et plus l'intensité transmise croît. Ces variations sont presque linéaires pour les essais réalisés. Une nouvelle fois, en présence d'une surpression, et ce d'autant plus quand la surpression augmente, nous constatons que les intensités transmises sont plus importantes pour une même puissance électrique. L'élévation des intensités obtenues est plus importante dans l'eau avec une augmentation de 300 % entre une absence de

surpression et une surpression de 1.5 bars. Pour les essais dans l'acétonitrile et le (Bmim) (Tf₂N), l'augmentation des intensités transmises en fonction de la puissance électrique délivrée est du même ordre et est proche de 50 %. Ces observations pour des fréquences et des diamètres de sondes identiques à notre étude ont déjà été observées par le passé, notamment par Audrey Mandroyan *et al.* et Costa *et al.* [146,159].

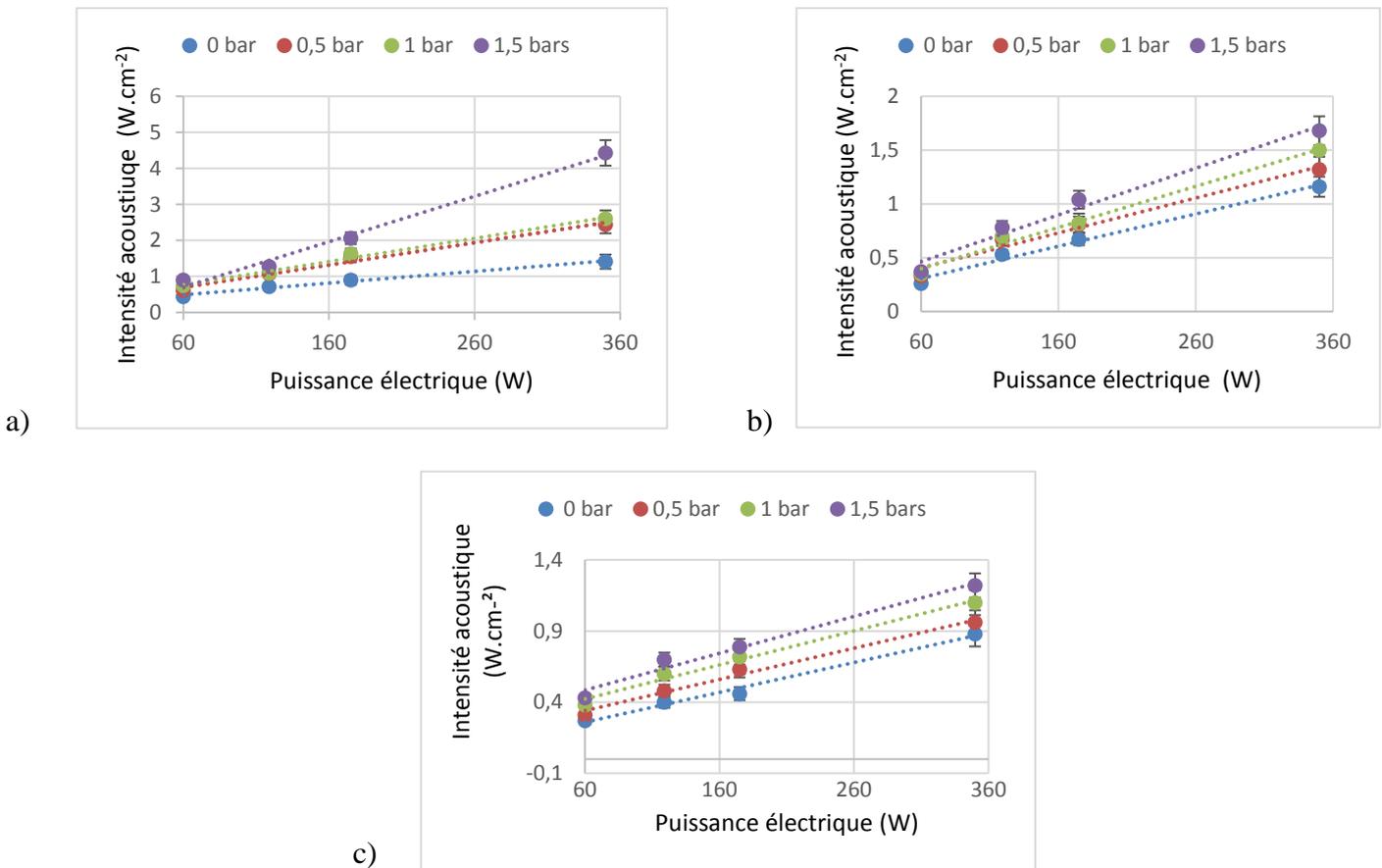


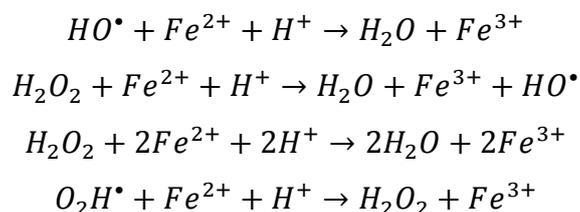
Figure 42 : Evolution de l'intensité transmise en fonction de la puissance électrique délivrée pour plusieurs valeurs de surpression appliquées dans la double enveloppe : pour de l'eau (a), de l'acétonitrile (b) et du (Bmim) (Tf₂N) (c)

2) La dosimétrie de Fricke

Une seconde technique de caractérisation globale est mise en œuvre : la dosimétrie de Fricke. Comme cité précédemment, des effets chimiques sont générés par la cavitation, dans l'eau notamment.

De nos jours, plusieurs techniques de dosimétrie existent et sont toutes fondées sur le pouvoir oxydant des radicaux libres ou de certaines molécules formées. Notre expérience nous a poussés à choisir la dosimétrie de Fricke pour la simplicité de la méthode. Ce choix a aussi été dicté par la meilleure stabilité des solutions pour cette méthode. Lors de l'implosion des bulles de cavitation, les énergies libérées sont très grandes et induisent la formation de radicaux libres. Ces radicaux libres sont créés par la sonolyse de l'eau.

Dans le cas de la dosimétrie de Fricke [160], la méthode consiste en un dosage par spectrophotométrie des ions Fe^{3+} produits lors de l'oxydation des ions Fe^{2+} . En présence d'ultrasons, les ions Fe^{2+} sont oxydés par les radicaux libres et des molécules oxydantes comme H_2O_2 de la solution, pour former les ions Fe^{3+} . Grâce à l'équation bilan, combinaison des deux équations précédentes, il est possible alors d'en déduire la concentration en ions Fe^{3+} et donc un rendement global d'énergie absorbée par le milieu réactionnel.



Le rendement global s'écrit alors :

$$G(Fe^{3+}) = G(HO^\bullet) + 2G(H_2O_2) + 3G(O_2H^\bullet)$$

Le rendement d'énergie G est calculé à partir de la relation suivante :

Équation 61

$$G(Fe^{3+}) = \frac{[Fe^{3+}]}{E_{ac}} \cdot V$$

E_{ac} est l'énergie acoustique au milieu de propagation. Elle s'exprime en Joules et est calculée à partir de la puissance acoustique.

$$E_{ac} = P_{ac} * t_s$$

Avec :

- $[Fe^{3+}]$ est la concentration en ions Fe^{3+} ($mol.L^{-1}$)
- V , le volume de solution (L)
- E_{ac} , l'énergie acoustique au milieu est calculée à partir de la puissance acoustique déterminée par calorimétrie (W)
- t_s est le temps de sonication (s)

Cependant, il faut rester prudent quant à l'interprétation du rendement sonochimique puisque les radicaux sont des espèces très réactives et une partie se recombinent entre elles. La mesure indique l'activité chimique produite par la cavitation. La dosimétrie est réalisée avec une solution de sel de Mohr ($Fe(SO_4)_2(NH_4)_2, 6H_2O$), en milieu acide.

La composition de la solution est la suivante :

- $0,25,10^{-3} mol.L^{-1}$ de $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2, 6H_2O$
- $0,4 mol.L^{-1}$ de H_2SO_4
- $1.10^{-3} mol.L^{-1}$ de $NaCl$

Avant de réaliser les mesures de dosimétrie de Fricke, il est nécessaire d'effectuer la courbe d'étalonnage pour connaître l'évolution de l'absorption en fonction de la concentration en ions ferriques. La droite obtenue passe par l'origine et avec un coefficient de corrélation proche de 1. Les valeurs de la pente de la courbe d'étalonnage et de celle de Iida [160] sont proches. Cette mesure de concentration en ions ferriques est effectuée par spectrométrie optique d'absorption à 304 nm.

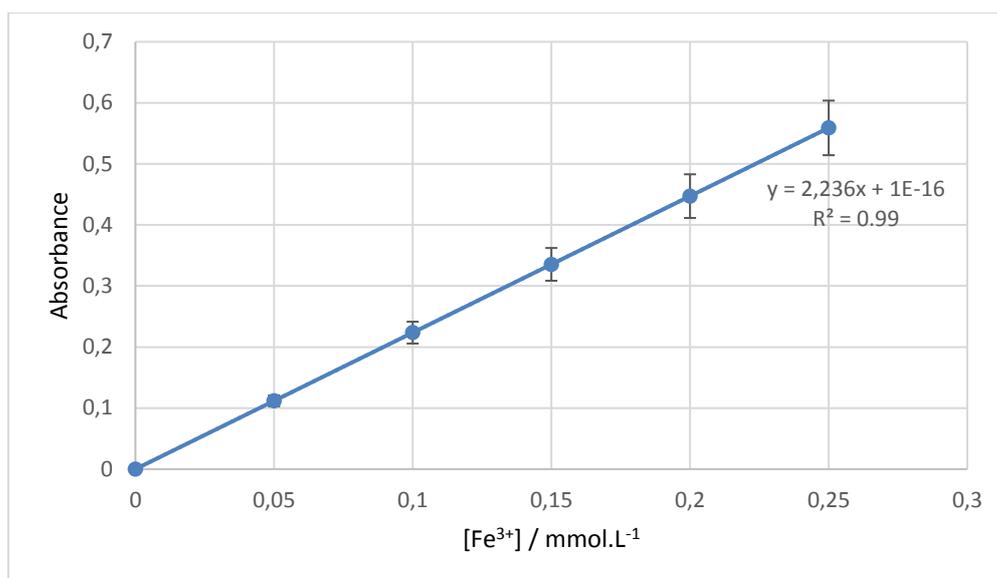


Figure 43 : Droite d'étalonnage du spectrophotomètre

Des essais pour observer l'influence de la surpression appliquée au sein de la double enveloppe sur le rendement sonochimique ont été réalisés. Pour une sonde émettrice de même diamètre et pour des puissances acoustiques délivrées identiques, nous constatons une augmentation du rendement sonochimique avec la surpression au sein du liquide de réfrigération. La concentration évolue de façon presque linéaire quand la surpression passe de 0 à 1,5 bar (Figure 44). Le rendement sonochimique augmente de 35 % entre 0 et 1,5 bar. Le rendement croît lorsque la surpression augmente, ce qui traduit une meilleure transmission de l'énergie dans le milieu réactionnel. Malgré l'application d'une surpression, il est constaté que la production radicalaire est inférieure avec nos conditions expérimentales en comparaison à des essais à des fréquences bien plus grandes. En effet, des études ont montré que la concentration de radicaux générés est moins grande avec des ultrasons basse fréquence.

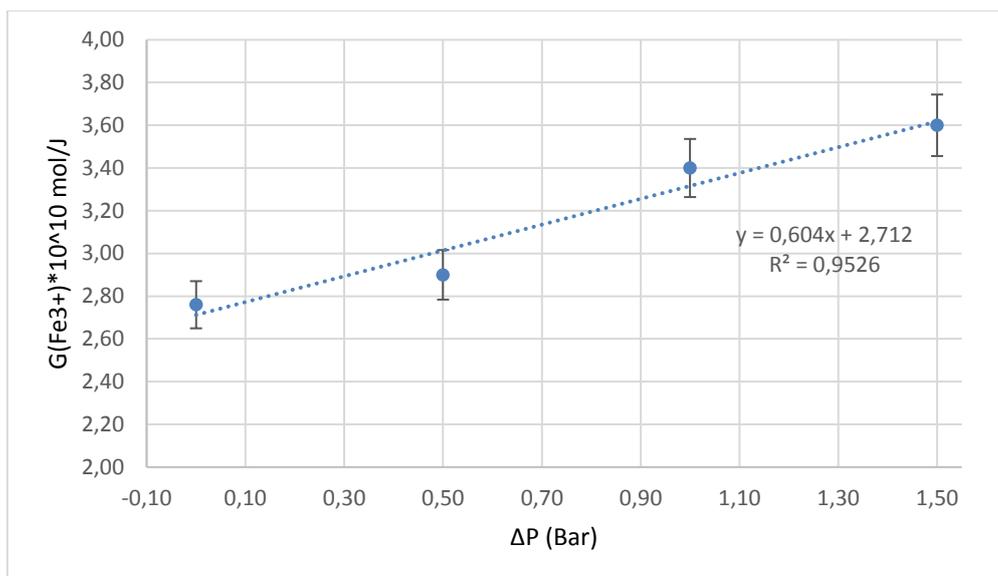


Figure 44 : Evolution du rendement sonochimique déterminé par dosimétrie de Fricke, en fonction de la surpression appliquée au liquide réfrigérant

Afin d'étudier l'influence de la puissance électrique délivrée par le générateur sur le rendement de production d'espèces radicalaires, l'évolution du rendement sonochimique en fonction de la puissance électrique a été représentée. Une première série d'essais a été accomplie sans surpression, puis une seconde série d'essais avec une surpression maximale de 1,5 bars. Comme précédemment évoqué pour toutes les puissances électriques appliquées, il a été observé que le rendement sonochimique est supérieur en présence d'une surpression de 1,5 bars par rapport aux essais sans surpression.

De plus, une première tendance avec la diminution du rendement sonochimique quand la puissance électrique augmente pour les deux séries d'essais a été identifiée. Pour les essais avec une surpression nulle, les rendements sonochimiques sont compris entre $1.1 \cdot 10^{-10}$ et $3.1 \cdot 10^{-10}$ mol/J. Pour les essais avec une surpression de 1,5 bars, les rendements sont compris entre 1.5 et $4 \cdot 10^{-10}$ mol/J. Une nouvelle fois, une diminution du rendement quand la puissance électrique augmente est observée. Cette diminution de rendement est 2.5 fois plus élevée entre la puissance la plus faible et la puissance la plus forte. Il est important de préciser qu'un rendement sonochimique plus faible ne veut pas dire que la concentration en Fe^{3+} est plus faible. En effet, en doublant la puissance, la production radicalaire ne va pas doubler mais celle-ci sera plus grande malgré tout.

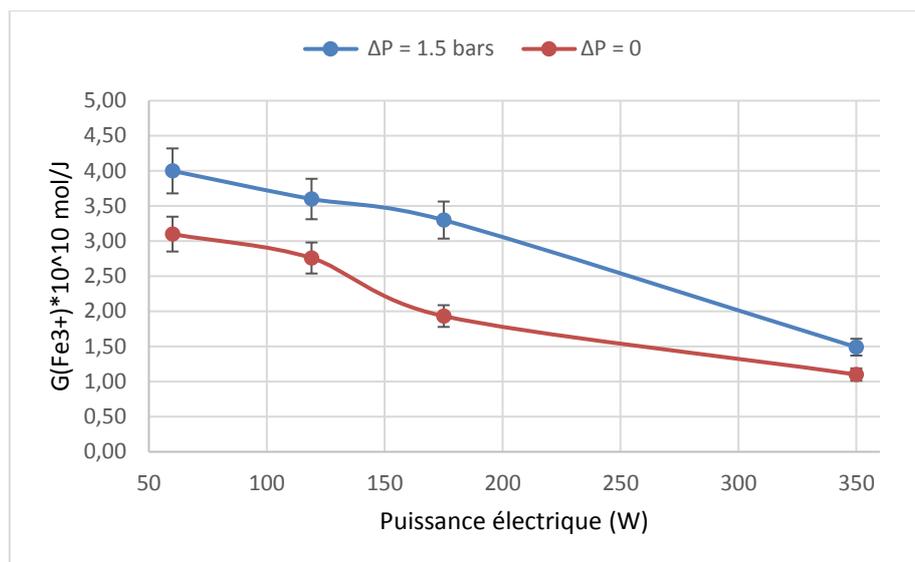


Figure 45 : Evolution du rendement d'efficacité de la réaction de Fricke en fonction de la puissance électrique imposée pour une surpression nulle et une surpression appliquée de 1.5 bars au sein de la double enveloppe

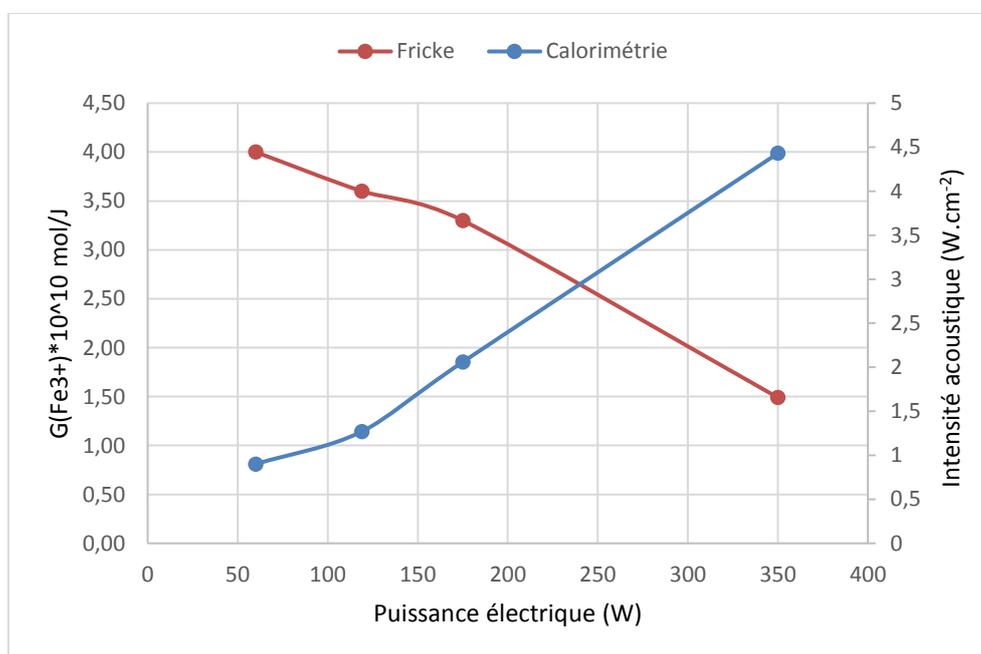
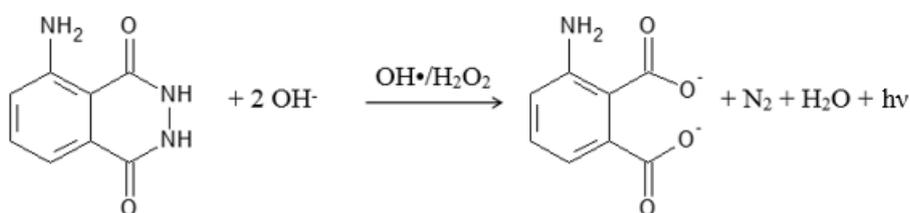


Figure 46 : Comparaison de l'évolution de l'intensité transmise (bleu) et du rendement sonolytique (rouge), déterminés respectivement par calorimétrie et dosimétrie de Fricke, en fonction de la puissance électrique délivrée par le générateur

3) Sonochimiluminescence (SCL)

La sonochimiluminescence (SCL) est une technique locale pour observer l'activité cavitationnelle. Lorsque le 3-aminophthalhydrazide (ou luminol) est oxydé, la réaction émet une lumière bleue (430nm). L'application la plus connue de son utilisation est en criminologie pour révéler des traces de sang. En effet, le Fe^{3+} contenu dans l'hémoglobine accélère son oxydation. Dans notre cas, au sein des sonoréacteurs, les bulles de cavitation génèrent des radicaux ainsi que du peroxyde d'hydrogène. Ces produits peuvent alors réagir avec le 3-aminophthalhydrazide. La réaction d'oxydation conduit à la formation de l'ion aminophtalate qui se désactive par phosphorescence. L'azote et l'eau sont également produits par la réaction [161] :



Nous travaillons avec une solution contenant 10^{-1} M de NaOH et 10^{-3} M de luminol (synthétisé au laboratoire). L'appareil photo est placé au-dessus du réacteur et de manière à observer la totalité du champ acoustique. Les images sont prises avec un appareil photo CANON PowerShot G2 (12 MPixels). Toutes les expériences ont été réalisées dans le noir le plus complet possible. L'appareil photo est placé de manière à observer la totalité du champ acoustique. Pour une meilleure observation, les prises de vue sont effectuées en vue de dessus. La photographie obtenue est présentée Figure 47.

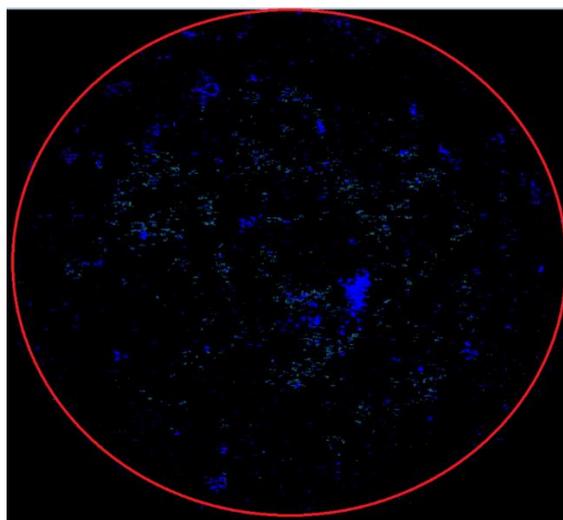


Figure 47 : Photographie de la sonochimiluminescence du dispositif expérimental à 20 kHz

Sur la photographie, le cercle rouge représente la paroi du sonoréacteur. Une émission lumineuse plus importante au centre du dispositif est constatée. D'autres zones d'émission plus faible sont réparties sur l'ensemble du réacteur. Les zones noires au sein du cercle sont soit causées par l'absence d'activité cavitationnelle dans ces secteurs, soit causées par la présence de bulles stables. La présence d'une activité importante au milieu du réacteur permet de justifier la conception du sonoréacteur et confirme la présence de bulles de cavitation inertielle, justifiant le positionnement de l'électrode de travail au cours de nos expériences à ce niveau-là. Cette méthode expérimentale nous renseigne sur les zones sonochimiquement actives mais n'est pas quantitative, contrairement à la dosimétrie de Fricke. Elle nous permet de visualiser ces zones au sein de notre réacteur. Notons que les bulles de cavitation sont naturellement luminescentes dans certaines conditions mais les intensités lumineuses émises sont très faibles.

4) Transfert de matière

Une seconde méthode locale a été employée pour caractériser l'activité hydrodynamique au sein du nouveau sonoréacteur. Cette méthode électrochimique de transfert de matière permet de connaître le niveau d'agitation à l'électrode sous l'irradiation ultrasonore. Cette méthode se base sur la caractérisation du comportement hydrodynamique du fluide puisque les ultrasons modifient les écoulements hydrodynamiques. Ces perturbations sont principalement causées par le phénomène de microjets, les effets thermiques et les courants acoustiques. Pour cela, il faut être en régime diffusionnel avec des espèces électroactives (jouant le rôle de sonde) faiblement concentrées. Un système rapide est polarisé soit anodiquement soit cathodiquement. Les intensités de palier de diffusion sont mesurées. Selon la loi de Levich, l'intensité du palier de diffusion est dépendante de la vitesse de rotation de l'électrode [162] et permet une comparaison avec les intensités obtenues sous ultrasons. Cette proportionnalité est obtenue par la relation suivante :

Équation 63

$$J_{lim} = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega_r^{1/2}$$

Avec J_{lim} : Densité de courant limite, n : nombre d'électrons, F : Constante de Faraday, D : Coefficient de diffusion de l'espèce, ν : viscosité cinématique, C : Concentration, ω_r : Vitesse de rotation de l'électrode

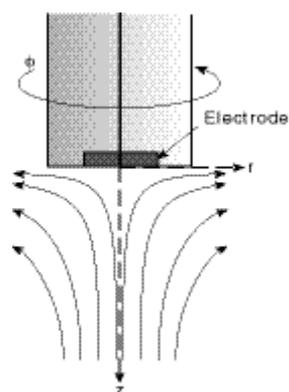


Figure 48 : Mouvement convectif d'un fluide au voisinage d'une électrode à disque tournant.

Afin que le phénomène de transfert de matière limite la réaction électrochimique, il est nécessaire de travailler avec des espèces électroactives présentes en faible concentration dans la solution ferrocène Fc (3 mMol), tout en ajoutant un sel support avec une concentration importante (tétraéthylammonium tétrafluoborate 0.1 M) pour ne pas être dépendant du phénomène de migration.

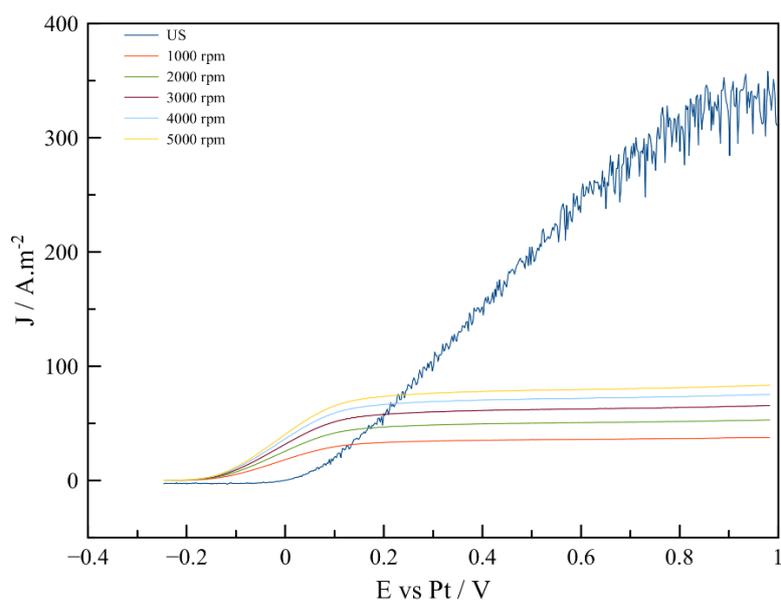


Figure 49 : Voltampérogrammes stationnaires du ferrocène (3 mM) dans l'acétonitrile. En condition silencieuse avec une électrode tournante à 1000, 2000, 3000, 4000 et 5 000 tr.min⁻¹. Sur électrode fixe en présence d'ultrasons ($f = 20$ kHz, $I_t = 0.7$ W.cm⁻², $\Delta P = 1,5$ bars)

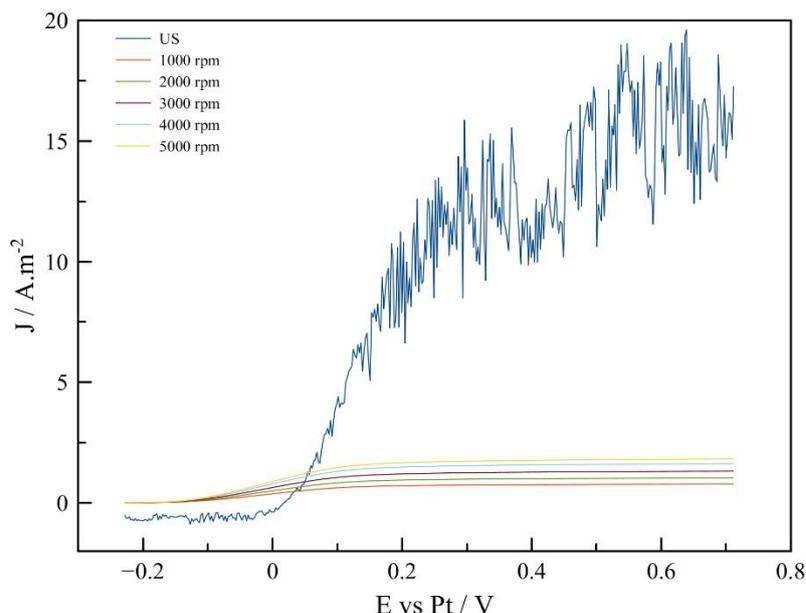


Figure 50 : Voltampérogrammes stationnaires du ferrocène (3 mM) dans du (Bmim)(Tf₂N). En conditions silencieuses avec une électrode tournante à 1000, 2000, 3000, 4000 et 5 000 tr.min⁻¹. Sur électrode fixe en présence d’ultrasons ($f = 20$ kHz, $I_t = 0.7$ W.cm⁻², $\Delta P = 1,5$ bars)

Il a été constaté une augmentation de la densité de courant en même temps que le potentiel jusqu’à un palier de diffusion. Ce palier traduit la limitation de la réaction par le transfert de matière jusqu’à l’électrode. Lorsque la rotation de l’électrode tournante est de plus en plus importante, la densité du de courant du plateau de diffusion est plus grande, comme le prédit la loi de Levich. La courbe réalisée sous irradiation ultrasonore présente de fortes fluctuations qui seront grandement abordées dans les chapitres suivants. La densité de courant limite moyenne sous irradiation est égale à 305 A/m², ce qui correspond à une vitesse de rotation équivalente de 18000 tours par minute avec l’acétonitrile. Cette vitesse théorique est obtenue grâce à la tendance déterminée avec le tracé de la densité limite en fonction de la racine carrée de la rotation de l’électrode. Pour une comparaison plus large, cette valeur peut être rapportée en vitesse équivalente. La vitesse équivalente correspond à la vitesse nécessaire pour obtenir le même signal électrochimique en conditions silencieuses par un flux d’espèces dirigé vers l’électrode. Pour cela, nous utilisons la formule suivante [163] :

Équation 64

$$U = J_{\text{lim}}^2 R_{\text{elec}} v^{1/3} (0,45.n.F.C)^2 D^{-4/3}$$

Pour une viscosité cinématique du solvant de $0.45.10^{-6}$ m².s⁻¹, une vitesse équivalente à l’électrode sous ultrasons de 19.2 m.s⁻¹ a été déterminée.

Il est important de souligner que les résultats déterminés à l'aide de la formule de Levich sont seulement valables pour un écoulement laminaire. De ce fait, il est alors nécessaire de calculer le nombre de Reynolds pour caractériser le régime d'écoulement du fluide. Ce nombre correspond au rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Dans le premier cas où le nombre de Reynolds est faible, les forces de viscosité sont prépondérantes devant les forces d'inertie. Dans ce cas, l'écoulement du fluide est laminaire. Pour le second cas possible, les valeurs du nombre de Reynolds sont assez grandes et les forces d'inertie trop fortes, l'écoulement est turbulent. Dans le cas où les valeurs sont intermédiaires, le régime est transitoire avec des forces d'inertie et de viscosité du même ordre de grandeur. Un écoulement est considéré comme laminaire lorsque le Re est inférieur à $2,5 \cdot 10^5$. Dans notre cas, le nombre de Reynolds est déterminé par la formule suivante :

Équation 65

$$Re = \frac{\omega_r r_p^2}{\nu}$$

Re : Nombre de Reynolds, ω_r : Vitesse de rotation,
 r_p : Rayon externe de l'électrode, ν : Viscosité cinématique

De plus, le modèle de Levich ne prend pas en compte les effets de bord. Pour les négliger, l'épaisseur de la couche hydrodynamique du fluide doit être inférieure à son rayon. Pour déterminer cette épaisseur nous utilisons la formule suivante :

Équation 66

$$y_h = 3.6 \left(\frac{\nu}{\omega_r} \right)^{\frac{1}{2}}$$

y_h : épaisseur de la couche hydrodynamique, ω_r : Vitesse de rotation, ν : Viscosité cinématique

Re						
Solvant	$\eta_c/10^6$ ($m^2.s^{-1}$)	1000 rpm	2000 rpm	3000 rpm	4000 rpm	5000 rpm
(Bmim) (Tf ₂ N)	41,8	62,6	125,2	187,9	250,5	313,1
(Emim) (Tf ₂ N)	26,2	99,9	199,8	299,7	399,6	499,5
CH ₃ CN	0,5	5690	11380	17070	22760	28451

Tableau 14 : Valeurs du nombre de Reynolds en conditions silencieuses pour différentes vitesses de rotation

Y _h (mm)						
Solvant	$\eta_c/10^6$ ($m^2.s^{-1}$)	1000 rpm	2000 rpm	3000 rpm	4000 rpm	5000 rpm
(Bmim) (Tf ₂ N)	41,8	2,27	1,61	1,31	1,14	1,02
(Emim) (Tf ₂ N)	26,2	1,8	1,27	1,04	0,9	0,81
CH ₃ CN	0,5	0,24	0,17	0,14	0,12	0,11

Tableau 15 : Epaisseur de la couche limite hydrodynamique en conditions silencieuses pour différentes vitesses de rotation de l'électrode

Comme évoqué dans le tableau précédent, les épaisseurs de couche hydrodynamique sont plus faibles lorsque la viscosité du solvant est faible. Pour les deux liquides ioniques testés, les épaisseurs sont plus élevées que dans l'acétonitrile. Dans le cas du (Bmim)(Tf₂N), la valeur de l'épaisseur est supérieure à celle du (Emim)(Tf₂N). Pour 1000 rpm, l'épaisseur est supérieure à 2 mm, soit seulement 2.5 fois inférieure au rayon de l'électrode. Dans un second temps, nous avons comparé les valeurs théoriques déterminées par la loi de Levich avec les valeurs obtenues lors de nos expériences. Même si dans certains cas les épaisseurs de couches hydrodynamiques sont importantes, pour l'ensemble des

électrolytes testés, le modèle de Levich est applicable en conditions silencieuses et il est donc possible de négliger les effets de bord. Une droite avec un coefficient directeur proche de 1 est observée sur le tracé.

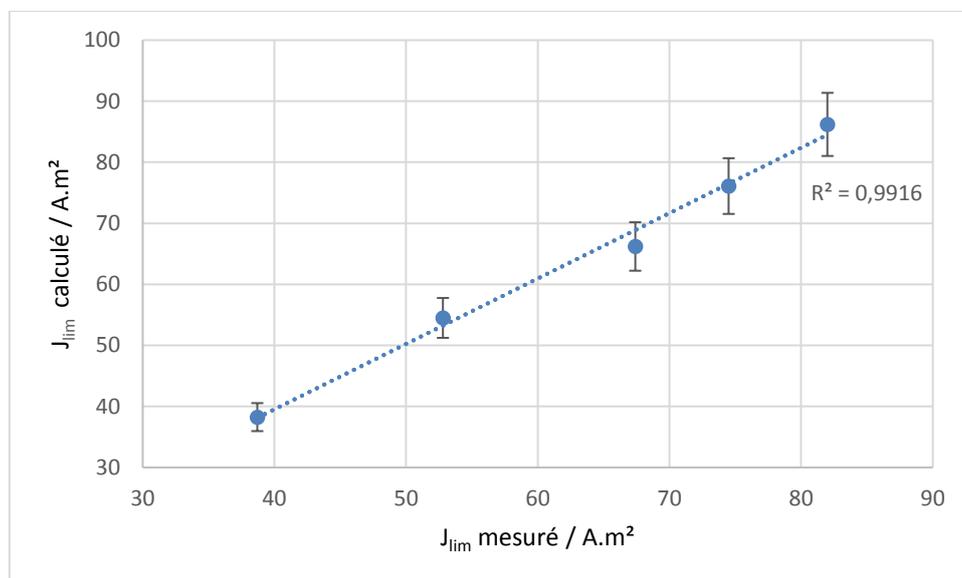


Figure 51 : Comparaison entre la valeur calculée avec la loi de Levich et la valeur expérimentale de la densité de courant limite dans l'acétonitrile

Conclusion Partie B

Dans un premier temps, les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des électrolytes ont été réalisées. Nous avons observé l'effet des viscosités des liquides ioniques sur le coefficient de diffusion et donc du transport du ferrocène, espèce électroactive choisie au sein des solutions.

De plus, nous avons quantifié la dépendance du comportement rhéologique aux viscosités des solutions. L'ensemble de ces propriétés physico-chimiques influe sur le comportement électrochimique des électrolytes. Dans un second temps, nous avons abordé la conception du sonoréacteur nouvelle génération ainsi que sa caractérisation. La réalisation du sonoréacteur est basée sur une cellule double enveloppe au sein de laquelle sont placés la sonde émettrice et le liquide de refroidissement. Il est important de caractériser le sonoréacteur, de manière quantitative et qualitative. La première technique globale employée fut la calorimétrie permettant d'évaluer l'énergie acoustique absorbée par le milieu. Cette technique fut complétée par une seconde méthode, la dosimétrie de Fricke, qui a permis de quantifier l'activité chimique générée par la cavitation. La puissance transmise est plus importante pour des puissances délivrées identiques lorsque la surpression du liquide de refroidissement croît. La concentration de Fe^{3+} croît quand la surpression et la puissance électrique augmentent. Par la suite, nous avons utilisé des méthodes locales telles que le transfert de matière. En effet, les ultrasons agitent fortement le milieu et il est important de quantifier le transport de matière à l'électrode. Il a été montré que le modèle de Levich s'applique bien aux solutions employées en l'absence d'ultrasons. Une vitesse équivalente à l'électrode sous ultrasons de $19,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a été déterminée sous irradiation ultrasonore correspondant à une rotation de 18000 tours par minute. Les nombres de Reynolds déterminés pour nos électrolytes en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode n'excèdent pas la valeur limite fixant le régime laminaire.

PARTIE C : Sonoélectrochimie : influence de la pression dans le sonoréacteur

Introduction

Dans la partie précédente, un microsonoréacteur a été spécialement développé et caractérisé par des techniques locales et globales pour une adaptation aux essais sonoélectrochimiques à basse fréquence en milieu non conventionnel. Le premier chapitre de la partie C abordera l'interaction entre les ultrasons et les liquides ioniques dans l'optique de limiter l'activité cavitationnelle lors du procédé sonochimique.

Nous aborderons dans un premier temps l'influence de la pression des gaz dissous sur les bulles de cavitation pour quantifier les contributions (courants acoustiques et microjets) dans l'agitation hydrodynamique globale à proximité d'une électrode. Le traitement des résultats bruts avec une nouvelle technique de calcul sera réalisé. Nous traiterons de l'influence de la cavitation sur la dégradation des liquides ioniques. La dépression se réalise dans la partie haute de notre sonoréacteur où se situe le milieu réactionnel contrairement à la surpression que nous avons effectuée dans la partie basse dans laquelle sont placés le transducteur avec le liquide de refroidissement.

Le second chapitre sera consacré à l'application de notre méthode originale (limitation de l'activité cavitationnelle) sur la cinétique de greffage de monocouches auto-assemblées (thiol sur or) dans les liquides ioniques. Pour cela des analyses électrochimiques, d'angle de goutte, PMIRRAS et XPS seront réalisées afin de mettre en évidence l'apport bénéfique de la cavitation sur ce type de revêtements.

Finalement, dans le dernier chapitre de la partie C, nous regarderons l'effet des ultrasons et de la contribution cavitationnelle sur les revêtements métalliques de cuivre et d'argent en milieu liquide ionique. Le but de ce travail sera de mettre en avant l'apport indéniable des ultrasons pour améliorer la cinétique de transport ainsi que la modification structurelle des revêtements.

Chapitre 1 : Influence de la pression sur la cavitation

A) Electrochimie

1) Rappel électrochimique

a) Système et transport

Un système électrochimique est composé d'un conducteur électronique en contact avec un conducteur ionique, habituellement un électrolyte. La surface de contact entre les deux conducteurs est nommée interface électrochimique. Les différentes réactions électrochimiques se produisent à cette interface. Une réaction électrochimique se décompose en trois étapes :

- Le transfert de matière de la solution vers l'électrode ;
- Le transfert de charge à l'interface ;
- Les réactions physico-chimiques susceptibles d'intervenir avant ou après le transfert d'électrons.

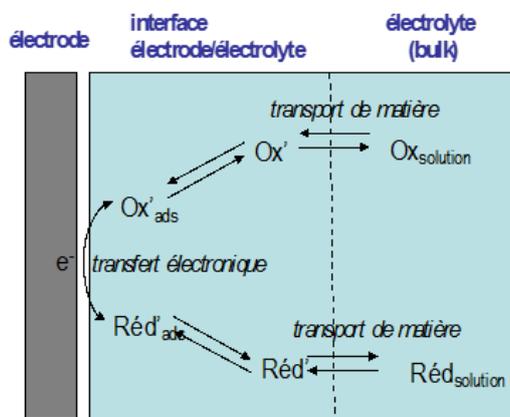


Figure 52 : Les étapes d'une réaction électrochimique [164]

- Le transfert de matière :

Trois modes de transferts individuels ou collectifs sont possibles pour les espèces électroactives afin de se mouvoir jusqu'à l'électrode :

- Le transfert par diffusion est causé par le mouvement des espèces sous l'action d'un gradient de potentiel chimique (gradient de concentration) qui s'établit entre l'interface et le cœur de la

solution correspondant à la couche de diffusion. La couche d'électrolyte à proximité de l'électrode est appelée couche limite de diffusion.

- Le transfert par convection correspond au mouvement d'ensemble du fluide. Plusieurs types de convections sont possibles tels que la convection naturelle qui est provoquée par un gradient de densité, température ou pression. A l'inverse, une convection dite forcée, comme l'agitation mécanique, permet de mettre en mouvement le fluide dans son ensemble par rapport à l'électrode dans les conditions hydrodynamiques que l'on supposera relever du régime laminaire.
- Le dernier mode de transfert est celui par migration. Il correspond au mouvement des espèces chargées sous l'action d'un champ électrique entre deux électrodes plongées dans la solution. Ce type de transfert est lié à la concentration et la conductivité molaire des espèces électriquement chargées.

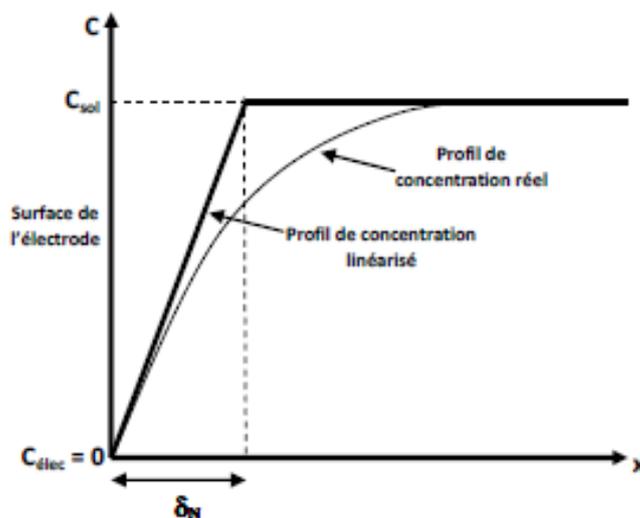


Figure 53 : Profil de concentration simplifié au voisinage de l'électrode en fonction de la distance

Au sein de la solution, la concentration des espèces électroactives est plus forte qu'à la surface de l'électrode. La consommation des espèces devient importante à la surface de l'électrode, le transfert de matière ne permet plus la diffusion des espèces permanentes. Il devient donc le facteur limitant. Ce mode de transfert est grandement lié aux caractéristiques de l'espèce et du milieu comme la mobilité et la viscosité. La viscosité élevée des liquides ioniques ralentit fortement les modes de transport.

- Le transfert de charge

A l'interface électrode/solution, un échange d'électrons se réalise par l'intermédiaire de réactions électrochimiques. Cet échange de charges s'effectue au travers de la double couche électrique. La double couche (DC) électrochimique est la zone d'interface contenant une séparation des charges.

Le courant qui traverse la cellule électrochimique représente la cinétique globale des réactions électrochimiques. Cette cinétique va dépendre principalement des vitesses de deux phénomènes de la réaction électrochimique : le transfert de charges et le transfert de matière. Cette vitesse sera imposée par le phénomène le plus lent, qui constituera l'étape cinétiquement limitante du processus.

- Les réactions physico-chimiques

Plusieurs types de réactions physico-chimiques sont capables de se produire à l'interface telles que : réactions acido-basiques, de complexation, de précipitation ou de solvation/désolvation des espèces.

b) Cinétique de transfert de matière

L'équation qui regroupe les trois modes de transfert cités ci-dessus est donnée par l'équation de Nernst-Planck.

Le premier terme de l'équation correspond au transfert par diffusion, il s'agit de la première équation de Fick ; le second terme décrit le flux induit par la migration des espèces sous l'action du champ électrique (ϕ) ; le dernier terme représente le mouvement de convection à la vitesse d'ensemble du fluide.

Équation 67

$$J = -\sum_k D_k \cdot \frac{\partial C_k}{\partial x} - \left(\frac{F}{RT} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \sum_k z_k D_k C_k + \sum_k C_k \cdot V_f$$

Au vu de nos conditions expérimentales, nous travaillerons dans le cas où nous serons limités par le transfert de matière. Comme le régime est stationnaire, l'épaisseur de la couche de diffusion est stable,

Chapitre 1 : Influence de la pression sur la cavitation

la loi de Fick s'exprime alors par la relation suivante en linéarisant le profil de concentration (modèle) :

Équation 68

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{(C_{\text{sol}} - C_{\text{élec}})}{\delta}$$

Avec :

C_{sol} est la concentration de l'espèce considérée en solution

$C_{\text{élec}}$ est la concentration de l'espèce considérée à la surface de l'électrode

δ est l'épaisseur de la couche limite de diffusion

Par suite, le flux de diffusion stationnaire s'écrit :

Équation 69

$$J_d = -D \frac{(C_{\text{sol}} - C_{\text{élec}})}{\delta}$$

Avec :

J_d est le flux de diffusion stationnaire ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

D est le coefficient de diffusion de l'espèce considérée ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

La densité de courant stationnaire liée à ce flux de diffusion (solution à la surface de l'électrode assurée par la réaction électrochimique) est finalement exprimée par :

Équation 70

$$|j| = |nF \frac{D}{\delta} (C_{\text{sol}} - C_{\text{élec}})|$$

Où :

j est la densité de courant (A.m^{-2})

n est le nombre d'électrons échangés

F est la constante de Faraday

Les hypothèses suivantes sont nécessaires à la réussite de la mesure :

- Le transfert par migration des espèces électroactives est rendu négligeable grâce à la présence d'un électrolyte support ;
- Le rendement de Faraday est égal à 1, il n'y a pas de réaction parasite qui consomme de courant ;
- Il est nécessaire que la surface de l'électrode soit toujours propre pour obtenir des mesures fiables.

La densité de courant limite correspondant à la condition $C_{elec} = 0$, de ce fait :

Équation 71

$$j_{lim} = nFk_d C_{sol}$$

Le coefficient k_d ($m.s^{-1}$) est introduit et correspond à la vitesse de transport par diffusion/convection à travers la couche de Nernst (couche de diffusion). Ce coefficient dépend de l'hydrodynamique imposée par l'écoulement à la surface de l'électrode. Il est nommé *constante de transfert de matière*. Grâce à la densité de courant limite de diffusion nous pouvons déterminer le coefficient de transfert de matière k_d . Nous reviendrons plus tard sur les équations électrochimiques.

Équation 72

$$k_d = \frac{j_{lim}}{nFC_{sol}}$$

c) Cinétique de transfert électronique

Par convention, la densité de courant est négative pour la réduction et traduit le passage des électrons de l'électrode à la solution électrolytique tandis que la densité de courant est considérée positive pour l'oxydation et traduit le passage des électrons de la solution à l'électrode. De façon générale, la vitesse v d'une réaction électrochimique est égale à :

Équation 73

$$v = j/(n.F)$$

Chapitre 1 : Influence de la pression sur la cavitation

En ce qui concerne la densité de courant de transfert électronique (j), l'expression générale s'applique lorsque la solution comporte initialement une ou plusieurs espèces du couple redox.

Équation 74

$$j = nFk^{\circ}([Red]^{sol.} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E^{\circ})}{RT}\right) - [Ox]^{sol.} \exp\left(\frac{-\alpha nF(E-E^{\circ})}{RT}\right))$$

Où k° est la constante de vitesse standard d'échange d'électrons, α et β sont les coefficients de transfert électroniques hétérogènes de réduction et d'oxydation. Une seconde expression nommée loi de Butler-Volmer est équivalente mais valide lorsque les deux espèces sont initialement présentes dans la solution et seulement si une seule réaction électrochimique se déroule à l'électrode. Il est nécessaire, dans ce cas-là, que l'agitation soit dans de bonnes conditions afin d'émettre l'hypothèse selon laquelle la concentration des espèces redox à la surface de l'électrode et la concentration au cœur de l'électrolyte sont égales. Le premier terme de l'expression évoque la composante anodique de la densité de courant, tandis que le deuxième terme représente la composante cathodique.

Équation 75

$$j = j^{\circ} \left(\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E^{\circ})}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF(E-E^{\circ})}{RT}\right) \right)$$

En effet, pour une forte surtension cathodique, la contribution anodique devient négligeable et l'expression de courant devient :

Équation 76

$$j = j^{\circ} \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right)$$

Pour la réaction anodique, l'équation de Tafel prend la forme suivante :

Équation 77

$$\ln j = \ln(j^{\circ}) - \frac{\alpha nF\eta}{RT}$$

En traçant $\ln(j)$ en fonction de la surtension η , la pente représente le coefficient de Tafel : $\frac{\alpha nF}{RT}$.

L'extrapolation de la droite à $\eta = 0$ permet de remonter au courant d'échange de la réaction j° .

Chapitre 1 : Influence de la pression sur la cavitation

La même approximation peut être réalisée dans le sens anodique. j_0 représente la densité de courant d'échange ($A.m^{-2}$) et α est le coefficient de transfert électronique hétérogène de réduction. Ce coefficient de transfert électronique traduit la symétrie de la barrière énergétique pour la réaction électrochimique. Trois cas peuvent être observés [162] :

- Si $\alpha < 0,5$: L'oxydation est favorisée
- Si $\alpha = 0,5$: La réaction est symétrique
- Si $\alpha > 0,5$: La réduction est favorisée

a) Résultats et commentaires

Les essais ont été réalisés dans l'acétonitrile et les deux liquides ioniques. Le ferrocène est l'espèce électroactive. Les coefficients de transfert électroniques pour trois conditions ultrasonores ont été calculés ; tout d'abord, sous agitation uniquement, puis sous ultrasons et enfin sous ultrasons en limitant le phénomène de cavitation grâce à une dépression appliquée dans le sonoréacteur (détaillé ultérieurement dans le chapitre).

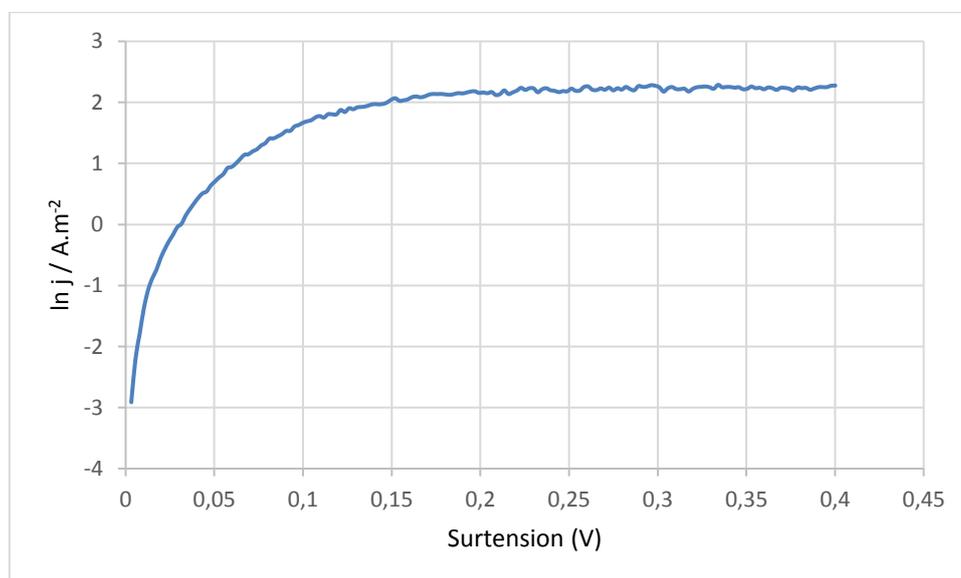


Figure 54 : Courbe de Tafel du ferrocène dans le Bmim (5000 rpm)

Solvant	RDE 5000 rpm	US (20 kHz) P_{atm}	US (20 kHz) $P = 26kPa$
(Bmim) (Tf ₂ N)	0,18	0,15	0,17
(Emim) (Tf ₂ N)	0,16	0,13	0,14
CH ₃ CN	0,28	0,25	0,25

Tableau 16 : Valeurs expérimentales du coefficient de transfert anodique du Fc (3mM) dans différents solvants sous agitation puis sous ultrasons avec deux pressions différentes

Les coefficients de transfert n'excèdent pas 0,3; ce qui indique que la réaction de réduction du ferrocène en ferricinium est favorisée. Comme illustré dans le tableau, les valeurs de β dans l'acétonitrile sont proches de 0,3 montrant que l'oxydation du ferrocène en cation ferricinium est plus facile dans ce milieu que dans les liquides ioniques. Les interactions électrostatiques entre le cation ferricinium et l'anion Tf₂N pourraient jouer un rôle et ainsi favoriser la réduction dans les liquides ioniques. Les valeurs obtenues sous irradiation ultrasonore sont plus faibles que celles obtenues uniquement sous agitation. Les ultrasons sont eux aussi des catalyseurs de réaction et favorisent la réduction dans les différents milieux, cependant à 20 kHz, l'activité radicalaire est faible. Les coefficients déterminés pour les essais réalisés en limitant la cavitation sont supérieurs à ceux des essais sous ultrasons mais inférieurs aux valeurs mesurées en conditions silencieuses, laissant penser que la cavitation favorise de manière générale la réduction du ferrocène (diminution du β).

B) Influence de la pression sur la cavitation

1) Principe

Comme évoqué précédemment, une onde acoustique génère des zones successives de compression et de dépression s'additionnant à la pression au sein du solvant. Lorsque les forces de pression sont supérieures aux forces de cohésion du liquide, des bulles de cavitation sont créées. Ces bulles de cavitation sont composées de gaz dissous présent dans le liquide et de vapeur de solvants. Sous l'effet du champ acoustique, les bulles de cavitation vont grossir jusqu'à atteindre une taille critique et imploser. Cette implosion libère des énergies importantes. De plus, les bulles de cavitation implosent de manière différente selon l'endroit de l'implosion. En effet, à proximité d'une surface l'implosion est asymétrique tandis qu'elle est symétrique si elle se déroule au cœur du liquide. Les implosions asymétriques des bulles de cavitation engendrent des microjets très violents de liquides vers la surface pouvant atteindre des vitesses importantes pouvant éroder les surfaces [165]. Cette implosion

asymétrique conduit à une élévation locale du transfert de matière à l'interface électrode/milieu réactionnel. En sonochimie, l'augmentation de l'agitation est très recherchée [40]. En présence d'ultrasons, le courant limite de diffusion comporte des oscillations. En effet, sous irradiation ultrasonore, le courant limite de diffusion est la somme de deux contributions (les ultrasons apportent de la convection supplémentaire qui va se traduire par la couche limite de diffusion). D'après Zhang *et al.* et Copper *et al.* [44,166], les contributions sont de deux types : une stationnaire correspondant à un courant limite moyen de diffusion résultant d'un écoulement convectif régulier à la surface de l'électrode ; une seconde contribution transitoire qui correspond aux oscillations du courant sur le palier de diffusion-convection. Ces perturbations du signal sont causées par l'implosion asymétrique des bulles de cavitation à proximité de la surface de l'électrode.

Pour connaître l'apport de ces deux contributions respectives qui constituent l'agitation hydrodynamique, nous avons décidé de limiter l'apport de la contribution temporelle, en réduisant au maximum le phénomène de cavitation. L'emploi des liquides ioniques est très intéressant dans notre étude puisqu'ils possèdent une très faible volatilité. En effet, ils vont limiter l'apport des vapeurs de solvant au sein des bulles de cavitation. Le contrôle de l'atmosphère du réacteur va permettre de limiter les gaz dissous, ce qui limitera sensiblement la possibilité du liquide à caviter et ainsi contrôler la cavitation. Le phénomène de cavitation sera alors seulement dépendant des gaz dissous dans notre sonoréacteur.

2) Mode opératoire

Il est nécessaire dans notre cas de travailler avec des espèces électroactives présentes en faible concentration (3 mM) pour limiter la réaction électrochimique par le phénomène de transfert de matière. De plus, il est nécessaire d'utiliser un sel support pour augmenter la conductivité électrique de la solution. Dans notre cas, le tétraéthylammonium tétrafluoroborate (TEABF₄) est présent en solution dans les deux liquides ioniques et l'acétonitrile à une concentration de 0.1M. Avant chaque mesure, l'électrode de travail est polie. Puis elle est rincée à l'éthanol et placée dans un bac à ultrasons pendant 1 minute. Finalement, l'électrode est séchée puis placée dans le sonoréacteur. La surpression au sein du fluide caloporteur ainsi que la puissance électrique délivrée par le générateur sont fixées aux valeurs souhaitées. Un volume de 5 mL d'électrolyte est placé dans le sonoréacteur.

Pour contrôler l'atmosphère dans le sonoréacteur et ainsi réduire les gaz dissous dans la cellule avant chaque essai, nous avons réalisé 5 cycles composés d'argon et une dépression par le vide. Ces cycles se composent de 1 minute de balayage d'argon sec suivi d'un dégazage sous vide pendant 1 minute (dépression). L'ensemble générateur, sonotrode et sonoréacteur est placé dans une boîte spécialement

conçue pour un meilleur contrôle de l'atmosphère autour de la cellule. Le système de refroidissement habituel avec une arrivée d'air à la sonotrode a été remplacé par une arrivée en argon qui ressort dans la boîte. Cette boîte est imperméable puisque toutes les entrées et sorties de la boîte (prises, tuyaux, fils électriques...) passent par des bouchons d'étanchéité. Les entrées du couvercle du sonoréacteur sont aux nombres de cinq. Une pour l'électrode de travail, deux pour des fils de platine jouant le rôle de contre-électrode et de pseudo-référence. Les deux dernières entrées servent à l'alimentation en argon et au dégazage. Nous avons fait varier la nature du solvant, l'intensité transmise ainsi que la dépression au sein du sonoréacteur (durant nos cycles) au cours de nos essais.

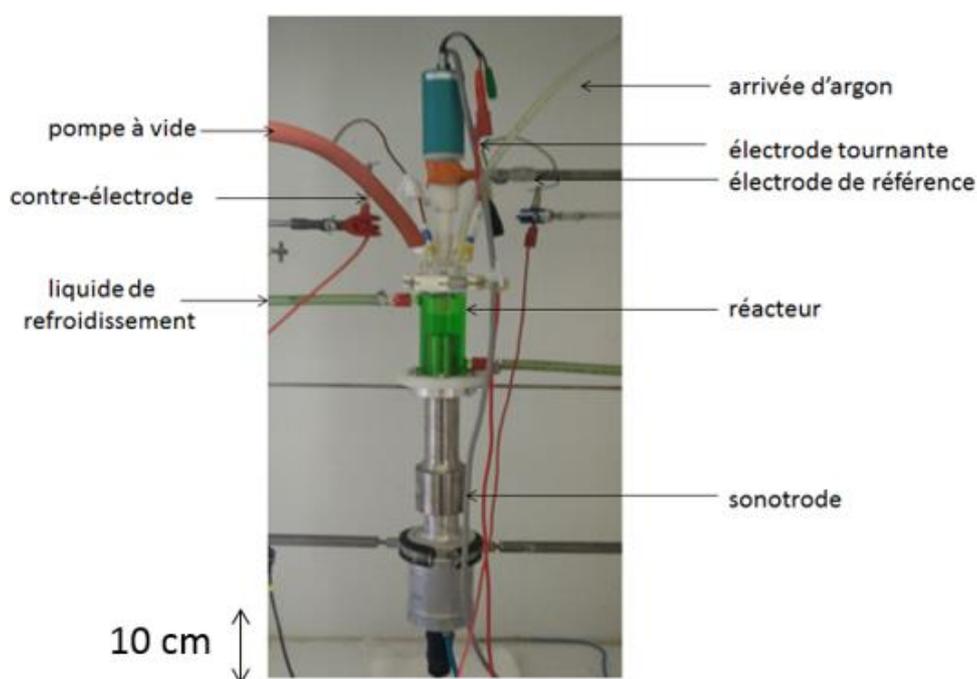


Figure 55 : Montage expérimental au sein de la boîte spécialement conçue

3) Résultats

Sous irradiation ultrasonore, l'ensemble des essais réalisés montre que le transfert de matière est amélioré par rapport aux essais en conditions silencieuses. Les voltampérogrammes en présence d'ultrasons ont les caractéristiques d'une courbe de polarisation pseudo-stationnaire. En effet, les courants augmentent avec le potentiel jusqu'à atteindre une valeur limite lorsque la réaction est limitée par le transfert de matière à l'électrode. Le palier de diffusion présente des oscillations autour d'un plateau (Figure 49). D'un point de vue électrochimique, nous avons deux marqueurs de l'activité cavitationnelle. Le premier est la loi de Levich : plus l'agitation hydrodynamique est importante et plus la hauteur du palier de diffusion j_{lim} sera élevée. Il en est de même pour la cavitation : plus elle

est importante et plus la hauteur du plateau de diffusion sera élevée. Le premier témoin de l'activité cavitationnelle sera alors la valeur de la densité de courant limitée du plateau de diffusion. Les courbes des essais sous ultrasons présentent des oscillations autour du plateau. Ces oscillations du signal traduisent l'activité cavitationnelle à proximité de l'électrode. En effet, plus l'activité cavitationnelle est forte et plus les fluctuations sont importantes. De ce fait, le second témoin de l'activité cavitationnelle sera la taille des fluctuations (variations) oscillant autour du plateau.

4) Expérience dans l'acétonitrile et liquides ioniques

Dans un premier temps, nous avons réalisé des essais dans l'acétonitrile pour obtenir une courbe témoin avec un solvant organique classique, c'est-à-dire avec une tension de vapeur importante (97 mbar à 20 °C) par rapport aux liquides ioniques. Les courbes de polarisation anodiques $I = f(E)$ sont enregistrées dans une solution d'acétonitrile contenant 3 mM de ferrocène pour différentes pressions dans la cellule : à 100 (P_{atm}) 80, 55 et 26 kPa (en atmosphère argon) afin d'observer l'influence des gaz dissous.

Les résultats sont présentés graphiquement sur la Figure 56. Comme attendu, l'apparition d'un plateau pour les valeurs élevées de potentiel est constatée. Des courants très perturbés sont observés, avec des fluctuations importantes dues au mouvement et à l'implosion de bulles de cavitation à la surface de l'électrode, habituels sur les courbes sonoélectrochimiques [163]. Les courants limités par le transfert de masse sous agitation ultrasonique comprennent bien une composante stable et une, dépendante du temps à pression atmosphérique. Le niveau global d'agitation est obtenu par une combinaison de flux acoustiques générés par l'onde ultrasonore et par l'effondrement de la bulle asymétrique à la surface de l'électrode [163]. De plus, aucune différence significative n'est observée lors de la réduction de la pression dans la cellule (pour les 4 pressions différentes). En effet, les valeurs et les fluctuations actuelles restent similaires, quel que soit le niveau de gaz dissous dans le milieu. L'activité cavitationnelle n'est donc pas sensible à la pression dans un tel solvant organique volatil.

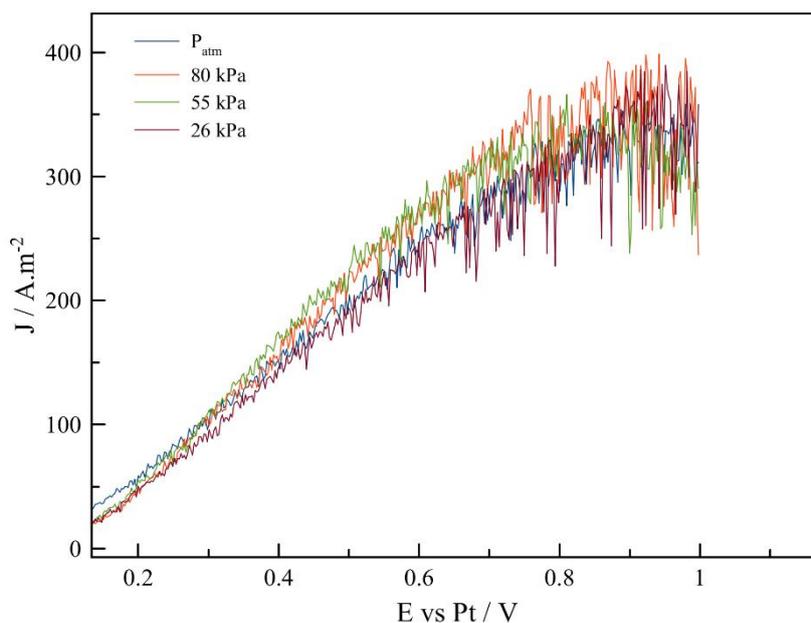


Figure 56 : Voltampérogrammes du ferrocène (3 mM) + 0.1M TEABF₄ dans l'acétonitrile pour différentes dépressions dans le sonoréacteur, 100 kPa, 80 kPa, 55 kPa et 26 kPa sur une électrode en Pt

Dans un second temps, nous avons travaillé dans les mêmes conditions opératoires mais en changeant le solvant par le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (Bmim)(Tf₂N) ou le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (Emim)(Tf₂N). Pour notre étude la faible tension de vapeur des liquides ioniques va s'avérer très intéressante [120,167]. Les voltampérogrammes enregistrés dans le Bmim sous sonication intense ont montré des réponses en courant sigmoïdales typiques, avec des plateaux de signaux dus à une oxydation limitée par la diffusion du ferrocène. Le fait de réduire la pression en passant de 100 (atmosphérique) à 80 kPa entraîne une diminution de la valeur (hauteur) du plateau ainsi que de la taille des fluctuations du courant. Cette première réduction du plateau est proche de 25%. Cette tendance est une nouvelle fois observée avec le passage de la pression de 55 kPa et à 26 kPa. En effet, les valeurs de courant étant également réduites de plus de 50% par rapport aux essais à pression atmosphérique, tandis que les fluctuations de courant disparaissent presque, il est possible d'avancer que seule la composante du courant convectif est présente et plus la cavitation. Les expériences menées avec le second liquide ionique (Emim) ont conduit à des résultats similaires. Une réduction de nos deux marqueurs de l'activité cavitationnelle à savoir la hauteur du palier de diffusion ainsi que l'amplitude des fluctuations est présente. La première diminution du plateau est elle aussi proche de 25% après une dépression menant à une pression de

Chapitre 1 : Influence de la pression sur la cavitation

80 kPa au sein de la cellule, tandis que pour une pression de 26 kPa la réduction est proche de 45 % par rapport à l'essai à pression atmosphérique. Ces résultats montrent que la dépression entraîne une forte diminution de l'activité cavitationnelle via une atténuation importante des fluctuations du courant et une diminution globale de l'agitation au niveau de l'électrode. Ce phénomène est observé ici pour la toute première fois et a été rendu possible par la faible pression de vapeur des liquides ioniques, qui supprime l'apport de vapeur de solvant dans la bulle, ce qui la rend totalement dépendante des gaz dissous. Ces résultats montrent que l'idée est intéressante et que les résultats valident le principe. Des essais à trois intensités transmises à savoir 0.7, 0.8 et 1.2 W/cm² ainsi que pour deux températures différentes d'électrolyte (20 et 25°C) ont été effectués (les résultats bruts ne sont pas tous présentés ici) (Figure 57).

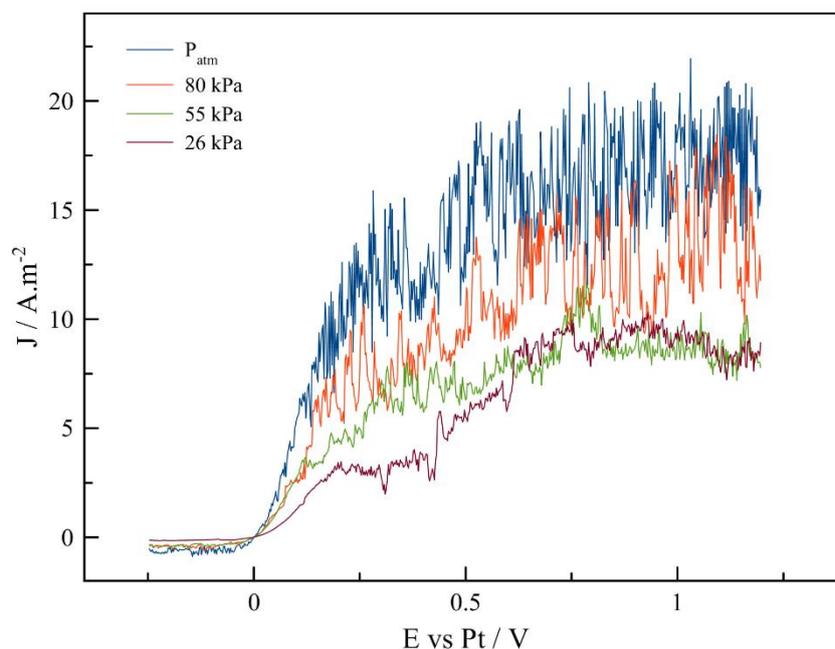


Figure 57 : Voltampérommes du ferrocène (3 mM) + 0.1M TEABF₄ dans du (Bmim) (Tf₂N) pour différentes pressions au sein du sonoréacteur, 100 kPa, 80 kPa, 55 kPa et 26 kPa avec une électrode en Pt

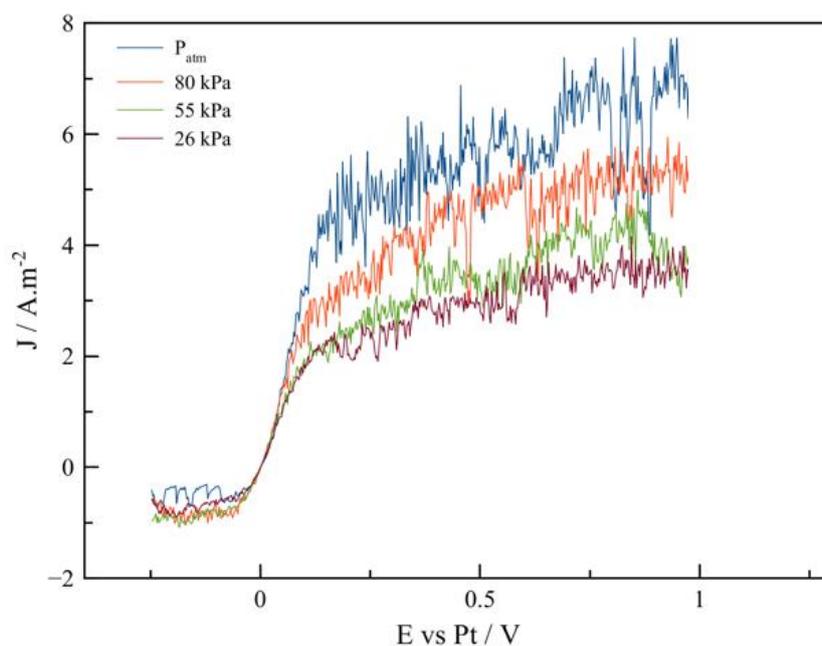


Figure 58 : Voltampérogrammes du ferrocène (3 mM) + 0.1M TEABF₄ dans du (Emim) (Tf₂N) pour différentes pressions au sein du sonoréacteur, 100 kPa, 80 kPa, 55 kPa et 26 kPa avec une électrode en Pt

5) Traitement et interprétation des données

Habituellement, la valeur moyenne de la densité de courant limite est déterminée par une étude statistique réalisée à l'aide du logiciel Excel sur une fenêtre de potentiel de 150 mV. Cette étude se base sur l'hypothèse selon laquelle la valeur de la densité limite sur une courbe de la forme sigmoïdale se situe aux 2/3 au sein du palier de diffusion. Dans notre cas, l'étude statistique diffère, dans le sens où notre propre traitement statistique a été réalisé pour plus de précision. Ce traitement en deux temps avec un lissage de la courbe puis une soustraction de la courbe avec la courbe lissée, a été effectué pour lisser les courbes $I = f(E)$ donnant une valeur moyenne glissante. La valeur de courant J présente sur le palier de diffusion est lissée sur 60 points ($\Delta E - 30$ et $\Delta E + 30$) pour obtenir une valeur moyenne. Ce traitement, réalisé sur Matlab, isolera la composante temporelle liée aux événements de cavitation (Figure 59), permettant l'extraction de valeurs de densité de courant moyenne (J_{lim}) correspondant à une agitation globale au sein du sonoréacteur, ce qui permettra le calcul du nombre de Sherwood.

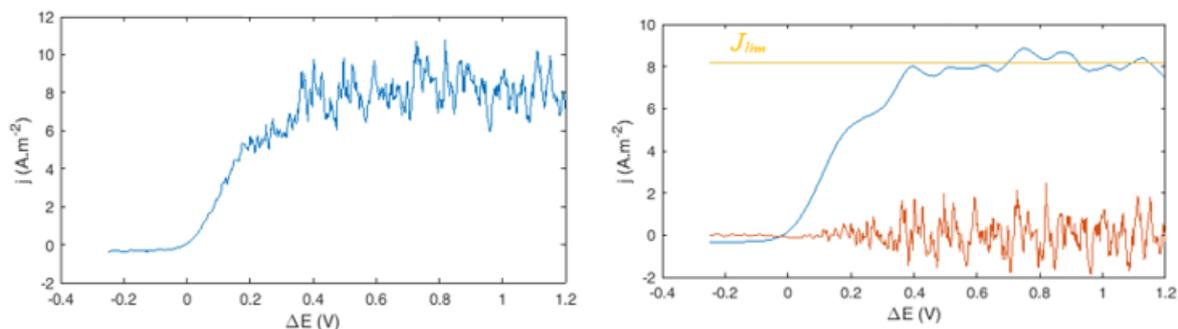


Figure 59 : Exemple de traitement de données brutes et de séparation des contributions de cavitation et de convection

Pour faciliter la comparaison des différents résultats obtenus, le nombre adimensionnel de Sherwood a été extrait des courbes de polarisation. Ce nombre sans dimension permet de caractériser l'efficacité du transfert de matière par diffusion-convection indépendamment des paramètres liés aux exigences du système électrochimique (géométrie de l'électrode), à la nature du solvant et des espèces électroactives (nombre d'électrons échangés, concentration et coefficient de diffusion).

$$Sh = \frac{J_{lim} \cdot R_{elec}}{n \cdot F \cdot C \cdot D}$$

où J_{lim} est la densité de courant limitée au transport de matière déterminée par traitement mathématique à partir de la composante de convection des courbes de polarisation, n le nombre d'électrons échangés, F le nombre de Faraday, C la concentration en espèces électroactives, R_{elec} le rayon de l'électrode et D le coefficient de diffusion des espèces électroactives.

Pour l'acétonitrile, les nombres Sh ont été extraits des courbes de polarisation (Figure 60). Toutes les valeurs de Sh restent stables entre 2600 et 2800. Ceci a été observé lors de travaux antérieurs au laboratoire [168]. Même si l'activité cavitationnelle issue des gaz dissous diminue fortement dans le milieu liquide grâce à la dépression, les bulles de cavitation sont encore largement formées via la vaporisation du solvant, ce qui montre que les gaz dissous ont une faible importance sur le phénomène de cavitation.

Chapitre 1 : Influence de la pression sur la cavitation

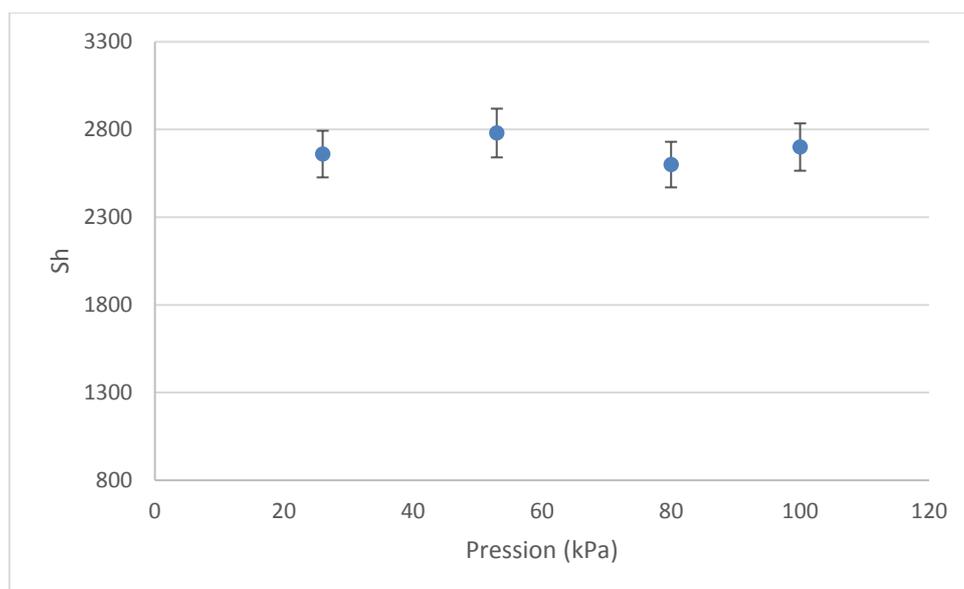


Figure 60 : Evolution du nombre de Sherwood en fonction de la pression pour le ferrocène 3 mM + tétraéthylammoniumtétrafluoroborate 0,1 M dans l'acétonitrile

Pour vérifier l'activité de cavitation et tenter de quantifier les effets générés par l'activité cavitationnelle, un traitement de données complémentaire a été appliqué aux résultats bruts. Les données obtenues par le traitement statistique décrit ci-dessus sont soustraites aux données brutes, et le signal résultant (bruit) est utilisé pour isoler une composante temporelle composée des oscillations de courant autour de la valeur moyenne actuelle limite, correspondant à l'activité de cavitation. La moyenne de ces valeurs absolues du signal $|\Delta j|_{\text{moy}}$ est un bon indicateur de l'activité cavitationnelle (Figure 61). Les valeurs obtenues calculées à partir des courbes $I = f(E)$ donnant $|\Delta j|_{\text{moy}}$ dans l'acétonitrile pour différentes pressions sont assez constantes, confirmant que l'activité de cavitation reste la même quelle que soit la pression (Figure 62).

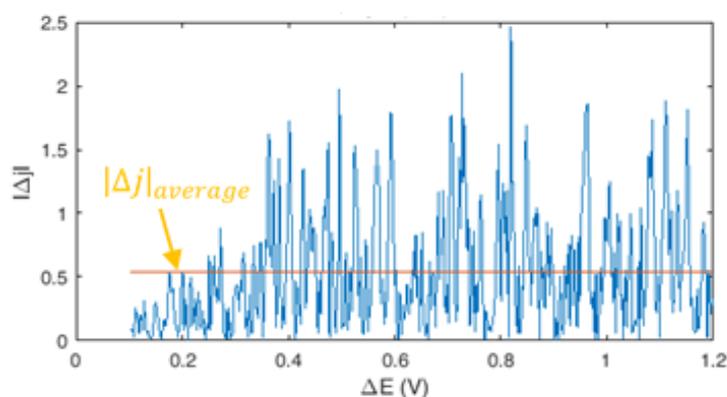


Figure 61 : Exemple de traitement des résultats bruts pour la détermination de $|\Delta j|_{\text{moy}}$

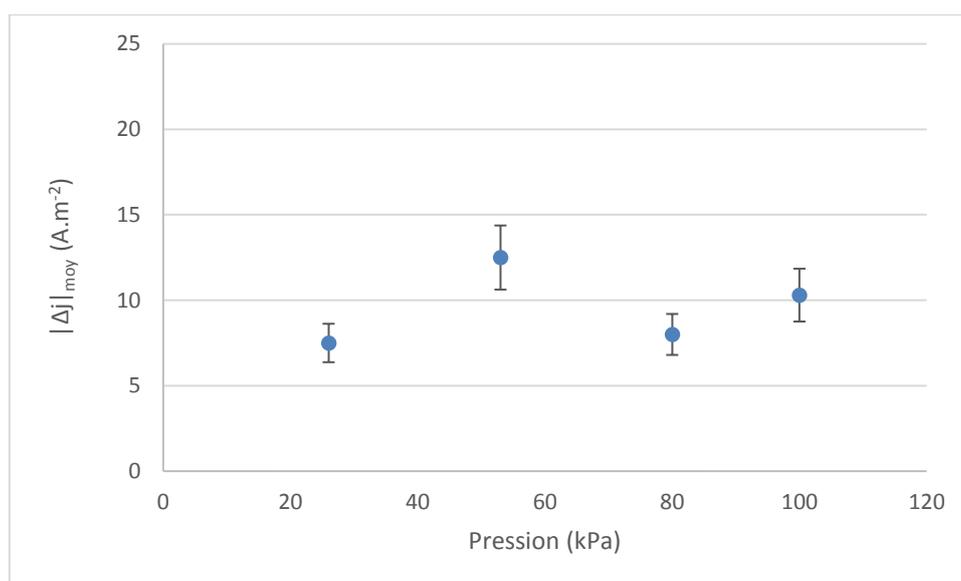


Figure 62 : Evolution de la variation de la densité moyenne du courant en fonction de la pression pour le ferrocène 3mM + tétraéthylammoniumtétrahydroborate 0,1 M dans l'acétonitrile

Le même traitement de données a été utilisé pour les liquides ioniques, permettant de calculer les nombres de Sherwood et de déterminer de $|\Delta J|_{\text{moy}}$ à partir de courbes $I = f(E)$. Les Figure 63 et Figure 64 présentent les résultats dans le (Bmim) (Tf_2N) pour diverses pressions et températures. La variation de la densité de courant moyenne $|\Delta J|_{\text{moy}}$ décroît continuellement avec la pression. En effet, à 25°C lorsque la valeur de pression est de 100, 80, 55 et 26 kPa, la variation de la densité de courant moyenne est respectivement de 1,6, 1,25, 0,4 et 0,29 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$. A 20°C, la situation est similaire. La réduction de la composante temporelle de la densité de courant est la conséquence de la diminution de l'activité cavitationnelle due à la diminution de la pression par un facteur 4. Pour une température légèrement supérieure, les valeurs initiales de la variation de la densité de courant $|\Delta J|_{\text{moy}}$ sont plus élevées, mais la réduction suit la même tendance. Cela était attendu car la diffusivité des gaz est plus élevée, ce qui facilite l'alimentation des bulles de cavitation. En outre, les modifications de la viscosité et de la tension superficielle peuvent certainement contribuer de la même manière. Si les courbes sont extrapolées dans la région de très basse pression, il est concevable d'imaginer un prolongement de la diminution moyenne de $|\Delta J|$ jusqu'à zéro, ce qui signifie qu'en l'absence de gaz dans le sonoréacteur, l'activité de la cavitation pourrait être totalement supprimée. Cette affirmation doit être équilibrée en raison de l'existence possible d'un seuil de cavitation.

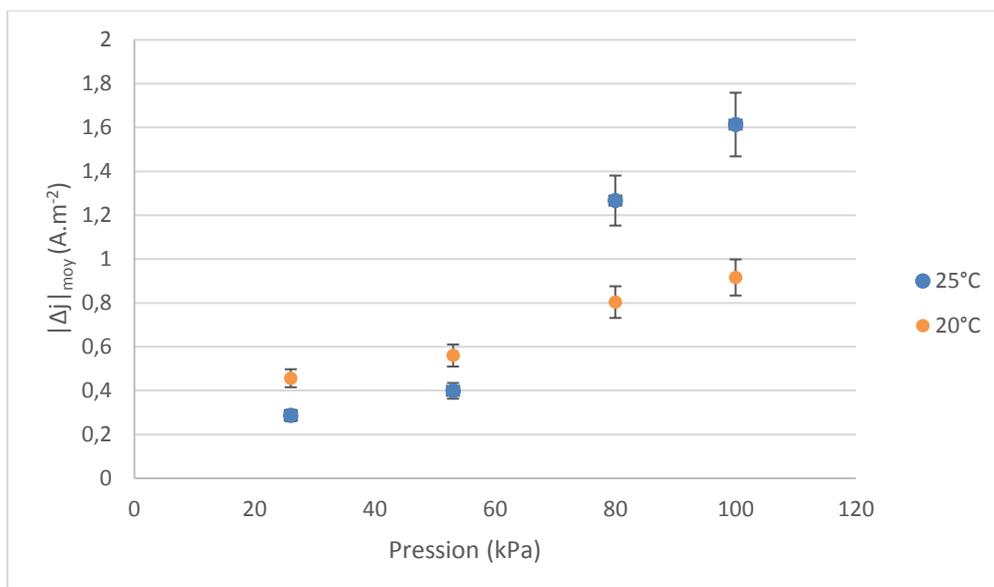


Figure 63 : Comparaison de l'évolution de la moyenne de variation de la densité du courant en fonction de la pression du ferrocène 3 mM+ tétraéthylammoniumtétrafluoroborate 0,1M dans le Bmim à différentes températures

La Figure 64 représente l'évolution des nombres de Sherwood en fonction de la pression dans (Bmim) (Tf₂N). Comme indiqué pour l'évolution de la densité de courant $|\Delta j|_{\text{moy}}$, les nombres de Sherwood diminuent lorsque la pression diminue. Pour les deux températures, le nombre de Sherwood est fortement réduit lors de la diminution de la pression atmosphérique au cours de l'expérience, mais l'extrapolation des nombres de Sherwood jusqu'à un dégazage complet ($P = 0$) ne conduit pas à une disparition totale. Une agitation résiduelle sera toujours perceptible, car même si la cavitation est supprimée, l'absorption d'énergie causée par des non-linéarités dans la propagation des ondes continuera à maintenir la convection acoustique. Par conséquent, il est possible d'isoler la contribution de la cavitation au mouvement acoustique en soustrayant aux nombres de Sherwood obtenus à la pression atmosphérique le nombre de Sherwood à $P = 0$. En considérant des valeurs Sh finales de 400 pour les deux températures et en les comparant aux niveaux initiaux, il est possible d'estimer la contribution respective de la cavitation dans l'agitation globale par rapport au vent acoustique à 20% à (20°C) et 30% (25°C). Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles obtenues en comparant les vitesses équivalentes à la vélocimétrie par image de particules en solution aqueuse [168], ainsi qu'à la dépendance à la température, ce qui peut être attribué à une plus grande sensibilité des paramètres rhéologiques des liquides ioniques (viscosité, densité) par rapport aux solutions aqueuses.

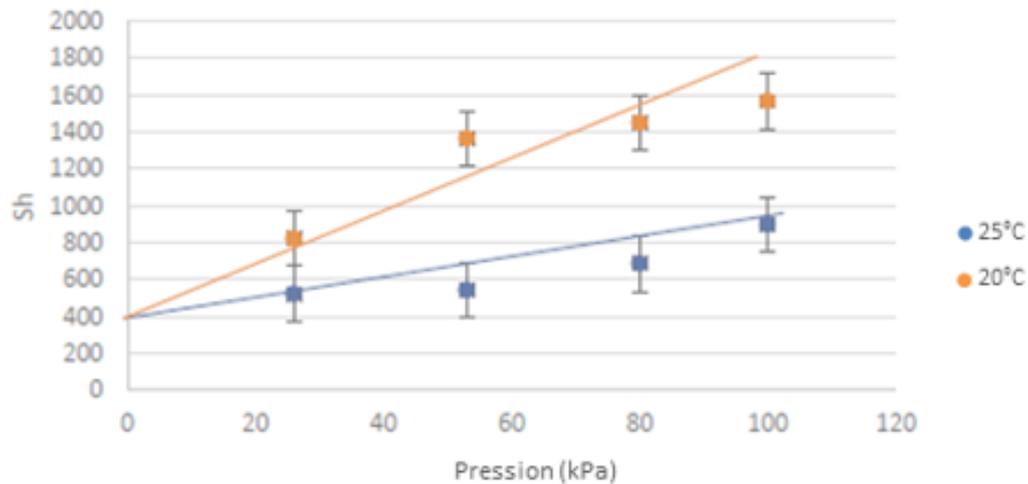


Figure 64 : Comparaison de l'évolution du nombre de Sherwood en fonction de la pression pour le ferrocène 3mM + tétraéthylammoniumtétrafluoroborate 0.1M dans le Bmim à différentes températures

La Figure 65 présente l'évolution de $|\Delta j|_{\text{moy}}$, variation de la densité de courant moyenne en fonction de la pression dans (Emim) (Tf_2N) et pour deux intensités transmises différentes. Comme observé précédemment pour (Bmim) (Tf_2N), les variations de la densité de courant moyenne diminuent avec la diminution de la pression du sonoréacteur.

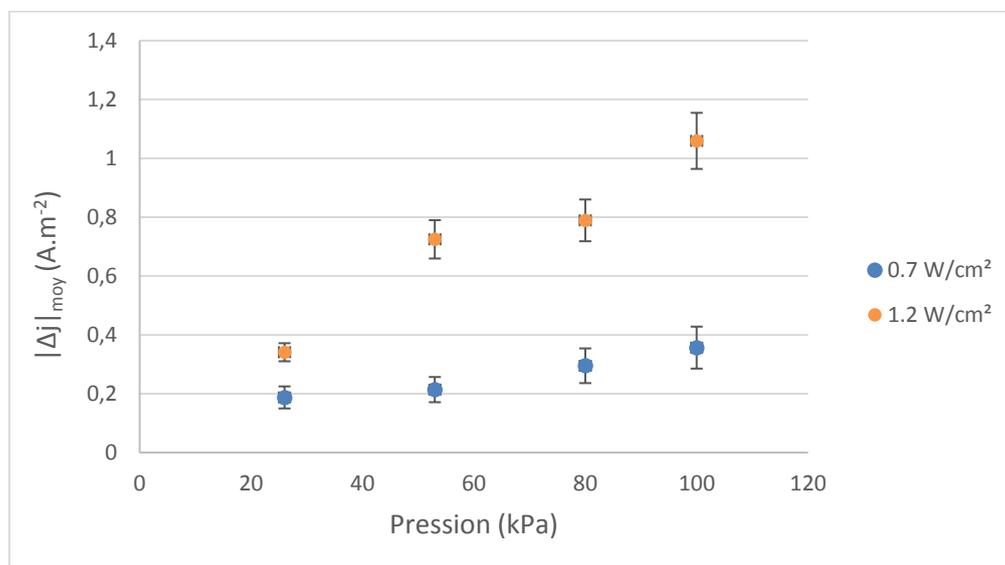


Figure 65 : Comparaison de l'évolution de la moyenne de variation de la densité de courant en fonction de la pression pour la pression du ferrocène 3 mM + tétraéthylammoniumtétrafluoroborate 0,1M dans Emim en fonction de l'intensité acoustique

La Figure 66 montre l'évolution du nombre de Sherwood en fonction de la pression à $1,2 \text{ W.cm}^{-2}$ et $0,7 \text{ W.cm}^{-2}$. Comme attendu, le nombre de Sherwood diminue avec l'abaissement de la pression. En effet, à $1,2 \text{ W.cm}^{-2}$, le nombre de Sherwood diminue de 800 à environ 475 entre la pression atmosphérique et 26 kPa. Pour $0,7 \text{ W.cm}^{-2}$, nous passons de 260 à 140 pour une même chute de pression. Les deux composantes de l'agitation par ultrasons sont plus importantes lorsque l'intensité augmente. Comme pour (Bmim) (Tf_2N), il est possible d'extrapoler les nombres de Sherwood jusqu'à dégazage complet ($P = 0$). Une agitation résiduelle sera toujours perceptible, mais les valeurs finales de Sh dépendent fortement de l'intensité transmise. Néanmoins, le rapport entre les valeurs initiales et les valeurs finales donne une estimation de la contribution respective de la cavitation dans l'agitation globale d'environ 30%, quelle que soit l'intensité transmise.

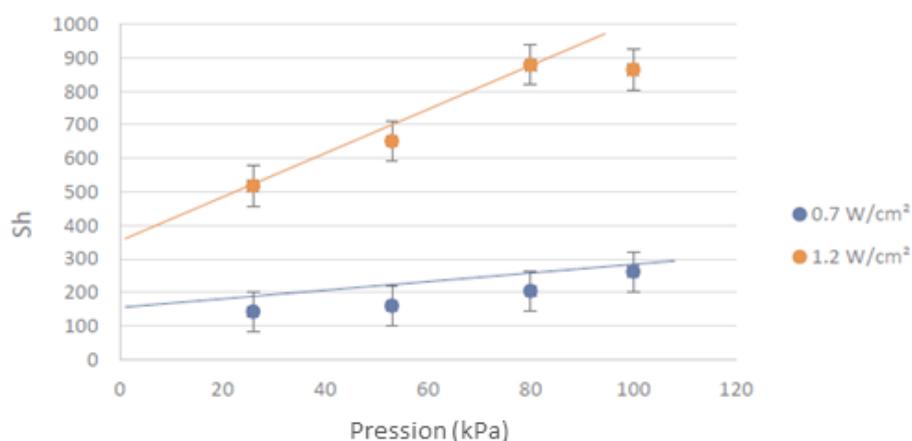


Figure 66 : Comparaison de l'évolution du nombre de Sherwood en fonction de la Pression du ferrocène 3 mM + tétraéthylammoniumtétrafluoroborate 0,1 M dans Emim en fonction de l'intensité transmise

C) Etude de la stabilité sonochimique des liquides ioniques

1) Contexte de l'étude

Au début des années 2000, les chimistes se sont grandement intéressés à la stabilité et à la dégradation des liquides ioniques pour de nombreuses applications comme dans le domaine de la chimie environnementale. L'étude des produits de dégradation est un enjeu pour appréhender le comportement des liquides ioniques dans les réactions chimiques [169]. Moisy *et al.* ont observé l'influence des rayonnements gamma sur des liquides ioniques hydrophobes comme le Bmim PF_6 et le Bmim Tf_2N . Un changement de couleur a été constaté selon le temps et la dose d'irradiation. De plus, les analyses RMN et en spectrométrie de masse ont révélé la présence de produits de radiolyse non volatils à des concentrations inférieures à 1 M et pour une dose d'irradiation proche de 1200 kGy. Une augmentation

de la viscosité des solvants a été observée [170]. Plusieurs produits de dégradation ont été mis en évidence. La radiolyse de l'anion Tf_2N^- génère des radicaux CF_3^\bullet et celle du cation imidazolium des radicaux $\text{C}_4\text{H}_8^\bullet$ et H^\bullet . La recombinaison de ces produits primaires conduit à la formation de plusieurs espèces acides, comme présenté sur la figure suivante :

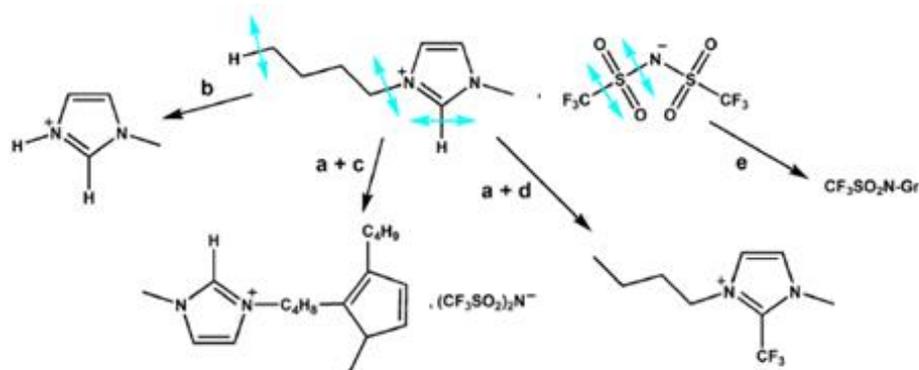


Figure 67 : Schéma de la dégradation de Bmim Tf_2N par radiolyse [170]

Anions étudiés	Sous-produits primaires	Sous-produits secondaires
$[\text{Cl}]^-$	$\text{Cl}^\bullet, \text{Cl}_2^{\bullet-}$	Cl^-
$[\text{NO}_3]^-$	$\text{NO}_3^{\bullet-}$	$\text{NO}_2^-, \text{O}_2$
$[\text{BF}_4]^-$	F^\bullet	RF
$[\text{PF}_6]^-$	F^\bullet	RF
$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$	$\text{F}^\bullet, \text{CF}_3^\bullet, \text{NSO}_2^{\bullet-}, \text{NSO}_2\text{CF}_3^{\bullet-}, \text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{SO}_2^{\bullet-}$	RF, RCF_3 , NHRSO_2H , $\text{NHRSO}_2\text{CF}_3$

R = résidus de trialkylammonium ou de dialkylimidazolium

Tableau 17 : Produits de radiolyse d'anions de liquide ioniques [169]

En ce qui concerne les ultrasons, Oxley *et al.* ont étudié l'influence des ultrasons sur plusieurs liquides ioniques de la famille des N, N-dialkylimidazolium, dont le Bmim, avec différents anions comme le Cl , PF_6 et le BF_4 . Plusieurs techniques analytiques ont été employées afin d'identifier les produits de dégradation formés au cours de la sonication des liquides ioniques. Des essais basse fréquence à 20 kHz montrent qu'après 3h d'irradiation ultrasonore, les liquides ioniques testés prennent tous une coloration brune, témoignant de leur décomposition partielle. Cependant, l'analyse des échantillons irradiés ne semble pas révéler de différence significative par rapport aux composés initiaux. La sonication des liquides ioniques de la famille des N, N-dialkylimidazolium engendre cependant la

formation de gaz. L'analyse des gaz recueillis par GC-MS, révèle la présence de molécules hydrocarbonées ainsi que de composés nitrés. Grâce à leur très faible tension de vapeur, en théorie les liquides ioniques ne se volatilisent pas au sein de la bulle de cavitation. La dégradation sous ultrasons des liquides ioniques peut s'expliquer de deux façons : soit par la dégradation du liquide proche de la bulle, soit par l'injection de microgouttelettes de liquide ionique à l'intérieur même de la bulle sous l'effet de l'onde. La présence de microgouttelettes de liquide ionique au sein des bulles de cavitation a été démontrée par l'étude de spectres de sonoluminescence [38]. Les produits de décomposition primaire issus de la sonolyse de liquides ioniques basés sur le cation N, N-dialkylimidazolium sont principalement des N-alkylimidazoles. D'autres études avancent que la dégradation des liquides ioniques conduit à la formation des N-alkylimidazoles. Cela nous laisse penser que la décomposition des liquides ioniques est fortement dépendante des hautes températures atteintes lors de l'implosion des bulles de cavitation. La température estimée à proximité de la bulle de cavitation est proche de 1900 K pour les liquides ioniques, température plus élevée que leur température de décomposition (proche de 300 °C) [171].

2) Suivi de la dégradation par spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés pour différentes conditions d'irradiation avec un spectrophotomètre UV-Visible. Les échantillons sont dilués d'un facteur 100 dans un mélange volumique eau/acétonitrile (50/50). Le domaine analysé est étendu entre 500 et 200 nm, avec une vitesse d'acquisition de 200 nm.min⁻¹. L'absorbance pour différentes conditions ultrasonores et pour un temps d'exposition aux ultrasons identique (12 h) est présentée par la Figure 68. Un pic d'absorbance à 222 nm est observé. L'intensité du pic d'absorbance à 222 nm (qui semble être le produit responsable de la coloration) augmente lorsque la pression croît et donc avec la cavitation.

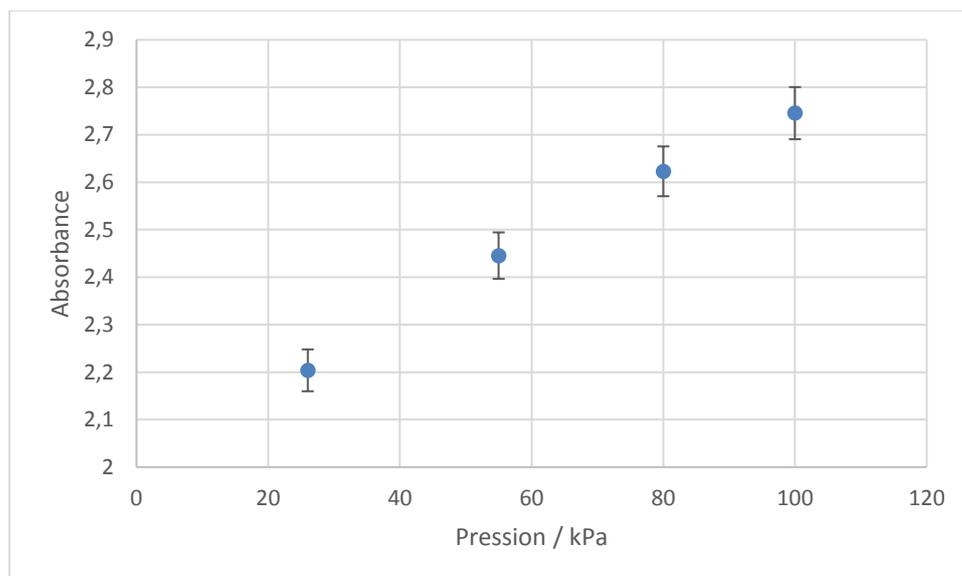


Figure 68 : Absorbance à 222 nm en fonction de la pression dans le sonoréacteur

3) Suivi de la dégradation par RMN

Le principe de la technique de résonance magnétique nucléaire RMN est décrit en annexe.

Dans notre cas la RMN constitue une source d'information pour l'identification de la structure des molécules en solution. Pour chaque échantillon, 90 mg de liquide ionique ont été dilués dans 600 μL de DMSO anhydre (Aldrich). Un exemple de spectre RMN ^1H obtenu est présenté ci-dessous :

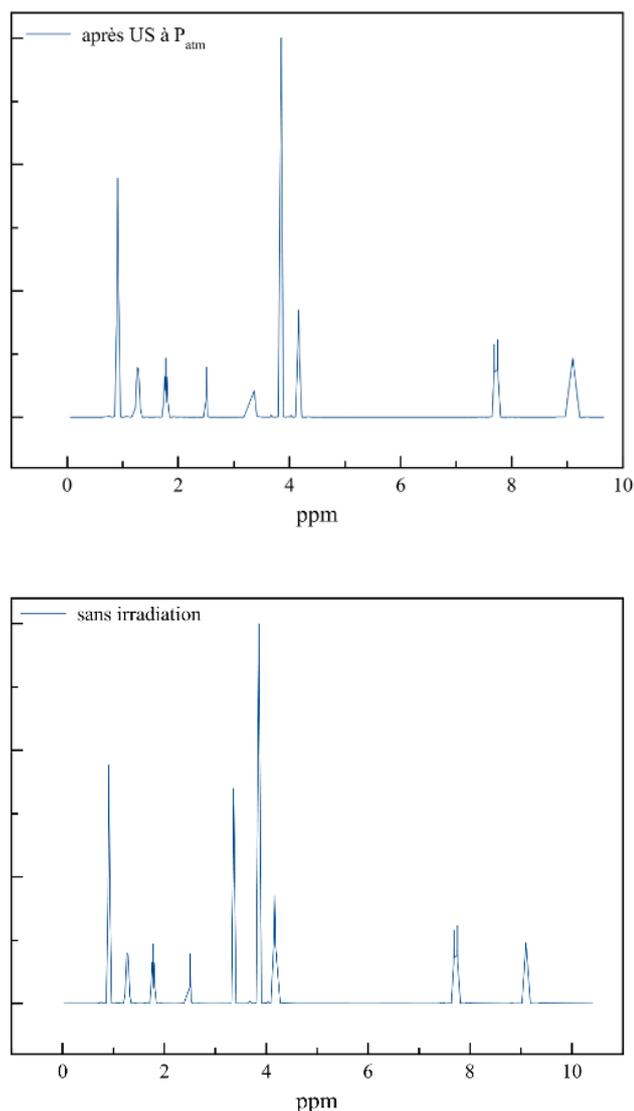


Figure 69 : Exemple de spectre RMN ^1H du (Bmim)(Tf₂N) après 12h d'irradiation US à P_{atm} et sans irradiation

L'analyse des spectres RMN ^1H et du ^{13}C a montré que les ultrasons et la cavitation influencent très peu la structure des liquides ioniques (nous travaillons dans un réacteur indirect). Il semble que les protons soient identiques pour l'ensemble des essais sous ultrasons à différentes pressions (de la pression atmosphérique à une pression de 26 kPa). Cependant, une légère différence est constatée pour les essais sous ultrasons à P_{atm}, avec une diminution de l'eau (H₂O) lors de l'analyse des spectres du proton. Ce constat n'est pas nouveau puisque des travaux précédents au laboratoire ont mis en avant le fait que la cavitation favorise la déshydratation des liquides ioniques, ce qui nous conforte dans notre constat des spectres RMN du proton. Pour les spectres du Fluor, une diminution de l'intensité du pic du fluor est remarquée lorsque les ultrasons passent d'une cavitation faible à une cavitation de plus en

Chapitre 1 : Influence de la pression sur la cavitation

plus forte (pression de 26 kPa à 100 kPa), traduisant une dégradation de l'anion Tf_2N plus importante en présence d'ultrasons. Il semblerait que cette détérioration soit la principale responsable de la dégradation plus rapide des liquides ioniques en présence de bulles de cavitation.

Chapitre 2 : Etude des dépôts organiques sous cavitation contrôlée

Depuis plusieurs années dans les laboratoires UTINAM et FEMTO-ST, des études sont réalisées sur les propriétés des monocouches auto-assemblées (SAMs). Ce chapitre a pour objectif de chercher à mieux comprendre le greffage, ainsi que d'anticiper et de répondre à certaines problématiques industrielles. Les effets des ultrasons basse fréquence (20 kHz) sur le greffage des SAMs sont observés en s'intéressant dans un premier temps à un modèle (thiols/or) puis dans un second temps à l'effet de la cavitation sur les greffages. Pour la suite des manipulations, nous travaillerons à une intensité transmise de 0.7 W.cm^{-2} .

A) Les monocouches auto-assemblées

En 1946, W.A. Zisman a mis en avant les premières monocouches auto-assemblées (SAMs). A l'époque, il a observé qu'en immergeant du verre ou du platine dans des solutions faiblement concentrées en alcool, amines et acides à longues chaînes carbonées dans l'hexadécane et sous certaines conditions, des monocouches se forment [172]. Cependant, ce n'est qu'en 1983 que R. G. Nuzzo et D. L. Allara améliorent grandement cette technique. Ils ont démontré que les molécules de di-n-alkyl disulfures diluées dans un solvant, viennent se greffer sur une surface d'or permettant la formation de monocouches. Ce système est depuis employé dans de nombreux domaines, tels que la protection contre la corrosion, les capteurs biochimiques ...

1) Généralités sur les monocouches auto-assemblées

Habituellement, les monocouches auto-assemblées correspondent à la formation spontanée de structures complexes, ordonnées sur une surface solide, à partir de blocs moléculaires. On les retrouve dans de nombreux domaines, grâce à la simplicité de leur formation avec une immersion du substrat dans une solution avec les molécules actives ainsi que leur faculté à s'organiser naturellement. Les molécules de base des SAMs sont principalement composées d'un groupement d'accroche, d'une ou plusieurs chaînes carbonées et d'une fonction terminale.

- Le groupement d'accroche : il va s'adsorber chimiquement sur la surface. Il permet d'engager le greffage et la croissance de la monocouche. Les liaisons formées sont de plusieurs types : covalentes comme les organothiols sur or ou argent, ou les organosilanes sur oxyde de titanes [173,174] et ioniques tels que l'acide alcanoïque sur alumine.
- La chaîne carbonée : elle organise les molécules de façon compacte grâce aux interactions de Van der Waals. Elle est souvent composée de carbone et d'hydrogène (chaînes aliphatiques ou cycliques). Cependant, la possibilité de retrouver d'autres atomes est possible tels que les fluors [175].
- La fonction terminale : son rôle est important en ce qu'elle apporte les propriétés de surface attendues pour le matériau, comme l'hydrophobie, un site d'ancrage pour d'autres molécules, la réactivité... A noter que la polarité ainsi que l'encombrement stérique de la partie terminale peuvent jouer un rôle sur la structure de la monocouche.

Ces trois composantes sont facilement modulables et donc permettent d'obtenir des propriétés convoitées sur un substrat voulu. Un schéma d'une interaction molécule-substrat est décrit sur la figure suivante:

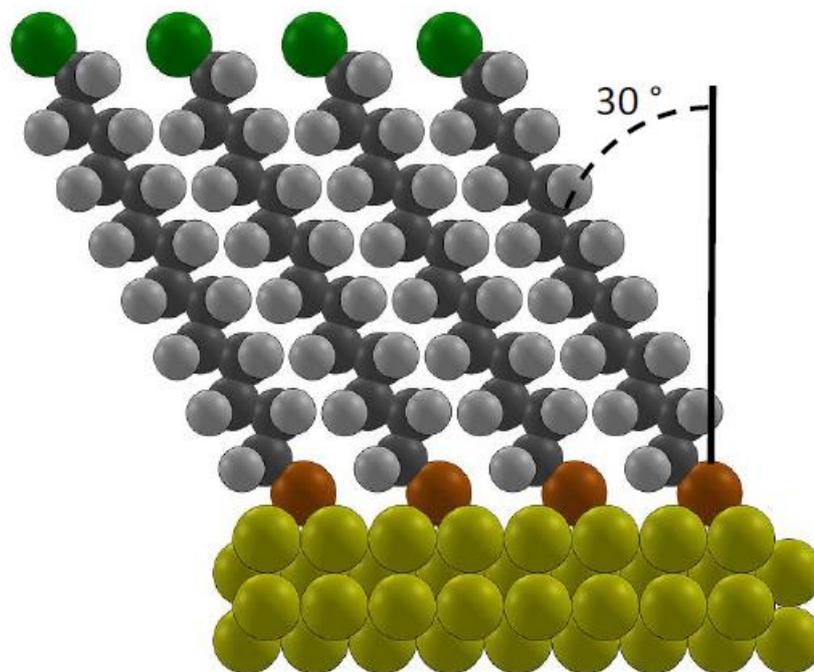


Figure 70 : Schéma d'une monocouche auto-assemblée avec les atomes du substrat (jaune), les groupements d'accroche (orange), les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène (gris foncé et en gris clair) et les fonctions terminales (vert)

2) Les forces mises en jeu

De nombreuses interactions sont responsables de l'adsorption des premières molécules sur le substrat comme les interactions substrat-molécules, inter et intramoléculaires.

- Interactions substrat-molécule, l'adsorption : elle correspond à la différence entre les énergies des molécules libres et l'énergie de l'état adsorbé. Dans le cas des SAMs, elle est l'interaction avec la plus forte énergie, c'est la force motrice du greffage des premières molécules et elle joue un rôle important dans la croissance des structures moléculaires. Au début de l'adsorption il est possible d'observer la chimisorption avec des liaisons fortes (covalentes, ioniques) et la physisorption avec des liaisons faibles (Van der Waals).
- Interactions substrat-molécule, localisation : elle correspond aux différences d'énergie entre les sites d'adsorption possible du substrat. En effet, suivant la surface, les SAMs peuvent réagir avec un atome ou avec les sites creux de la surface. Plus la surface du substrat présente des défauts et plus cette interaction a un impact sur les monocouches.
- Interactions chaîne-chaîne : ces interactions entre différentes chaînes moléculaires sont, la plupart du temps, dirigées par les forces de Van der Waals. Lorsque le recouvrement augmente les interactions chaîne-chaîne deviennent de plus en plus fortes.
- Interaction entre groupes terminaux : La structure finale de la monocouche peut être modifiée par l'encombrement stérique, les charges répulsives des groupements terminaux. Les groupements terminaux méthyle ont peu d'effet mais d'autres jouent un rôle dans la structure.
- Energies conformationnelles : Au sein des chaînes, des énergies de conformation peuvent jouer un rôle sur la géométrie des molécules. Pour les liaisons H₂C-CH₂, des effets secondaires interviennent, amenant à la conformation all-trans (dite aussi zigzag) où tous les atomes de carbone sont dans le même plan. Cette géométrie donne une certaine flexibilité à la chaîne, très utile lors de la formation de la structure.
- La barrière physisorption-chimisorption : lors du passage des molécules de l'état physisorbé à l'état chimisorbé, une barrière énergétique doit être franchie et elle est dépendante de l'environnement proche des molécules. Cette barrière joue un rôle sur la cinétique de formation du film.

Nous avons montré que la formation de monocouches auto-assemblées est la résultante de nombreuses interactions. La modification d'une seule peut entraîner une modification de l'organisation, des défauts du film ou peut empêcher la formation du revêtement. L'interaction la plus importante est celle substrat-molécule, il est important d'adapter le groupement d'accroche au substrat choisi.

3) Les organothiols sur or

Un des couples SAMs/substrats les plus connus est le système thiol sur or. En effet, en utilisant un substrat comme l'or, de nombreux avantages ont été constatés tels que l'absence d'oxyde de surface stable ainsi qu'une faible réactivité. De plus, les dépôts d'or de couche mince en phase vapeur sont maîtrisés ainsi que l'affinité de l'or avec le soufre. Ce couple est très intéressant pour l'étude des monocouches ainsi que les effets de modification du greffage. Les monocouches d'organothiols sont générées de deux façons. Soit à partir d'alcanethiols, soit à partir de di-*n*-alkyl disulfure (R-S-S-R). Dans les deux cas, les films formés ne sont pas différenciables [176]. En revanche, leur auto-assemblage diffère puisque le mécanisme de greffage du di-*n*-alkyl disulfure repose sur la rupture de la liaison S-S causée par un échange d'électrons entre l'or et le soufre.



En présence d'alcanethiols, une réaction d'addition oxydante de la liaison S-H puis une élimination réductrice de l'hydrogène amène au greffage sur or. Le proton éliminé précédemment est alors soit sous forme de dihydrogène soit sous forme d'eau en présence de trace d'oxygène dans le système.



Même si les dit -*n*-alkyl disulfures sont plus réactifs que les alcanethiols, la formation de monocouches d'organothiols est plus rapide avec ces derniers. Il a été montré que la différence de structure joue un rôle important dans la vitesse de croissance [177].

4) Paramètres modifiant le greffage des monocouches

Outre le choix des molécules actives et du substrat, de nombreux paramètres influencent la formation de la monocouche ainsi que la qualité, la stabilité et le taux de recouvrement. Naturellement des paramètres simples de mise en œuvre comme la concentration et le temps d'immersion sont facilement modulable tandis que d'autres paramètres le sont moins.

- La concentration en molécules actives : la cinétique de greffage et la concentration en molécules actives sont liées [178]. Cependant à partir d'une certaine concentration (1 mM dans le cas des alcanethiols), un seuil est atteint et la cinétique devient indépendante de la concentration.

- La nature du solvant : le greffage des SAMs dépend fortement du solvant utilisé [179]. Il est important de limiter les interactions du solvant avec le substrat pour que celui-ci ne soit pas en concurrence avec l'adsorption des molécules actives. Il est aussi nécessaire que le solvant ne réagisse pas avec les molécules (groupement d'accroche, chaînes carbonées et fonction terminale). Dans le choix du solvant, d'autres points sont à prendre en compte comme sa toxicité, la solubilité et la mobilité des SAMs dans ce milieu.
- La température : la température de formation des monocouches semble avoir une faible influence [178].
- Le temps d'immersion : le temps d'immersion optimal, afin d'obtenir une monocouche dense, organisée et bien couvrante, est en lien avec la concentration. Il peut être d'une dizaine d'heures pour des concentrations de l'ordre de 1 mM à plusieurs jours pour des concentrations plus faibles. Un temps de greffage trop important peut diminuer la qualité de la monocouche.
- Le transfert de matière : plus les molécules actives seront mobiles dans la solution (viscosité du solvant) et plus le temps de greffage est rapide. Une agitation mécanique ou ultrasonore va augmenter le transfert des molécules jusqu'au substrat.

B) Influence de la cavitation sur le greffage de SAMs

1) Préparation de la surface d'or

L'électrode d'or polycristallin est polie mécaniquement sur des draps avec une taille de grain de diamant de 10; 1 et 0,25 μm puis rincée deux fois à l'eau distillée. Un traitement est réalisé sur le substrat par voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 0,5 M d'acide sulfurique. (50 cycles entre 0 et 1,7 V/ ECS à 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Ce traitement permet de supprimer l'oxyde d'or à la surface du substrat. On observe que la réduction du solvant ($2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$) commence à 250 mV/ ECS et l'oxydation du solvant ($2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{O}_2(g) + 4e^- + 2\text{H}^+(aq)$) à 1,3 V/ ECS. De plus l'oxydation de l'or apparaît à environ 1V/ ECS et la réduction de la couche d'oxyde d'or en or métal à environ 550 mV/ ECS.

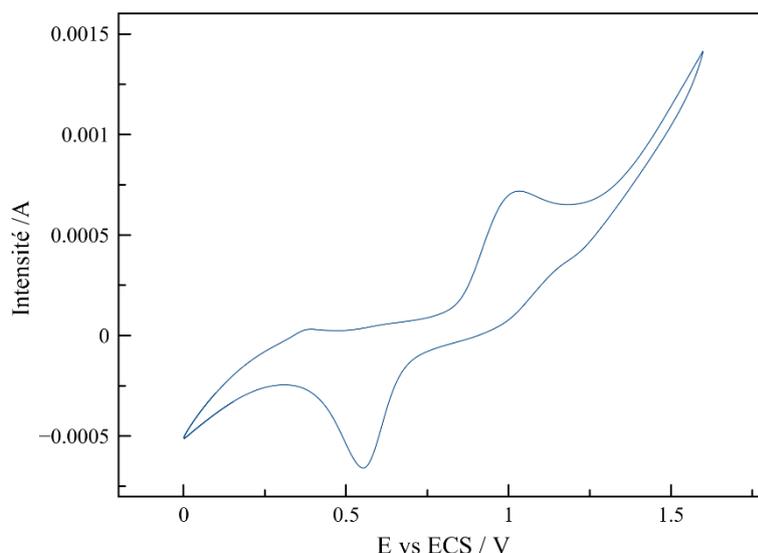


Figure 71 : Exemple de cycle de la voltamétrie cyclique de l'électrode d'or dans une solution aqueuse avec 0,5 M de H_2SO_4 pour une vitesse de 100mV/s

Lorsque le substrat est prêt à l'usage, les échantillons sont immergés dans la solution de modification (10^{-3} M d'alcanethiols dans le liquide ionique désiré) durant un temps identique. Pour les analyses, les échantillons sont rincés à l'éthanol 96% puis à l'eau distillée et séchés sous flux d'argon.

Le but de notre étude est d'observer les effets de la cavitation sur le greffage des thiols sur or. Par le passé, des études ont montré que les ultrasons basse et haute fréquences favorisent grandement le greffage. Atobe *et al.* émettent l'hypothèse qu'en employant les ultrasons basse fréquence, la cavitation serait le moteur du greffage et favoriserait grandement le dépôt des SAMs sur le substrat [60]. Effectivement lors de l'étude, les auteurs ont montré que la quantité de molécules auto-assemblées est bien plus importante sous irradiation ultrasonore, il est nécessaire que l'intensité soit supérieure au seuil de cavitation. Avec notre nouvelle technique originale permettant de contrôler la cavitation au sein des liquides ioniques, nous allons essayer d'observer l'influence des ultrasons et surtout celle de la cavitation sur le greffage des monocouches auto-assemblées sur le substrat. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser le même système que précédemment employé. Ce n'est pas la première fois que les liquides ioniques sont utilisés comme solvant pour le greffage de SAMs puisque plusieurs études ont été réalisées, dont certaines sous ultrasons. Dai *et al.* ont montré que les ultrasons favorisent grandement le greffage des monocouches sur les substrats par rapport aux essais en conditions silencieuses dans les liquides ioniques [58]. A noter cependant que la viscosité élevée des liquides ioniques permet d'améliorer aussi la qualité des greffages. Il est aussi difficile pour le solvant de s'insérer dans la monocouche par diffusion au cours du processus d'assemblage grâce à la présence

de cage. De plus, le grand volume moléculaire des solvants va aussi dans ce sens. L'irradiation ultrasonore génère quant à elle différents effets chimiques et physiques pouvant produire d'importantes modifications dans les processus électrochimiques. Les auteurs ont montré que la qualité et le taux de formation des C₁₂SH dans les liquides ioniques peuvent être fortement accélérés par les ultrasons. Les ultrasons permettent la diminution de l'énergie d'activation pour l'interaction entre C₁₂SH et or. Ces anciennes études et hypothèses serviront de base à notre étude ayant pour but de déterminer le rôle de la cavitation lors du greffage des SAMs.

2) Voltamétrie cyclique

a) Taux de blocage électrochimique

Des analyses par voltamétrie cyclique sont effectuées sur les échantillons avec des temps de greffage identiques pour l'ensemble des essais et avec différentes conditions cavitationnelles. Pour cela, le taux de blocage électrochimique est calculé grâce aux quantités de charge (Q) dans une solution de ferrocène à 10⁻² M, et de perchlorate de lithium à 0.2 M dans l'acétonitrile (calculé en intégrant les aires sous les courbes). Il est donné par la formule :

Équation 78

$$\tau = \frac{Q \text{ avant greffage} - Q \text{ après greffage}}{Q \text{ avant greffage}} * 100$$

Après avoir réalisé la modification des échantillons d'or pour différentes conditions opératoires (conditions silencieuses, sous ultrasons en mode classique, sous ultrasons en limitant la cavitation), nous réalisons l'analyse électrochimique. Les Figure 72 et Figure 73 montrent les voltampérogrammes obtenus. Comme attendu avant le greffage, le signal réversible de l'oxydation et de la réduction du ferrocène sur l'or nu est obtenu.

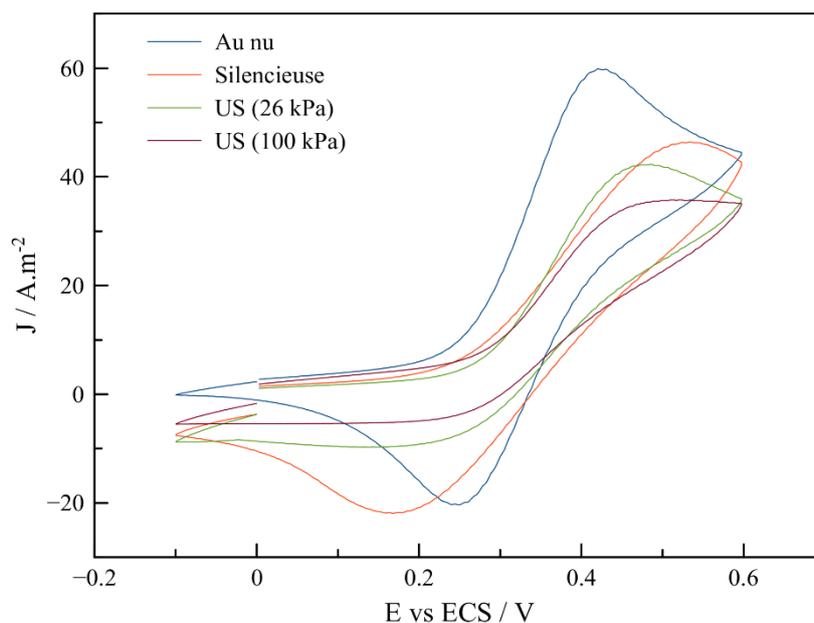


Figure 72 : Voltamétries cycliques dans une solution acétonitrile (10 mM Fc + 0,2M LiClO₄) pour l'or nu et l'or modifié avec des C₁₂SH en milieu liquide ionique Bmim Tf₂N en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore à pression atmosphérique (forte cavitation) et à 26 kPa (faible cavitation). Balayage à 100 mV/s

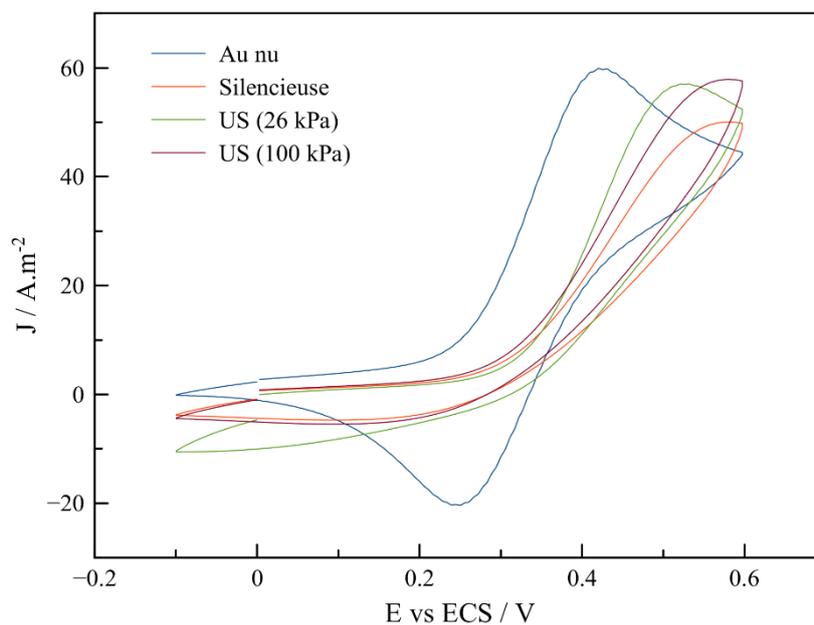


Figure 73 : Voltamétries cycliques dans une solution acétonitrile (10 mM Fc + 0,2 M LiClO₄) pour l'or nu et l'or modifié avec des C₁₆SH en milieu liquide ionique Bmim Tf₂N en conditions silencieuses (orange) et sous irradiation ultrasonore à pression atmosphérique (forte cavitation) (rouge) et à 26 kPa (faible cavitation) (vert). Balayage à 100 mV/s

En conditions silencieuses, après 15 min d'immersion dans les solutions organothiols, le pic de réduction disparaît ou diminue dans de nombreux cas. L'intensité du pic d'oxydation diminue aussi. L'augmentation du potentiel du pic d'oxydation à 480 mV/ECS ainsi que des signaux aplatis laissent à penser que le transfert d'électrons est plus lent. Pour le C₁₂SH dans le Bmim, le taux de blocage électrochimique est de 10 % en conditions silencieuses. En présence d'ultrasons, en limitant la cavitation, en travaillant avec les liquides ioniques et à 26 kPa dans le sonoréacteur, la réponse électrochimique diminue par rapport aux essais en conditions silencieuses. Les pics d'oxydation et de réduction ont fortement diminué et tendent à disparaître. La tendance est encore plus marquée en présence d'ultrasons à pression atmosphérique (avec cavitation). Pour le C₁₂SH, le taux de blocage passe de 36% en limitant la cavitation à 50% en présence d'activité cavitationnelle. Le professeur Atope a aussi souligné ce phénomène lors de l'adsorption de thiols sur or sous US basse fréquence et a suggéré une réorientation conduisant à des adsorbats plus denses [60]. En effet, des travaux antérieurs ont montré que la réorientation des monocouches auto-assemblées en une structure énergétiquement plus favorable peut se produire à des températures suffisamment élevées pour rompre réversiblement l'interaction soufre-or [180]. Avec les très forts dégagements de chaleur localisés lors de l'implosion des bulles de cavitation, l'hypothèse selon laquelle l'augmentation locale de la température peut diminuer les barrières d'activation locale et améliorer l'orientation des molécules adsorbées permet d'expliquer l'augmentation du taux de blocage pour des thiols avec des longueurs de chaînes carbonées identiques, une puissance transmise identique, mais avec une activité cavitationnelle présente dans un cas et pas dans l'autre. Ces augmentations de taux de blocage ont aussi été remarquées pour des organothiols de longueurs différentes et dans le liquide ionique Emim.

b) Influence de la longueur de la chaîne carbone

Dans un second temps, nous avons réalisé les mêmes essais aux différentes conditions opératoires pour deux autres organothiols et avoir ainsi un comparatif pour 4 alcanethiols avec des longueurs de chaînes carbonées différentes. Les essais ont été effectués pour les deux liquides ioniques et avec les trois conditions opératoires (conditions silencieuses, ultrasons à 26 et 100 kPa). Deux tendances se dégagent avec les essais réalisés dans cette partie. Dans un premier temps on constate aussi l'augmentation du taux de blocage électrochimique pour tous les organothiols en passant d'un travail sous conditions silencieuses puis avec ultrasons sans activité cavitationnelle et enfin aux ultrasons à 100 kPa. Pour des intensités transmises identiques, on observe une augmentation minimum du taux de blocage de 10% et maximum jusqu'à 30% en travaillant en présence de bulles de cavitation par rapport aux essais effectués à la faible pression de 26 kPa pour réduire la cavitation. En comparant les voltamétries

cycliques pour les quatre longueurs de chaîne, la deuxième tendance qu'on observe porte sur les effets du nombre de carbones. Pour des conditions similaires, plus la chaîne est longue et plus les courants électrochimiques ont des intensités de courant moins importantes traduisant une augmentation du taux de blocage et donc un passage plus difficile des électrons à travers la monocouche. Logiquement, il est possible d'avancer que le nombre de carbones joue un rôle sur la monocouche et sur ses propriétés d'isolation. En effet, avec le Bmim et le Emim, il est observé que le taux de blocage est presque multiplié par trois pour un C₁₆SH par rapport à un C₃SH avec des conditions opératoires similaires.

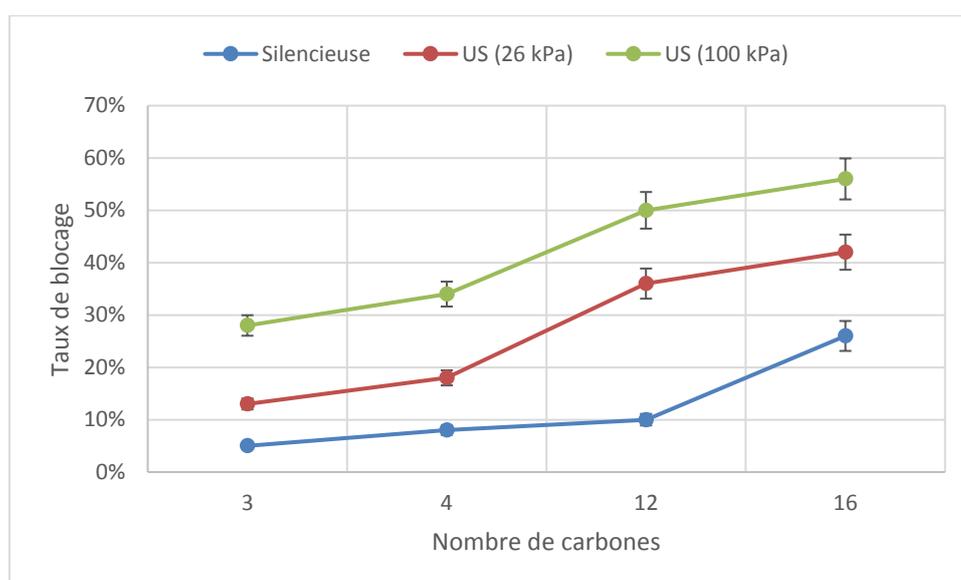


Figure 74 : Evolution du taux de blocage en fonction du nombre de carbones dans la chaîne alkylthiol pour des essais dans le Bmim Tf₂N en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore à pression atmosphérique (forte cavitation) et à 26 kPa (faible cavitation) à 3 mMol

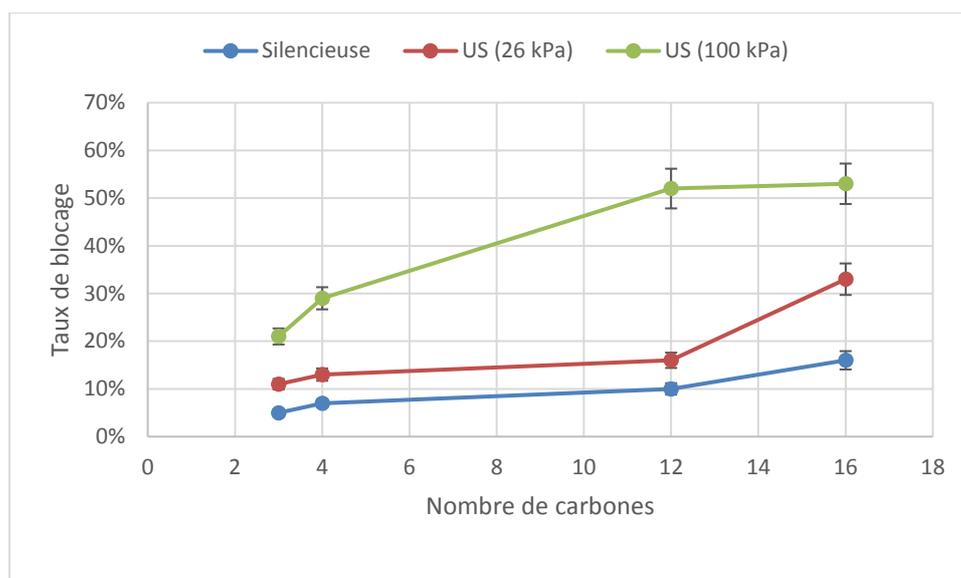


Figure 75 : Evolution du taux de blocage en fonction du nombre de carbones dans la chaîne alkylthiol pour des essais dans le Emim Tf₂N en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore à pression atmosphérique (forte cavitation) et à 26 kPa (faible cavitation) à 3 mMol

c) Influence de la concentration en espèces actives

Le rôle de la concentration en molécules actives sur le phénomène de greffage avec nos trois conditions opératoires a aussi été étudié. Pour cela, on a travaillé avec plusieurs concentrations d'espèces actives comprises entre 0.5 et 3 mMol. Nous présenterons les résultats du C₁₂SH, les tendances qui se dégagent avec le C₁₂SH sont les mêmes que celles constatées avec les trois autres alcanethiols analysés au sein des liquides ioniques. Les Figure 76 et Figure 77 présentent les résultats réalisés dans le cadre de l'étude sur l'influence de la concentration en molécules actives. Il est constaté qu'en augmentant la concentration en espèces actives, nous augmentons le taux de blocage.

En outre, plus les molécules actives sont présentes en solution et plus la compacité de la monocouche sera importante. Cependant, dans tous les cas on observe l'apparition d'un palier du taux de blocage par rapport à l'augmentation de la concentration. Effectivement, dans un premier temps le taux de blocage augmente assez rapidement et à partir d'une certaine concentration, il évolue très peu. Cependant, une différence de comportement selon le mode opératoire est constatée. Pour des essais en conditions silencieuses avec nos liquides ioniques, le palier du taux de blocage apparaît pour une concentration proche de 1.5 mMol. Les taux de blocage évoluent presque du simple au double avant cette concentration, tandis qu'ils restent assez stables (faible évolution) pour des concentrations supérieures. Dans le cas des essais avec ultrasons à 26 kPa, et donc en limitant l'activité cavitationnelle, la tendance est similaire aux essais sans ultrasons, puisque les taux de blocage augmentent d'un facteur

deux jusqu'à 1.5 mMol et évoluent faiblement après cette concentration. Dans le cas des essais avec une irradiation ultrasonore identique à la précédente mais avec une activité cavitationnelle (pression de 100 kPa dans le sonoréacteur), on constate cette fois-ci une augmentation du simple au double du taux de blocage jusqu'à 1 mMol, puis une évolution assez stable pour des concentrations supérieures à 1 mMol. Nous pouvons dire que la cavitation permet un meilleur greffage à faible concentration. L'augmentation du taux de blocage, et donc le greffage des SAMs, est plus rapide en présence des bulles de cavitation. L'implosion des bulles de cavitation et les effets consécutifs favorisent l'apport des molécules jusqu'au substrat. Cependant pour des concentrations supérieures à 1 mMol et malgré l'augmentation des concentrations, les bulles de cavitation n'améliorent plus le greffage des monocouches. Pour confirmer les résultats électrochimiques, des mesures d'angle de contact avec de l'eau sont réalisées. En effet, l'angle de contact est dépendant de la structure et de l'organisation des monocouches. Moins celles-ci sont compactes, plus le nombre de groupements méthyl exposés augmente, créant plus de contacts et diminuant les interactions de dispersion latérale, ce qui entraîne un étalement de la goutte. Ces mesures permettent un contrôle macroscopique de la surface. Ainsi, plus l'angle est important plus la monocouche est compacte et homogène. Les Tableau 18 et Tableau 19 montrent les résultats pour les échantillons d'or modifiés par C₁₂SH avec ou sans US et en limitant la cavitation. Les angles de contact les plus importants sont obtenus pour les échantillons réalisés sous ultrasons à forte cavitation, confirmant l'amélioration de la compacité et de l'homogénéité pour ces échantillons. A l'opposé, les angles de gouttes les plus faibles sont observés pour les échantillons modifiés en conditions silencieuses.

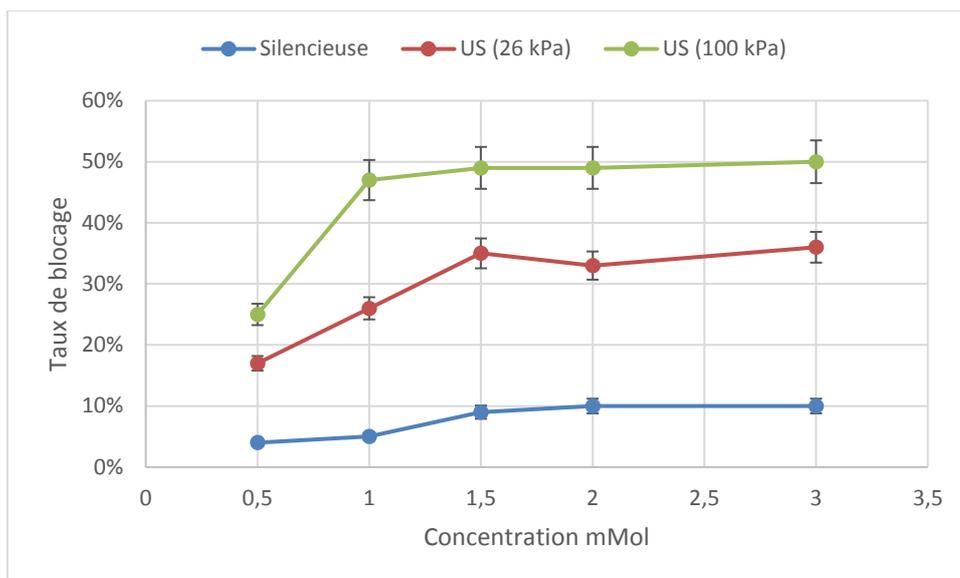


Figure 76 : Evolution du taux de blocage en fonction de la concentration en C₁₂SH pour des essais dans le Bmim Tf₂N en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore à pression atmosphérique (forte cavitation) et à 26 kPa (faible cavitation)

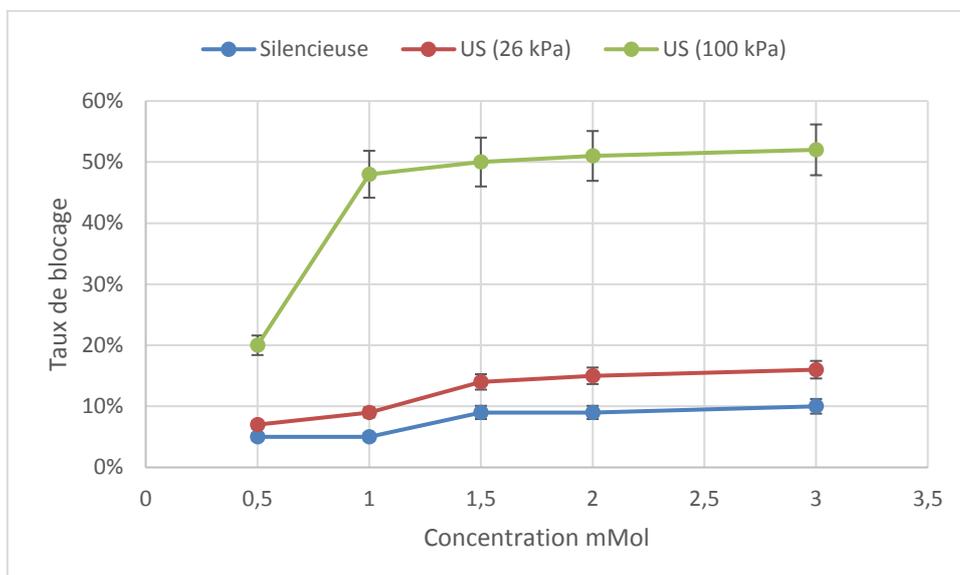


Figure 77 : Evolution du taux de blocage en fonction de la concentration en C₁₂SH pour des essais dans le Emim Tf₂N en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore à pression atmosphérique (forte cavitation) et à 26 kPa (faible cavitation)

Angles de contact ($\pm 1^\circ$)			
Nombre de carbone	Silencieuse	US à 26 kPa	US à 100 kPa
3	91	95	100
4	94	98	103
12	99	101	105
16	100	105	107

Tableau 18 : Angles de contact en degrés pour les échantillons modifiés par le C₁₂SH dans le Bmim en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore

Angles de contact ($\pm 1^\circ$)			
Nombre de carbone	Silencieuse	US à 26 kPa	US à 100 kPa
3	91	94	96
4	92	96	98
12	94	99	102
16	97	101	104

Tableau 19 : Angles de contact en degrés pour les échantillons modifiés par le C₁₂SH dans le Emim en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore

3) Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de phase (PM-IRRAS)

Cette méthode est une analyse infrarouge rasante permettant de caractériser un revêtement fin tout en éliminant les bandes de vibration dues au substrat et aux pollutions atmosphériques. Pour les SAMs, on s'intéresse aux bandes de vibration des liaisons C-H entre 2820 et 2980 cm⁻¹. Pour les monocouches organisées, 4 bandes d'élongation sont généralement observées : les bandes symétriques et asymétriques des CH₂, autour de 2850 (vs (CH₂)) et 2917 cm⁻¹ (vs (CH₂)), et les bandes symétriques et asymétriques des CH₃, autour de 2871 (vs (CH₃)) et 2955 cm⁻¹ (vs (CH₃)). Pour cela, un spectromètre Bruker VERTEX 70 PMA 50 équipé d'un détecteur au tellurure de mercure-cadmium (MCT) et d'un modulateur photoélastique PMA : ZnSe est utilisé. La lumière infrarouge arrive à la surface avec un angle de 80°, et une fréquence de modularisation de 50 kHz. 250 passages ont été réalisés pour chaque spectre avec une résolution de 2 cm⁻¹. La Figure 78 présente un exemple de spectre obtenu et le

Tableau 20 les positions des pics pour le C₁₂SH dans le Bmim Tf₂N.

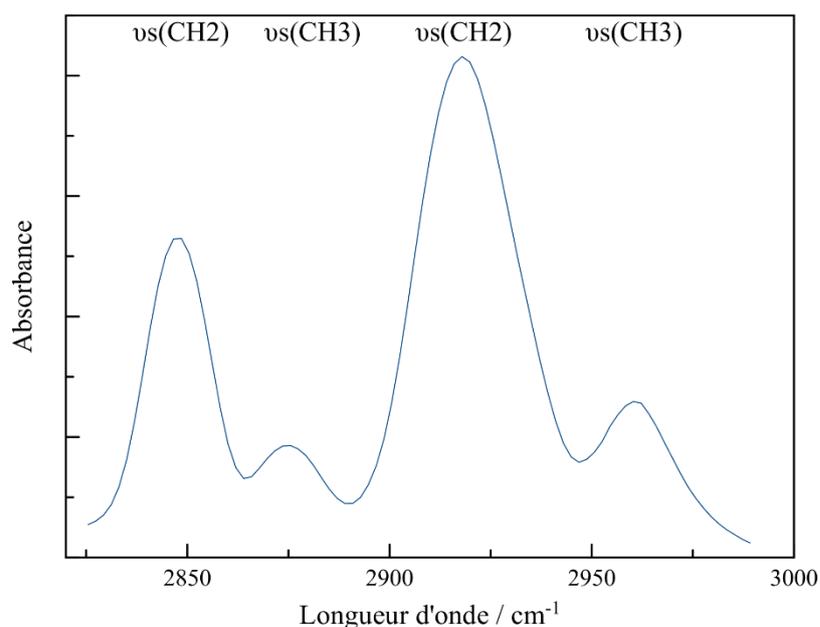


Figure 78 : Exemple de spectre infrarouge pour les échantillons modifiés avec C₁₂SH dans Bmim Tf₂N

En observant les positions des bandes d'élongation du CH₂, il est possible d'obtenir des informations sur l'environnement local et l'orientation moléculaire des chaînes carbonées. L'interprétation de la fréquence d'absorption des bandes vs (CH₂) des monocouches renseigne sur le degré d'organisation des chaînes alkyl. Plus le greffage est efficace et plus les fréquences d'absorption infrarouge des bandes des CH₂ et CH₃ sont proches des valeurs de référence. Ce constat est en accord avec une augmentation de l'organisation de la monocouche sous ultrasons sans cavitation. A noter que pour nos échantillons, les absorptions s'effectuent à des fréquences proches de celles de référence [181].

référence	2850	2871	2917	2955
Conditions opératoires	vs (CH ₂) (cm ⁻¹)	vs (CH ₃) (cm ⁻¹)	va (CH ₂) (cm ⁻¹)	va (CH ₃) (cm ⁻¹)
Sans US	2848	2875	2917	2960
US à 26 kPa	2848	2874	2917	2959
US à 100 kPa	2849	2873	2917	2957

Tableau 20 : Fréquence d'absorption IR de la vibration symétrique des CH₂ et du CH₃ pour les échantillons modifiés par les C₁₂SH en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore

4) Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les analyses XPS permettent d'évaluer la composition chimique en surface du matériau. Seuls les échantillons montrant les meilleurs résultats de greffage sont analysés. Les spectres sont obtenus en utilisant le rayonnement Al K α monochromatique (1486,6 eV). La source de rayonnement X est actionnée dans un vide de $3 \cdot 10^{-9}$ mbar. L'angle entre la parallèle à la surface et le détecteur est de 45°. Les énergies de liaison des niveaux de noyau sont étalonnées en fonction de l'énergie de liaison de C1s réglée à 285 eV, une énergie caractéristique des groupements alkyl. Les déconvolutions sont réalisées à l'aide d'un mélange de courbes gaussiennes et lorentziennes (80% de caractère gaussien). En plus des signaux du substrat or Au4f, les analyses XPS de ces échantillons montrent la présence de signaux S2p et C1s permettant de confirmer le greffage de C₁₂SH sur la surface (Figure 79).

Lors de l'analyse de la surface nue, un signal O1s est présent (proche de 532.5 eV). Ce signal peut être dû à des impuretés ou à la présence d'oxyde d'or. Un premier constat peut être dégagé puisqu'on observe une diminution de l'intensité du pic O1s pour les essais avec greffage de dodécane thiols par rapport à l'or nu. Cette diminution est le reflet d'un dépôt organique sur la surface engendrant une épaisseur supplémentaire que doit parcourir le rayon X en comparaison à l'essai nu. L'ensemble des spectres C1s révèle un pic à 285 eV correspondant aux carbones aliphatiques des chaînes carbonées du dodécane thiol, un second pic apparaît à 286 eV attribué aux liaisons C-N et un dernier pic à 293 eV pour les liaisons C-F (formule Bmim Tf₂N : C₁₀H₁₅F₆N₃O₄S₂). Les deux derniers pics révèlent la présence d'impuretés ou de solvant sur la surface. Concernant les signaux S2p, ceux-ci sont séparés en deux composantes : une à 163.5 eV correspondant aux groupements thiols libres physiquement adsorbés sur le revêtement (-S-H) et une à 162 eV attribuée aux groupements thiols chimiquement greffés sur la surface du métal (-S-Au). Le ratio $S_{\text{chimisorbées}} / S_{\text{total}}$ permet de nous informer sur la proportion d'espèces chimisorbées en comparant les aires. Pour les essais en conditions silencieuses un tiers des thiols greffés est chimisorbé et deux tiers physisorbé. Ce ratio croît jusqu'à 56% sous US à 100 kPa (P_{atm} , forte cavitation) et redescend à 50% sous US à 26 kPa (faible cavitation) confortant l'idée selon laquelle la cavitation favorise le greffage des SAMs sur l'or et d'autant plus en augmentant la quantité de thiols chimisorbée.

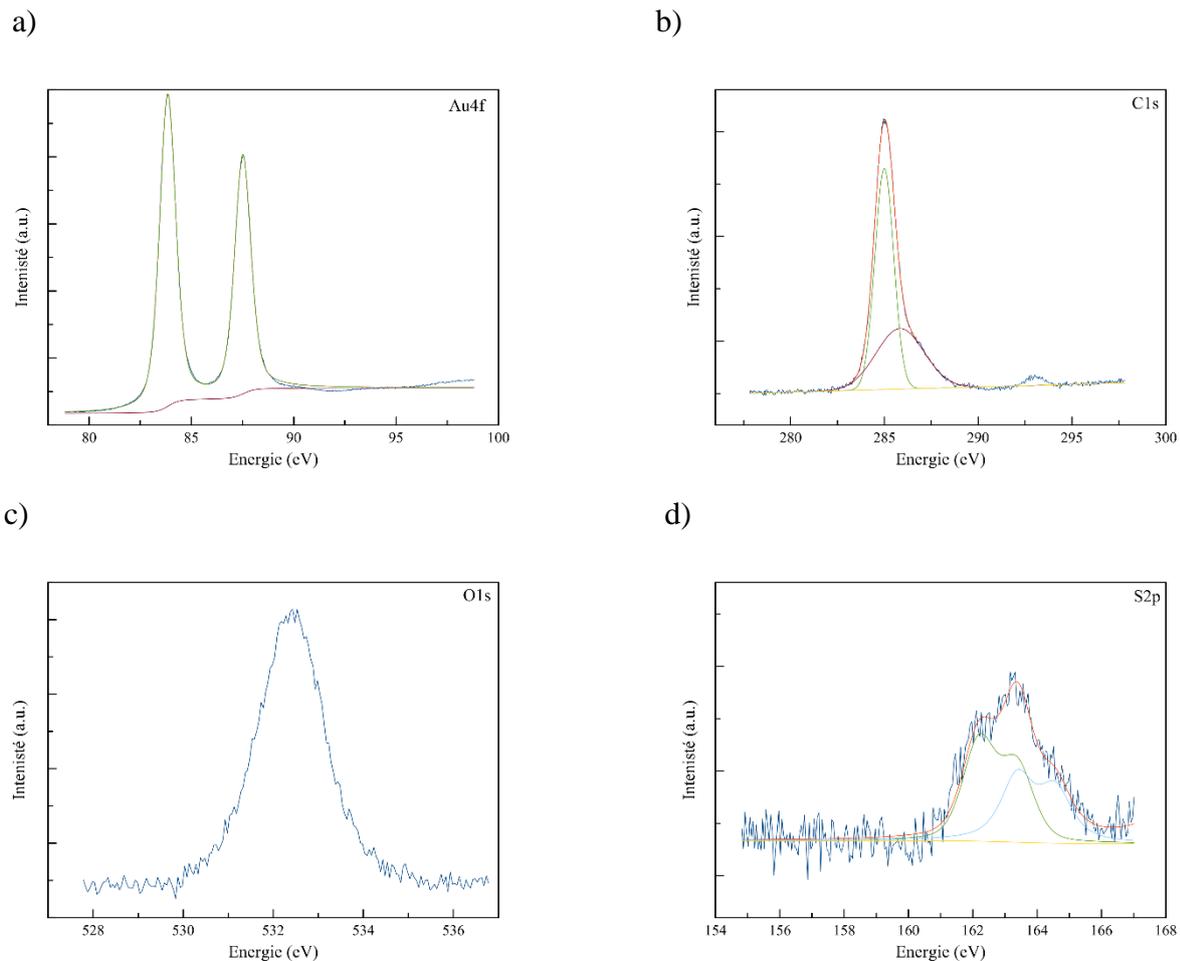


Figure 79 : Signaux XPS Au4f (a), C1s (b), O1s (c) et S2p (d) pour les échantillons modifiés avec C₁₂SH (sous irradiation ultrasonore à 100 kPa). Pour le spectre S2p la composante verte (162 eV) correspond aux molécules de dodécane thiols chimisorbées alors que la composante bleue (163,5 eV) est due aux espèces physiquement adsorbées

Le greffage des molécules C₁₂SH entraîne la diminution de l'intensité du signal XPS Au4f proportionnellement à la distance que doit parcourir le rayon X dans le revêtement. L'épaisseur de la couche de thiols sur or est calculée grâce à la relation suivante [182].

$$(Au) = (Au_0) \cdot e^{(d/\lambda \sin(\gamma))}$$

(Au) désigne l'intensité photoélectronique de l'or atténuée par une couche d'épaisseur d (Å).

(Au₀) l'intensité photoélectronique de l'or du substrat seul

λ le libre parcours moyen du photoélectron (Å)

γ l'angle entre la parallèle à la surface et le détecteur (45°)

d : épaisseur de la couche

Avec énergie cinétique de 1402 eV pour Au4f, la valeur de λ est de 42 Å. En isolant d, on obtient :

$$d = -\ln((Au)/(Au_0)) \cdot \lambda \sin(\gamma)$$

L'épaisseur d'une SAM dépend de la longueur de sa chaîne carbonée. Bain *et al.* ont montré que pour une monocouche de thiols sur or orientée perpendiculairement à la surface, l'épaisseur est de 1,27 Å par CH₂ à laquelle sont ajoutés 4 Å pour le soufre [182]. La valeur pour le C₁₂SH est de 19.2 Å. L'angle d'inclinaison de la monocouche peut être calculé grâce à la différence entre cette valeur théorique et celle trouvée lors des essais. En émettant l'hypothèse qu'une double couche se forme en conditions silencieuses, l'épaisseur trouvée est de 14 Å par couche. Dans ce cas, l'angle est proche de 43° tandis qu'il décroît pour les expériences sous US avec une valeur de 33° (d = 16) avec une faible cavitation. Un angle de 30° (d = 16.5) est trouvé en présence de bulles de cavitation lors de nos essais. Plus l'angle d'inclinaison est faible et plus la couche est dense, une nouvelle fois cela démontre que la cavitation favorise le greffage des monocouches de thiols sur l'or. De plus, comme présenté sur la Figure 70, la meilleure compacité est obtenue lorsque l'angle d'inclinaison est de 30°. Ces résultats sont à mettre en parallèle avec ceux obtenus par électrochimie et PM-IRRAS.

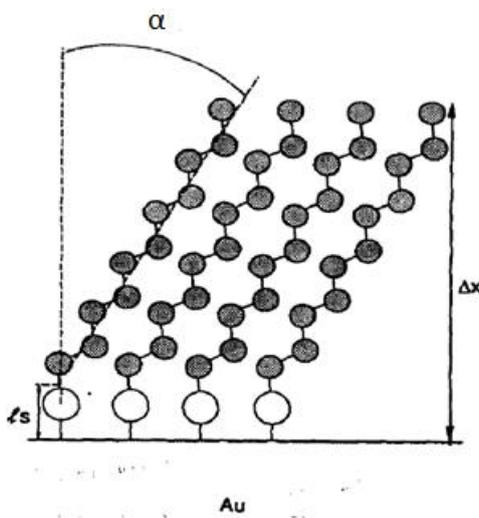


Figure 80 : Dessin d'un alcanethiol adsorbé sur une surface d'or. Les alcanethiols sont supposés former une monocouche lisse avec l'épaisseur du film Δx [183]

Chapitre 3 : Influence des ultrasons et de l'activité cavitationnelle sur les revêtements électrochimiques

Les propriétés des revêtements électrolytiques sont intimement liées à leurs morphologies et structures cristallines, qui sont elles-mêmes fortement dépendantes de la présence d'additifs organiques et des paramètres d'électrodéposition. Une alternative intéressante tient dans l'utilisation des ultrasons durant l'électrodéposition, de manière à modifier la microstructure sans utiliser d'additifs, ou au minimum, de réduire leur quantité. La littérature montre que les ultrasons peuvent en effet agir sur l'électrodéposition par la réduction de la taille des grains, de la porosité ou par l'augmentation de la brillance des revêtements. Des revêtements ont été réalisés afin d'évaluer l'influence des ultrasons et de la cavitation.

A) Rappel sur les revêtements métalliques sous ultrasons

1) Les dépôts de cuivre

Depuis plus d'un demi-siècle, les dépôts de cuivre sous ultrasons sont étudiés avec attention. L'influence des ultrasons est très bénéfique pour les revêtements. Des études ont montré que sous irradiation ultrasonore, les dépôts présentent une augmentation de la dureté, de la brillance ainsi qu'une diminution de leur porosité [148,184]. L'emploi d'ultrasons permet de modifier la formulation des électrolytes en limitant la présence d'additifs nécessaires à l'amélioration de la brillance par exemple. Par le passé, Walker *et al.* ont mis en évidence l'avantage des ultrasons, capables de limiter la présence de bulles d'hydrogène et de films d'oxydes à la surface de l'électrode et ainsi d'augmenter le rendement [48]. Un grand nombre d'études sur les dépôts de cuivre en présence d'ultrasons ont été réalisées à basse fréquence afin d'observer les différences morphologiques. Pour de nombreux chercheurs, l'irradiation ultrasonore tend à diminuer la taille des grains et l'affinement de la structure du revêtement en favorisant le phénomène de nucléation. Cependant, des études comme celles menées par Chiba *et al.* n'ont pas observé de différence de morphologie entre les essais avec et sans irradiation [185]. En ce qui concerne les revêtements de cuivre dans les liquides ioniques, des études ont été effectuées dans des liquides comme le 1-butyl-3-méthylimidazolium salicylate, ou le 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate [186,187]. Cependant, la solubilité des sels métalliques comme le CuCl étant faible, l'utilisation de liquides ioniques composés d'anions chlorures a été proposée pour

augmenter cette solubilité. De même, l'utilisation de sels métalliques avec le même anion que celui du liquide ionique est possible pour palier la faible dissolution.

L'apport des ultrasons pour les dépôts métalliques en milieu liquide ionique est très peu décrit dans la littérature. Costa *et al.* ont effectué des dépôts de cuivre dans le liquide ionique classique le (Bmim)(Tf₂N) en utilisant le sel de cuivre Cu(Tf₂N)₂. Les morphologies des essais avec et sans ultrasons sont différentes. Le dépôt sous ultrasons est plus dense avec des petits cristaux en surface [146].

2) Les dépôts d'argent

L'argent, métal blanc aux faibles propriétés mécaniques est très convoité pour ces caractéristiques électriques. L'argent est moins dur que le cuivre mais plus dur que l'or. Grâce à sa structure cristalline compacte cubique face centrée, il est le métal aux conductivités thermiques et électriques les plus avantageuses. Par comparaison, la conductivité électrique est de $71.10^6 \Omega^{-1}.m^{-1}$ pour l'argent à 20°C et baisse à 67 et $42.10^6 \Omega^{-1}.m^{-1}$ pour le cuivre et l'or respectivement. Cette bonne conductivité explique l'emploi fréquent de l'argent dans la connectique pour la protection du cuivre. Le milieu de la bijouterie s'intéresse grandement à l'argent pour sa couleur et son éclat. L'argent étant un métal noble puisque son potentiel est assez élevé ($E^{\circ}_{Ag+/Ag} = +0,8 \text{ V/ESH}$), il est résistant à l'oxygène et à bon nombre d'acides. Cependant, il est très sensible à la sulfuration. Pour combler ces faiblesses, des alliages sont souvent réalisés tels que les alliages argent-palladium ou argent-or-cuivre. L'argent possède une forme oxydée Ag^+ , assez stable en solution aqueuse acide. Même si l'électrolyse de telles solutions est possible, les revêtements réalisés ne sont ni homogènes ni adhérents. A l'heure actuelle, le dicyanoargentate ($Ag(CN)_2^-$) est le complexe d'argent le plus présent dans le monde industriel avec un brevet déposé dès 1840. Ces électrolytes présentent l'avantage multiple d'une préparation simple, stable et très économique. Ces bains permettent d'avoir des revêtements avec des rendements importants et un pouvoir de pénétration assez bon. Leur formulation ne contient que le sel d'argent, le sel cyanuré, un brillanteur et un sel conducteur. Pour lutter contre le danger du cyanure pour l'environnement et pour la santé, les bains à base de dithiosulfatoargentage ($Ag(S_2O_3)_2^{3-}$) sont développés. Ces nouveaux bains sont moins stables que les électrolytes cyanurés. Les revêtements obtenus sont brillants et légèrement jaunes. Une autre solution de plus en plus étudiée et plus écologique est basée sur l'emploi de liquides ioniques comme solvants pour l'électrodéposition d'argent [188–190]. Ces dépôts sont réalisés avec des acides chloroaluminates, même si l'argent peut être aussi déposé dans les liquides ioniques à base de tétrafluoroborates.

D'un point de vue ultrasonore, Nevers et ses coauteurs ont exposé les effets d'une irradiation sur les dépôts d'argent [45]. Dans leur étude, ils mettent en avant le mécanisme d'action apporté par la cavitation acoustique. Pour des conditions d'agitation identiques, les revêtements obtenus sous ultrasons présentent un nombre de germes inférieur à ceux obtenus en conditions hydrodynamiques équivalentes. La place laissée libre par ces germes favorise une croissance latérale selon une morphologie plus compacte. Les ultrasons sont également utilisés pour la fabrication de nanoparticules d'argent. En effet, Manjamadha *et al.* ont observé que l'application d'ultrasons améliore grandement la cinétique et le rendement de ces synthèses [191].

B) Mode opératoire et Analyse des dépôts

1) Mode opératoire

Les revêtements ont été réalisés au sein de notre sonoréacteur dernière génération comme décrit précédemment. Une nouvelle fois, l'intérêt est multiple avec ce sonoréacteur au sein de la boîte puisqu'il nous permet de travailler avec un faible volume et sous atmosphère contrôlée afin de limiter l'activité cavitationnelle aux cours de nos essais. Les dépôts de métaux sont réalisés dans des liquides ioniques avec des sels métalliques composés du métal et de l'anion Tf₂N sous la forme (Mⁿ⁺)(Tf₂N)⁻ⁿ. La concentration en sels métalliques est de 15 mM pour l'ensemble des électrodépositions. Les revêtements sont obtenus avec un système à trois électrodes à l'aide d'un potentiostat PGP 201 de Radiometer.

Dans un premier temps, une voltamétrie cyclique est réalisée pour étudier les système Mⁿ⁺/ M dans le Bmim Tf₂N. Pour le cuivre, deux pics de réduction sont visibles à des potentiels de 0.1V/Pt et de -0.5 V/Pt, correspondant à la double réduction du Cu²⁺ en Cu avec l'intermédiaire Cu⁺.

(Cu(Tf₂N)₂ + e⁻ → Cu(Tf₂N) + Tf₂N⁻ et Cu(Tf₂N) + e⁻ → Cu + Tf₂N⁻). Pour l'argent un seul pic est observé aux alentours de 0 V/Pt, dû à la réduction de l'argent Ag(Tf₂N) + e⁻ → Ag + Tf₂N⁻.

Des constats similaires ont été observés par Murase *et al.* et Ben Assaker *et al.* pour le cuivre [192,193] dans les liquides ioniques et par El Abedin *et al.* pour l'argent [194].

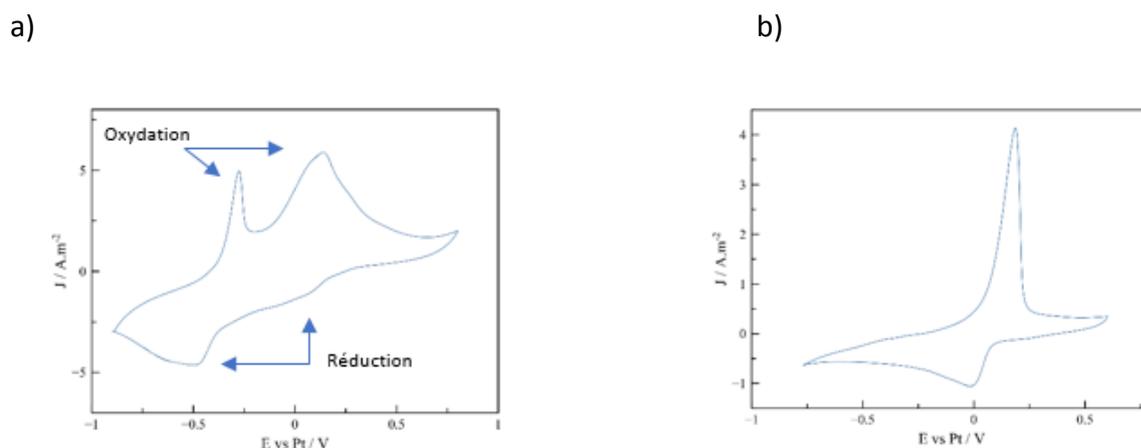


Figure 81 : Voltampérogramme de $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ (15 mM) (a) et de $\text{Ag}(\text{Tf}_2\text{N})$ (b) dans du $(\text{Bmim})(\text{Tf}_2\text{N})$ en conditions silencieuses sur électrode d'or

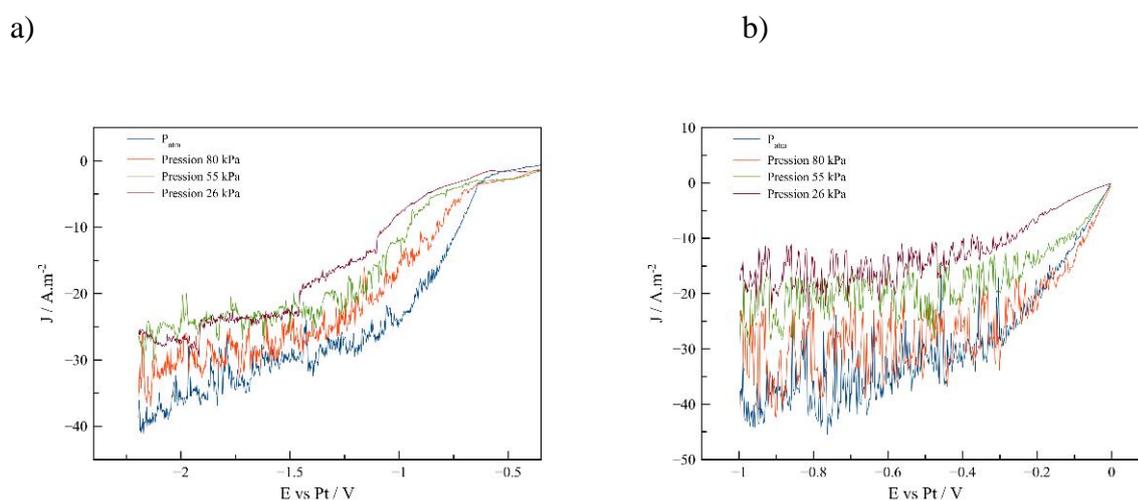


Figure 82 : Courbe de polarisation du $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ (15 mM) (a) et du $\text{Ag}(\text{Tf}_2\text{N})$ (b) dans du $(\text{Bmim})(\text{Tf}_2\text{N})$ sous ultrasons pour différentes pressions au sein du sonoréacteur, P_{atm} , 80 kPa, 55 kPa et 26 kPa sur électrode d'or

Les courbes de polarisation enregistrées dans le Bmim dans le but de mettre en évidence l'influence des ultrasons sur le mécanisme de réduction électrochimique ont montré des réponses en courant sigmoïdales typiques, avec des plateaux de courant. Le fait de réduire la pression entraîne une diminution de la valeur du courant de plateau ainsi que de la taille des fluctuations. Comme observé avec le système ferrocène, une diminution de l'activité cavitationnelle sous dépression est constatée en présence de sels de cuivre et d'argent via la réduction des deux marqueurs de l'activité cavitationnelle.

2) Analyse des dépôts

a) Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'étude de la morphologie de surface des revêtements peut être réalisée grâce à un microscope électronique à balayage. Grâce à l'analyse des électrons secondaires émis après interaction du faisceau d'électrons primaires avec la matière, la topographie de l'échantillon peut être représentée. Ces électrons possèdent une faible énergie (environ 50 eV) et proviennent des couches superficielles de la surface (10 nm). Pour cette raison, ils sont très sensibles aux variations du profil de surface et permettent d'obtenir une cartographie détaillée de la morphologie des revêtements. Le MEB utilisé est le microscope Tescan Mira III de l'institut UTINAM.

La Figure 83 présente les images MEB des dépôts réalisés à densité de courant constante (2.5 mA/cm^2) avec le sel $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ et la Figure 84 avec le sel $\text{Ag}(\text{Tf}_2\text{N})$ dans le (Bmim) (Tf_2N), en conditions silencieuses (a) et sous ultrasons avec une pression de 55 kPa (b) et à pression atmosphérique (c) dans le réacteur.

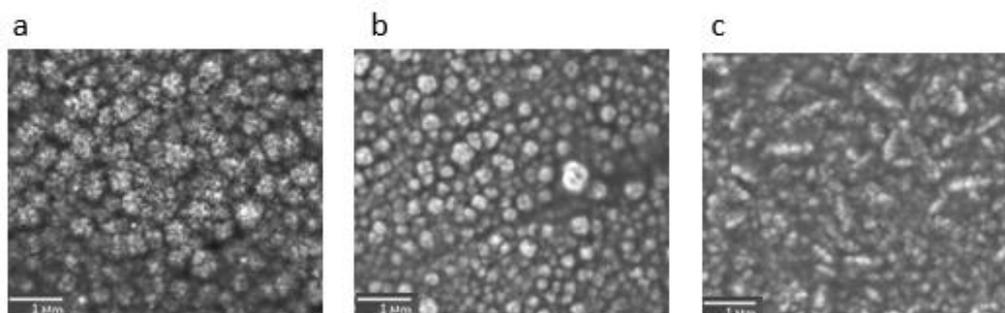


Figure 83 : Image MEB (x 20k) de dépôts de cuivre obtenus en conditions silencieuses (a) et sous ultrasons à 55 kPa (b) et 100 kPa (c) pour du $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ (15 mM) dans le (Bmim) (Tf_2N)

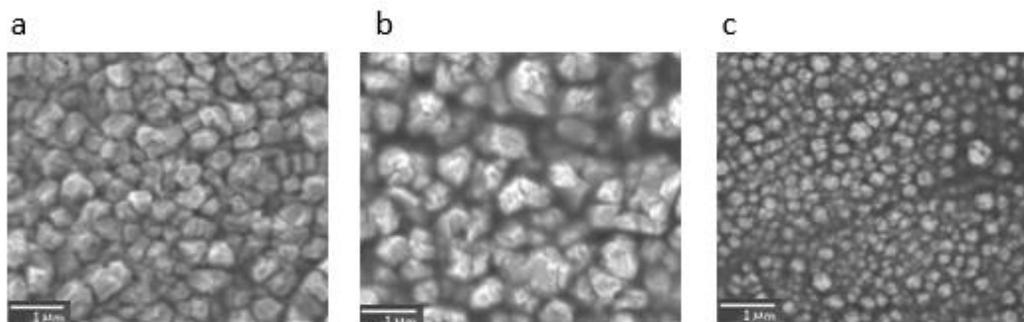


Figure 84 : Image MEB (x 20k) de dépôts d'argent obtenus en conditions silencieuses (a) et sous ultrasons à 55 kPa (b) et 100 kPa (c) pour du $\text{Ag}(\text{Tf}_2\text{N})$ (15 mM) dans le (Bmim) (Tf_2N)

En présence d'ultrasons, les structures semblent plus compactes qu'en conditions silencieuses. Plus la cavitation est forte, moins les cristallites sont sphériques et plus elles présentent des angles, comme si la nucléation était « tranchée » par les bulles. Les ultrasons peuvent être intéressants pour plusieurs applications comme la protection contre la corrosion via un contrôle de la morphologie. L'analyse DRX qui permet d'obtenir la taille moyenne des cristallites pourra confirmer cette observation.

a) Diffraction des rayons X (DRX)

Pour connaître l'organisation cristalline des revêtements, la diffraction des rayons X peut être analysée. Le faisceau incident de rayons X interagit avec les atomes du matériau étudié. Une des interactions les plus intéressantes est la diffusion dites Rayleigh (diffusion élastique). Avec ce mode d'interaction, les rayons X entrent en contact simplement avec le nuage électronique et sont diffusés dans toutes les directions en gardant la même énergie et la même longueur d'onde. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à intervalles réguliers, alors ces interférences peuvent être constructives dans certaines directions, destructives dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction (Figure 85) et livrent des informations sur les paramètres cristallins du matériau analysé.

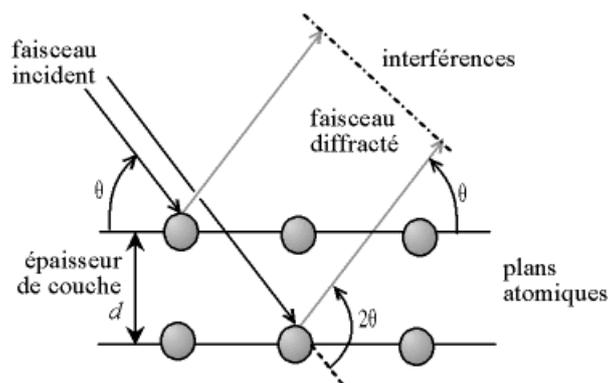


Figure 85 : Schéma du phénomène de diffraction [45]

Les diffractogrammes sont obtenus par irradiation d'un échantillon avec des rayons X de longueur d'onde λ , tout en faisant varier l'angle d'incidence θ du faisceau incident. La position, sur le diffractogramme, des rayons ainsi diffractés est directement liée aux plans réticulaires de la structure cristalline. La loi de Bragg permet de régir le phénomène de diffraction :

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

Avec

d : distance interréticulaire

θ : angle entre le plan atomique et le faisceau dévié

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde des rayons X

L'indexation des diffractogrammes permet d'établir la liste des phases cristallines en présence par comparaison avec la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). A partir des informations collectées dans cette base, il est également possible de déterminer l'orientation préférentielle des revêtements. Pour cela, il est nécessaire de normaliser l'intensité des pics expérimentaux par rapport à l'intensité théorique des pics présents dans la base de données.

L'utilisation de l'indice de texture (Relative Texture Coefficient) N_{hkl} , déduit du rapport entre les intensités de pics des plans hkl de l'échantillon étudié S et d'un revêtement orienté aléatoirement R, permet de quantifier le degré d'orientation de l'échantillon dans une direction particulière.

$$N_{(hkl)} = ((I_{hkl} / \Sigma I_{hkl})_S / (I_{hkl} / \Sigma I_{hkl})_R) * 100$$

I_{hkl} : Intensité du pic du plan cristallin hkl

ΣI_{hkl} : Somme des intensités de pic de tous les plans hkl

Dans un second temps, pour calculer la taille des cristallites, la formule employée est celle de Scherrer :

$$\tau = k.\lambda/(\beta.\cos(\theta))$$

τ : la taille des cristallites

k : facteur de forme (0.89 pour la largeur à mi-hauteur)

λ : longueur d'onde des rayons X

β : largeur à mi-hauteur

θ : angle du pic

L'analyse des degrés d'orientation des dépôts de cuivre obtenus pour différentes conditions opératoires montre que, pour l'ensemble des essais, des pics caractéristiques du cuivre cristallisé dans le système cubique à faces centrées, correspondant aux plans [1, 1, 1] ; [2, 0, 0] ; [2, 2, 0] ; [3, 1, 1], sont observés. Une orientation principale proche de 50% et des valeurs bien plus faibles pour les autres orientations sont constatées. Cependant, l'orientation principale n'est pas toujours la même selon les conditions opératoires. Effectivement, un effet des ultrasons est constaté puisqu'en conditions silencieuses, l'orientation principale est [3, 1, 1], alors que pour toutes les conditions ultrasonores, l'orientation principale devient le [2, 2, 0]. Il est à noter que dans le cas du cuivre, la cavitation n'influence pas l'orientation principale.

Orientation	Condition Silencieuse	US P=26 kPa	US P=55 kPa	US P=80 kPa	US P=100 kPa
111	15	10	6	3	19
200	9	20	2	15	6
220	30	55	61	60	60
311	47	15	31	23	15

Tableau 21 : Degré d'orientation en pourcentage des dépôts de cuivre dans le (Bmim)(Tf₂N) sous conditions silencieuses et différentes conditions ultrasonores

Pour l'argent, l'analyse des degrés d'orientation des dépôts obtenus pour différentes conditions opératoires montre que, pour l'ensemble des essais, des pics caractéristiques d'argent cristallisé aussi dans le système cubique à faces centrées, correspondant aussi aux plans [1, 1, 1] ; [2, 0, 0] ; [2, 2, 0] ; [3, 1, 1], sont observés. L'orientation principale n'est pas toujours la même selon les conditions opératoires. La cavitation semble jouer cette fois-ci un rôle sur l'orientation des dépôts. La direction principale [2, 0, 0] est la même en condition silencieuse et en présence d'ultrasons avec une faible cavitation (Pression = 26 kPa), tandis que pour tous les essais avec une cavitation plus forte, l'orientation [1, 1, 1] devient prépondérante.

Il est constaté une nouvelle orientation principale forte, proche de 50 %, et des valeurs bien plus faibles pour les autres orientations, uniquement lorsque la cavitation est forte lors des essais sous ultrasons.

Orientation	Condition Silencieuse	US P=26 kPa	US P=55 kPa	US P=80 kPa	US P=100 kPa
111	21	19	58	48	55
200	22	21	17	18	18
220	38	40	16	21	17
311	20	20	9	12	9

Tableau 22 : Degré d'orientation en pourcentage des dépôts d'argent dans le (Bmim)(Tf₂N) sous conditions silencieuses et différentes conditions ultrasonore

L'analyse DRX a aussi permis la mesure de la taille moyenne des cristallites. Pour les revêtements de cuivre et d'argent, une diminution de la taille moyenne est observée entre les essais en conditions silencieuses et en présence d'ultrasons. Cette réduction est proche de 30% pour le cuivre et jusqu'à 50% pour l'argent. Il est important de préciser qu'un effet de seuil est constaté dans le cas de l'argent avec une forte réduction de la taille moyenne des cristallites qui se produit entre les essais ultrasonores à P=26 kPa et P=55 kPa (il aurait été intéressant de réaliser un essai intermédiaire). Notre étude permet de confirmer que la cavitation favorise grandement la réduction de la taille des cristallites en présence d'ultrasons. En effet, plus la cavitation est forte et plus la taille moyenne des cristallites est faible. De ce fait, cette méthode originale de dépression dans les liquides ioniques rend possible un certain contrôle de la topographie, ce qui peut être intéressant pour plusieurs applications comme la protection à la corrosion.

Condition opératoire	Condition Silencieuse	US P=26 kPa	US P=55 kPa	US P=80 kPa	US P=100 kPa
Taille moyenne des cristallites Cuivre (nm)	30	30	28	27	23
Taille moyenne des cristallites Argent (nm)	52	46	25	24	23

Tableau 23 : Taille des cristallites des dépôts de cuivre et d'argent obtenus en conditions silencieuses et sous ultrasons dans le (Bmim)(Tf₂N)

Conclusion Partie C

Dans cette partie, l'étude de l'influence de la pression des gaz dissous sur le phénomène de cavitation acoustique lors d'une irradiation ultrasonore a été réalisée avec un contrôle de l'atmosphère du milieu réactionnel. Cette étude originale a montré qu'en travaillant en dépression au sein du sonoréacteur et en présence de solvant à faible pression de vapeur, il est possible de limiter le phénomène de cavitation et de pouvoir le quantifier. Grâce à une nouvelle technique de traitement du signal avec un lissage puis une soustraction entre les résultats bruts et les courbes lissées, il est possible d'obtenir uniquement la composante cavitationnelle.

L'étude a permis d'observer une estimation de la contribution respective des événements de cavitation par rapport au courant acoustique. Elle varie de 20 à 30% selon les conditions de fonctionnement. Finalement, cette capacité à contrôler l'activité de cavitation peut être utilisée dans plusieurs applications. Cette nouvelle technique a permis d'obtenir de nouvelles informations sur les revêtements organiques et métalliques déposés sous ultrasons.

L'effet de la cavitation sur le greffage des monocouches auto-assemblées a été étudié. Les analyses électrochimiques ont permis de mettre en avant l'apport très favorable des bulles de cavitation sur le greffage de ces monocouches sur substrats d'or. La cavitation améliore la cinétique de greffage ainsi que l'orientation du dépôt organique. Des analyses d'angles de gouttes, PMIRRAS et XPS ont aussi confirmé la contribution de la cavitation sur ce type de greffage.

Enfin, nous avons étudié l'effet de la cavitation sur les revêtements métalliques électrodéposés. Les ultrasons permettent d'augmenter la cinétique d'électrodéposition des revêtements. Les ultrasons, notamment lorsque la cavitation est de plus en plus forte, permettent de réduire la taille des cristallites pour les dépôts de cuivre et d'argent réalisés dans le (Bmim)(Tf₂N). Il a aussi été montré que la cavitation pouvait changer l'orientation des revêtements lorsque celle-ci est intense.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif de contrôler le phénomène de cavitation lors d'une irradiation ultrasonore en milieu liquide ionique. La faible tension de vapeur de ces liquides limite la formation des bulles de cavitation en empêchant leur alimentation par la vaporisation du milieu. Le dégazage du milieu permet quant à lui de limiter la présence de gaz dissous. Une méthode électrochimique a été employée afin de quantifier l'activité cavitationnelle dans le milieu.

La première partie de notre travail se consacre à établir un état de l'art servant de base à notre réflexion et à la mise en place de nos expériences futures. Le premier chapitre de la partie A s'intéresse aux liquides ioniques et notamment à leurs propriétés physico-chimiques. Les propriétés décrites sont principalement celles qui influencent les propriétés électrochimiques comme l'hygroscopicité, la densité, la conductivité électrique et la fenêtre électrochimique. Une présentation des domaines électrochimiques dans lesquels les liquides ioniques sont présents est détaillée à la fin de ce chapitre. La seconde partie présente les ultrasons de puissance, les méthodes de production, les équations de propagation selon le système d'ondes. Un intérêt particulier a été porté sur l'interaction ultrasons / liquide. Les différents types de cavitation et leurs seuils d'apparition sont aussi abordés. Nous avons aussi évoqué les interactions des bulles entre elles. Une partie de ce chapitre est dédiée aux effets mécaniques, physiques et thermiques. L'apport des ultrasons dans les réactions chimiques et électrochimiques est également décrit.

La seconde partie de ce travail porte sur la caractérisation des solvants employés et du microsonoréacteur utilisé lors des essais. La densité, le comportement rhéologique et la viscosité ont été déterminés pour chaque liquide ionique de l'étude. De plus, la fenêtre électrochimique des solvants et la valeur du coefficient de diffusion du ferrocène (notre espèce électroactive) ont été déterminées. Par la suite, nous avons conçu et dimensionné un nouveau sonoréacteur répondant à un cahier des charges bien précis pour les essais électrochimiques sous irradiation ultrasonore. Pour cela, le transducteur s'insère au sein d'une cellule double enveloppe. Le transducteur et le milieu réactionnel ne sont pas en contact. En effet, l'onde traverse d'abord le liquide de refroidissement qui assure la propagation de l'onde acoustique jusqu'à l'électrolyte. Le rendement de transmission ultrasonore avec cette nouvelle génération de sonoréacteurs est déterminé par des méthodes globales et locales (calorimétrie, dosimétrie de Fricke, mesures électrochimiques). Une étude sur l'effet de la surpression dans la double enveloppe a permis de choisir une surpression de 1.5 bars comme un choix pertinent entre une meilleure transmission de la puissance acoustique et le risque de casse du matériel.

Conclusion générale

Dans la partie C, nous avons étudié l'influence du dégazage du milieu réactionnel sur le phénomène de cavitation acoustique. Les très faibles volatilités des liquides ioniques réduisent considérablement la contribution de la vaporisation du solvant dans les bulles de cavitation dont la formation dépend alors seulement de la présence de gaz dissous. Le contrôle de l'atmosphère (par dépression) du réacteur contribue à éliminer les gaz dissous limitant ainsi l'activité cavitationnelle. Cette étude a permis d'obtenir une estimation de la contribution respective du phénomène de cavitation par rapport au courant acoustique dans l'agitation hydrodynamique globale à la surface de l'électrode. Cette technique a ensuite été appliquée pour observer l'influence de l'activité cavitationnelle sur des fonctionnalisations organiques de surfaces ou de l'électrodéposition de deux métaux. Une partie de notre travail a porté sur l'effet de la cavitation sur le greffage de monocouches auto-assemblées (SAMs). Au niveau industriel, le greffage des SAMs étant assez long, l'irradiation ultrasonore pourrait être une solution pour réduire de manière significative le temps de modification (5 fois plus rapide). Grâce à notre méthode, il a été possible de montrer l'apport considérable et favorable des bulles de cavitation sur le greffage des monocouches auto-assemblées. Enfin, nous avons aussi observé les apports des ultrasons sur les revêtements métalliques tout en constatant l'effet induit par la présence ou non de bulles de cavitation lors de l'irradiation. Il a été démontré que les ultrasons favorisent la réduction des tailles des cristallites.

Les orientations préférentielles des revêtements d'argent sont aussi modifiées en présence d'ultrasons, notamment pour une cavitation importante.

Il serait intéressant dans le futur de travailler avec une dépression plus importante dans le milieu réactionnel mais aussi d'observer l'influence de la pression sur des mélanges acétonitrile et RTIL's. Afin de limiter les pertes acoustiques lors du passage de l'onde dans la double enveloppe, il est possible de travailler avec un autre liquide de couplage comme une huile (de viscosité plus importante). De plus, d'autres moyens de caractérisation comme des mesures à l'hydrophone seraient à envisager pour avoir des informations complémentaires sur le phénomène de cavitation. Une modification du sonoréacteur serait alors nécessaire.

Références bibliographiques

- [1] A. Henglein, T. J. Mason, J. P. Lorimer: *Sonochemistry (Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry)*, Ellis Horwood Limited. Chichester, and John Wiley and Sons, New York 1988. 252 Seiten, Preis, Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem. 93 (1989) 1150–1151.
- [2] S. Crouzet, A. Blana, F.J. Murat, G. Pasticier, S.C.W. Brown, G.N. Conti, R. Ganzer, O. Chapet, A. Gelet, C.G. Chaussy, C.N. Robertson, S. Thuroff, J.F. Ward, Salvage high-intensity focused ultrasound (HIFU) for locally recurrent prostate cancer after failed radiation therapy: Multi-institutional analysis of 418 patients, *BJU Int.* 119 (2017) 896–904.
- [3] J.-Y. Chapelon, D. Cathignol, C. Cain, E. Ebbini, J.-U. Kluiwstra, O.A. Sapozhnikov, G. Fleury, R. Berriet, L. Chupin, J.-L. Guey, New piezoelectric transducers for therapeutic ultrasound, *Ultrasound Med. Biol.* 26 (2000) 153–159.
- [4] L. Hallez, *Caractérisation de transducteurs ultrasonores focalisés (HIFU) dédiés à la sonochimie: application à l'irradiation de polymères*, PhD Thesis, 2009.
- [5] Piézoélectricité et magnétostriction Morgan ALMANZA - (accessed June 3, 2019).
- [6] J.-P. Lefebvre, P. Lasaygue, C. Potel, J.-F. de Belleval, *L'acoustique ultrasonore et ses applications (1re partie)*, *Acoust. Tech.* 36 (2004) 4–11.
- [7] *Physique des ondes - 2e année PC-PC*, PSI-PSI* - C.Frère P.Krempf -... - Librairie Eyrolles*, (n.d.).(accessed January 23, 2019).
- [8] A.D. Pierce, R.T. Beyer, *Acoustics: An Introduction to Its Physical Principles and Applications*. 1989 Edition, *J. Acoust. Soc. Am.* 87 (1990) 1826–1827.
- [9] W.L.M. Nyborg, 11 - *Acoustic Streaming*, in: W.P. Mason (Ed.), *Phys. Acoust.*, Academic Press, 1965: pp. 265–331.
- [10] T. Leighton, *The Acoustic bubble*, Academic Press, London, *Ultrason Sonochem.* 10 (1997) 149–156.
- [11] A. Mandroyan, M.L. Doche, J.Y. Hihn, R. Viennet, Y. Bailly, L. Simonin, Modification of the ultrasound induced activity by the presence of an electrode in a sono-reactor working at two low frequencies (20 and 40kHz). Part II: Mapping flow velocities by particle image velocimetry (PIV), *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 97–104.
- [12] J.-L. Laborde, C. Bouyer, J.-P. Caltagirone, A. Gérard, Acoustic cavitation field prediction at low and high frequency ultrasounds, *Ultrasonics.* 36 (1998) 581–587.
- [13] ABRAMOV 1994 - Google Scholar, (n.d.).(accessed May 3, 2019).
- [14] P. Kruus, R.C. Burk, M.H. Entezari, R. Otson, Sonication of aqueous solutions of chlorobenzene, *Ultrason. Sonochem.* 4 (1997) 229–233.
- [15] R. Viennet, V. Ligier, J.Y. Hihn, D. Bereziat, P. Nika, M.L. Doche, Visualisation and electrochemical determination of the actives zones in an ultrasonic reactor using 20 and 500 kHz frequencies, *Ultrason. Sonochem.* 11 (2004) 125–129.
- [16] H.G. Flynn, Cavitation dynamics. I. A mathematical formulation, *J. Acoust. Soc. Am.* 57 (1975) 1379–1396.
- [17] Soutenance HDR de Olivier LOUISNARD, *Éc. Mines Albi*. (2018).(accessed April 26, 2019).
- [18] R.E. Apfel, Acoustic cavitation prediction, *J. Acoust. Soc. Am.* 69 (1981) 1624–1633.
- [19] H.B. Briggs, J.B. Johnson, W.P. Mason, Properties of Liquids at High Sound Pressure, *J. Acoust. Soc. Am.* 19 (1947) 664–677.
- [20] C. Devin, Survey of Thermal, Radiation, and Viscous Damping of Pulsating Air Bubbles in Water, *J. Acoust. Soc. Am.* 31 (1959) 1654–1667.
- [21] The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions: *The Journal of Chemical Physics: Vol 128, No 18*, (n.d.).(accessed April 26, 2019).

Références bibliographiques

- [22] O. Louisnard, F. Gomez, Growth by rectified diffusion of strongly acoustically forced gas bubbles in nearly saturated liquids, *Phys. Rev. E.* 67 (2003) 036610.
- [23] O. Louisnard, Contribution à l'étude de la propagation des ultrasons en milieu cavitant, phdthesis, Ecole des mines de Paris, 1998.(accessed January 24, 2019).
- [24] K.W. Commander, A. Prosperetti, Linear pressure waves in bubbly liquids: Comparison between theory and experiments, *J. Acoust. Soc. Am.* 85 (1989) 732–746.
- [25] Y.F. Ronald, Cavitation, World Scientific, 1999.
- [26] L.A. Crum, Bjerknes forces on bubbles in a stationary sound field, *J. Acoust. Soc. Am.* 57 (1975) 1363–1370.
- [27] S. Hatanaka, H. Mitome, K. Yasui, S. Hayashi, Multibubble sonoluminescence enhancement by fluid flow, *Ultrasonics.* 44 (2006) e435–e438.
- [28] N.A. Pelekasis, A. Gaki, A. Doinikov, J.A. Tsamopoulos, Secondary Bjerknes forces between two bubbles and the phenomenon of acoustic streamers, *J. Fluid Mech.* 500 (2004) 313–347.
- [29] Acoustic Cavitation at the Water–Glass Interface, (n.d.).(accessed January 24, 2019).
- [30] M.G. Sirotyuk, Ultrasonic cavitation, *Akust Zh.* 8 (1962) 255.
- [31] Use of overpressure to assess the role of bubbles in focused ultrasound lesion shape in vitro - ScienceDirect, (n.d.).(accessed January 24, 2019).
- [32] Bubble phenomena in sound fields: part two - ScienceDirect, (n.d.). h (accessed April 2, 2019).
- [33] K. S. Suslick, D. J. Flannigan, *Ann. Rev. Phys. Chem....* - Google Scholar, (n.d.).(accessed June 12, 2019).
- [34] J.P. Lorimer, T.J. Mason, Sonochemistry. Part 1—The physical aspects, *Chem. Soc. Rev.* 16 (1987) 239–274.
- [35] J.L. Luche, Developments of the new 'experimental theory' of sonochemistry initiated in Grenoble, *Ultrasonics.* 30 (1992) 156–162.
- [36] M.A. Margulis, I.M. Margulis, Contemporary review on nature of sonoluminescence and sonochemical reactions, *Ultrason. Sonochem.* 9 (2002) 1–10.
- [37] P.M. Kanthale, A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Sonoluminescence quenching and cavitation bubble temperature measurements in an ionic liquid, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 47–51.
- [38] J.D. Oxley, T. Prozorov, K.S. Suslick, Sonochemistry and sonoluminescence of room-temperature ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 11138–11139.
- [39] N. Moriguchi, The effect of supersonic waves on chemical phenomena,(III). The effect on the concentration polarization, *J Chem Soc Jpn.* 55 (1934) 749–750.
- [40] T. Mason, J. Lorimer, D. Walton, Sonoelectrochemistry, *Ultrasonics.* 28 (1990) 333–337.
- [41] P.R. Birkin, S. Silva-Martinez, A study on the effect of ultrasound on electrochemical phenomena, *Ultrason. Sonochem.* 4 (1997) 121–122.
- [42] R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, T.O. Rebbitt, R.P. Akkermans, D.N. Waller, Dual activation: coupling ultrasound to electrochemistry—an overview, *Electrochimica Acta.* 42 (1997) 2919–2927.
- [43] J. Lorimer, B. Pollet, S. Phull, T. Mason, D. Walton, U. Geissler, The effect of ultrasonic frequency and intensity upon limiting currents at rotating disc and stationary electrodes, *Electrochimica Acta.* 41 (1996) 2737–2741.
- [44] H. Zhang, L.A. Coury, Effects of high-intensity ultrasound on glassy carbon electrodes, *Anal. Chem.* 65 (1993) 1552–1558.
- [45] A. Nevers, Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines, thesis, Bourgogne Franche-Comté, 2017.(accessed April 2, 2019).
- [46] A. Mandroyan, M. Mourad-Mahmoud, M.-L. Doche, J.-Y. Hihn, Effects of ultrasound and temperature on copper electro reduction in Deep Eutectic Solvents (DES), *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 2010–2019.

- [47] R. Walker, C.T. Walker, New explanation for the brightness of electrodeposits produced by ultrasound, *Ultrasonics*. 13 (1975) 79–82.
- [48] A. Mallik, B.C. Ray, Morphological study of electrodeposited copper under the influence of ultrasound and low temperature, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 6612–6616.
- [49] Morphological study of electrodeposited copper under the influence of ultrasound and low temperature - ScienceDirect, (n.d.).(accessed January 24, 2019).
- [50] F. Touyeras, J.Y. Hihn, X. Bourgoïn, B. Jacques, L. Hallez, V. Branger, Effects of ultrasonic irradiation on the properties of coatings obtained by electroless plating and electro plating, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 13–19.
- [51] M. Mourad Mahmoud, Application des solvants eutectiques à basse température pour la valorisation du cuivre par sonoélectrochimie, thesis, Besançon, 2014.(accessed April 3, 2019).
- [52] G.O.H. Whillock, B.F. Harvey, Ultrasonically enhanced corrosion of 304L stainless steel I: The effect of temperature and hydrostatic pressure, *Ultrason. Sonochem.* 4 (1997) 23–31.
- [53] Effect of ultrasonically induced cavitation on corrosion behaviour of a copper–manganese–aluminium alloy: *British Corrosion Journal: Vol 23, No 1*, (n.d.).(accessed January 24, 2019).
- [54] P. Diodati, G. Giannini, Cavitation damage on metallic plate surfaces oscillating at 20 kHz, *Ultrason. Sonochem.* 8 (2001) 49–53.
- [55] Y. Iwai, S. Li, Cavitation erosion in waters having different surface tensions, *Wear*. 254 (2003) 1–9.
- [56] T. Yura, M. Lafond, S. Yoshizawa, S.-I. Umemura, Effect of annular focusing of ultrasound on rate of stone erosion using cavitation bubbles, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 07LB18.
- [57] A. Et Taouil, M.M. Mahmoud, F. Lallemand, S. Lallemand, M.-P. Gigandet, J.-Y. Hihn, Corrosion protection by sonoelectrodeposited organic films on zinc coated steel, *Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 1186–1193.
- [58] J. Dai, J. Cheng, J. Jin, Z. Li, J. Kong, S. Bi, Room-temperature ionic liquid as a new solvent to prepare high-quality dodecanethiol self-assembled monolayers on polycrystalline gold, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 587–591.
- [59] Ultrasonic effects on electroorganic processes: Part 15. Self-assembled adsorption of pyridinethiolate species on a gold surface - ScienceDirect, (n.d.).(accessed April 24, 2019).
- [60] M. Atobe, N. Yamada, T. Fuchigami, T. Nonaka, Ultrasonic effects on electroorganic processes: Part 24. Rate and saturated amount of the self-assembled adsorption of thiolate species on a gold surface, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 1759–1766.
- [61] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry: Casting some light on a ‘black art,’ *Ultrasonics*. 30 (1992) 40–42.
- [62] E. Maisonhaute, F.J. Del Campo, R.G. Compton, Microelectrode study of single cavitation bubbles induced by 500 kHz ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 9 (2002) 275–283.
- [63] F. Roy, A. Et Taouil, F. Lallemand, O. Heintz, V. Moutarlier, J.-Y. Hihn, Alkanethiol self-assembling on gold: Influence of high frequency ultrasound on adsorption kinetics and electrochemical blocking, *Ultrason. Sonochem.* (2017).
- [64] SciFinder - Sign In, (n.d.).(accessed May 6, 2019).
- [65] J.L. Bravo, I. López, P. Cintas, G. Silvero, M.J. Arévalo, Sonochemical cycloadditions in ionic liquids. Lessons from model cases involving common dienes and carbonyl dienophiles., *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 408–414.
- [66] A.R. Gholap, K. Venkatesan, T. Daniel, R.J. Lahoti, K.V. Srinivasan, Ionic liquid promoted novel and efficient one pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones at ambient temperature under ultrasound irradiation, *Green Chem.* 6 (2004) 147–150.
- [67] Y. Jin, P. Wang, D. Yin, J. Liu, L. Qin, N. Yu, G. Xie, B. Li, Gold nanoparticles prepared by sonochemical method in thiol-functionalized ionic liquid, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 302 (2007) 366–370.

Références bibliographiques

- [68] E.K. Goharshadi, Y. Ding, M.N. Jorabchi, P. Nancarrow, Ultrasound-assisted green synthesis of nanocrystalline ZnO in the ionic liquid [hmim][NTf₂], *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 120–123.
- [69] X. Cao, X. Ye, Y. Lu, Y. Yu, W. Mo, Ionic liquid-based ultrasonic-assisted extraction of piperine from white pepper, *Anal. Chim. Acta.* 640 (2009) 47–51.
- [70] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, John Wiley & Sons, 2008.
- [71] P.S. Kulkarni, L.C. Branco, J.G. Crespo, M.C. Nunes, A. Raymundo, C.A.M. Afonso, Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations, *Chem. – Eur. J.* 13 (2007) 8478–8488.
- [72] E.D. Bates, R.D. Mayton, I. Ntai, J.H. Davis, CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 926–927.
- [73] Z. Fei, W.H. Ang, T.J. Geldbach, R. Scopelliti, P.J. Dyson, Ionic Solid-State Dimers and Polymers Derived from Imidazolium Dicarboxylic Acids, *Chem. – Eur. J.* 12 (2006) 4014–4020.
- [74] H.S. Schrekker, M.P. Stracke, C.M.L. Schrekker, J. Dupont, Ether-Functionalized Imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids for Improved Water Miscibilities, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7389–7392.
- [75] L.C. Branco, J.N. Rosa, J.J. Moura Ramos, C.A.M. Afonso, Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* 8 (2002) 3671–3677.
- [76] N. Fedicheva, L. Ninni, G. Maurer, Phase Equilibrium of Aqueous Systems Containing 3-Methyl-1-vinylimidazolium Methyl Sulfate, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 2228–2232.
- [77] D. Zhao, Z. Fei, T.J. Geldbach, R. Scopelliti, G. Laurenczy, P.J. Dyson, Allyl-Functionalised Ionic Liquids: Synthesis, Characterisation, and Reactivity, *Helv. Chim. Acta.* 88 (2005) 665–675.
- [78] H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, Synthesis of Gold Nanoparticles Modified with Ionic Liquid Based on the Imidazolium Cation, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3026–3027.
- [79] Z. Fei, D. Zhao, R. Scopelliti, P.J. Dyson, Organometallic Complexes Derived from Alkyne-Functionalized Imidazolium Salts, *Organometallics.* 23 (2004) 1622–1628.
- [80] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, P.J. Dyson, Synthesis and characterization of ionic liquids incorporating the nitrile functionality, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2197–2205.
- [81] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, Room Temperature Ionic Liquids from 20 Natural Amino Acids, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2398–2399.
- [82] K. Fukumoto, H. Ohno, Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids, *Chem. Commun.* 0 (2006) 3081–3083.
- [83] Y. Yoshida, O. Baba, G. Saito, Ionic Liquids Based on Dicyanamide Anion: Influence of Structural Variations in Cationic Structures on Ionic Conductivity, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 4742–4749.
- [84] C. Bibal, C.C. Santini, Y. Chauvin, C. Vallée, H. Olivier-Bourbigou, A selective synthesis of hydroxyborate anions as novel anchors for zirconocene catalysts, *Dalton Trans. Camb. Engl.* 2003. (2008) 2866–2870.
- [85] D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, K.M. Johansson, S.A. Forsyth, M. Forsyth, Lewis base ionic liquids, *Chem. Commun. Camb. Engl.* (2006) 1905–1917.
- [86] T. Welton, Ionic liquids in catalysis, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2459–2477.
- [87] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions, *J. Mol. Catal. Chem.* 182–183 (2002) 419–437.
- [88] P. WALDEN, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, *Bull Acad Imper Sci St Petersburg.* 1800 (1914).(accessed January 16, 2019).
- [89] F.H. Hurley, T.P. Wier, The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 207–212.
- [90] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 0 (1992) 965–967.

Références bibliographiques

- [91] Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis - Chemical Reviews (ACS Publications), (n.d.).(accessed January 17, 2019).
- [92] P.B. Hitchcock, K.R. Seddon, T. Welton, Hydrogen-bond acceptor abilities of tetrachlorometalate(II) complexes in ionic liquids, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 0 (1993) 2639–2643.
- [93] Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents, *Chemtech.* 25 (1995) 26–30.
- [94] G.W. Parshall, Catalysis in molten salt media, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8716–8719.
- [95] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature.* 439 (2006) 831–834.
- [96] P. Stepnowski, J. Nichthauser, W. Mroziak, B. Buszewski, Usefulness of $\pi\cdots\pi$ aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations., *Anal. Bioanal. Chem.* 385 (2006) 1483–1491.
- [97] K.R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275–2287.
- [98] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, R. Wareing, A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors, *Green Chem.* 3 (2001) 33–36.
- [99] F. Endres, S.Z. El Abedin, Air and water stable ionic liquids in physical chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2101–2116.
- [100] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 5567–5580.
- [101] P.A. Hunt, Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 4844–4853.
- [102] H. Ohno, Physical properties of ionic liquids for electrochemical applications, *Electrodepos. Ion. Liq.* (2008) 47–82.
- [103] J. Jacquemin, P. Husson, A. a. H. Padua, V. Majer, Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids, *Green Chem.* 8 (2006) 172–180.
- [104] N. Sieffert, G. Wipff, The [BMI][Tf₂N] Ionic Liquid/Water Binary System: A Molecular Dynamics Study of Phase Separation and of the Liquid–Liquid Interface, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 13076–13085.
- [105] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168–1178.
- [106] J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning, B. Jastorff, Design of Sustainable Chemical Products The Example of Ionic Liquids, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2183–2206.
- [107] M. Smiglak, W.M. Reichert, J.D. Holbrey, J.S. Wilkes, L. Sun, J.S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A.R. Katritzky, R.D. Rogers, Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth, *Chem. Commun. Camb. Engl.* (2006) 2554–2556.
- [108] M. Yoshizawa, W. Xu, C.A. Angell, Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpK_a from Aqueous Solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15411–15419
- [109] H. Liu, E. Maginn, An MD Study of the Applicability of the Walden Rule and the Nernst–Einstein Model for Ionic Liquids, *ChemPhysChem.* 13 (2012) 1701–1707.
- [110] C. Angell, N. Byrne, J.P. Belieres, Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical chemistry and applications, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1228–1236.
- [111] H.A. Every, A.G. Bishop, D.R. MacFarlane, G. Orädd, M. Forsyth, Transport properties in a family of dialkylimidazolium ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 1758–1765.

- [112] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 16593–16600.
- [113] D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, Pyrrolidinium imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases, (1999).(accessed January 21, 2019).
- [114] J.D. Bernal, R.H. Fowler, A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions, *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 515–548.
- [115] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, Pulsed-Gradient Spin–Echo ¹H and ¹⁹F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 4603–4610.
- [116] J.L. Anthony, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 7315–7320.
- [117] J. Jacquemin, M.F. Costa Gomes, P. Husson, V. Majer, Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K at pressures close to atmospheric, *J Chem Thermodyn.* 38 (2006) 490–502.
- [118] J.L. Anthony, J.L. Anderson, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 6366–6374.
- [119] *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd Edition, (n.d.).(accessed January 21, 2019).
- [120] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid: Transition Metal Catalysis, Wiley-VCH, 2003.
- [121] C. Liang, C.-Y. Yuan, R.J. Warmack, C.E. Barnes, S. Dai, Ionic liquids: a new class of sensing materials for detection of organic vapors based on the use of a quartz crystal microbalance, *Anal. Chem.* 74 (2002) 2172–2176.
- [122] S.N.V.K. Aki, B.R. Mellein, E.M. Saurer, J.F. Brennecke, High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 20355–20365.
- [123] A. Heintz, S.P. Verevkin, Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 6. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Hydrocarbons, Alcohols, Esters, and Aldehydes in 1-Methyl-3-octyl-imidazolium Tetrafluoroborate Using Gas–Liquid Chromatography, *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005) 1515–1519.
- [124] U. Schröder, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, F. Marken, P.A.Z. Suarez, C.S. Consorti, R.F. de Souza, J. Dupont, Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids, *New J. Chem.* 24 (2000) 1009–1015.
- [125] J. Zhang, A.M. Bond, Practical considerations associated with voltammetric studies in room temperature ionic liquids, *Analyst.* 130 (2005) 1132–1147.
- [126] K. Sekiguchi, M. Atobe, T. Fuchigami, Electropolymerization of pyrrole in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room temperature ionic liquid, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 881–885.
- [127] A.A.J. Torriero, ed., *Electrochemistry in Ionic Liquids: Volume 1: Fundamentals*, Springer International Publishing, 2015.(accessed April 1, 2019).
- [128] M. Matsumiya, M. Terazono, K. Tokuraku, Temperature dependence of kinetics and diffusion coefficients for ferrocene/ferricenium in ammonium-imide ionic liquids, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 1178–1183.
- [129] M. Thakurathi, E. Gurung, M.M. Cetin, V.D. Thalangamaarachchige, M.F. Mayer, C. Korzeniewski, E.L. Quitevis, The Stokes-Einstein equation and the diffusion of ferrocene in

- imidazolium-based ionic liquids studied by cyclic voltammetry: Effects of cation ion symmetry and alkyl chain length, *Electrochimica Acta*. 259 (2018) 245–252.
- [130] M.A. Vorotyntsev, V.A. Zinovyeva, M. Picquet, Diffusional transport in ionic liquids: Stokes–Einstein relation or “sliding sphere” model? Ferrocene (Fc) in imidazolium liquids, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 5063–5070.
- [131] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, T. Miura, Electrochemical behavior of several iron complexes in hydrophobic room-temperature ionic liquids, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 3317–3322.
- [132] C.A. Brooks, A.P. Doherty, Concentration-dependent diffusion in room temperature ionic liquids: a microelectrode study, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 867–871.
- [133] S. Eisele, M. Schwarz, B. Speiser, C. Tittel, Diffusion coefficient of ferrocene in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate – concentration dependence and solvent purity, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 5304–5306.
- [134] M.A. Vorotyntsev, V.A. Zinovyeva, D.V. Konev, M. Picquet, L. Gaillon, C. Rizzi, Electrochemical and Spectral Properties of Ferrocene (Fc) in Ionic Liquid: 1-Butyl-3-methylimidazolium Triflimide, [BMIM][NTf₂]. Concentration Effects, *J. Phys. Chem. B*. 113 (2009) 1085–1099.
- [135] Y. Pan, W.E. Cleland, C.L. Hussey, Heterogeneous Electron Transfer Kinetics and Diffusion of Ferrocene/Ferrocenium in Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-Based Ionic Liquids, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) F125–F133.
- [136] T. Tsuda, C.L. Hussey, Electrochemical applications of room-temperature ionic liquids, *Interface-Electrochem. Soc.* 16 (2007) 42–49.
- [137] P. Barthen, W. Frank, N. Ignatiev, Development of low viscous ionic liquids: the dependence of the viscosity on the mass of the ions, *Ionics*. 21 (2015) 149–159.
- [138] J. Landmann, J.A.P. Sprenger, P.T. Hennig, R. Bertermann, M. Grüne, F. Würthner, N.V. Ignat’ev, M. Finze, Perfluoroalkyltricyanoborate and Perfluoroalkylcyanofluoroborate Anions: Building Blocks for Low-Viscosity Ionic Liquids, *Chem. – Eur. J.* 24 (2018) 608–623.
- [139] N. Madria, T.A. Arunkumar, N.G. Nair, A. Vadapalli, Y.-W. Huang, S.C. Jones, V.P. Reddy, Ionic liquid electrolytes for lithium batteries: Synthesis, electrochemical, and cytotoxicity studies, *J. Power Sources*. 234 (2013) 277–284.
- [140] F. Endres, D.R. MacFarlane, A. Abbott, *Electrodeposition from Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, 2008.
- [141] N. Kaur, Green synthesis of three- to five-membered O-heterocycles using ionic liquids, *Synth. Commun.* 48 (2018) 1588–1613.
- [142] Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Ionic Liquid and Application for the Detection of Dissolved Oxygen - Tsai - 2010 - *Electroanalysis* - Wiley Online Library, (n.d.).(accessed January 22, 2019).
- [143] A. RAHIER, Applications des liquides ioniques en électrochimie, Ref TIP510WEB - Constantes Phys.-Chim. (2016). (accessed January 22, 2019).
- [144] The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment - ScienceDirect, (n.d.). (accessed January 22, 2019).
- [145] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview, *J. Mol. Liq.* 233 (2017) 403–414.
- [146] C. Costa, Influence des ultrasons de puissance sur les procédés électrochimiques en milieu liquide ionique, thesis, Besançon, 2009. (accessed January 24, 2019).
- [147] B.G. Pollet, J.-Y. Hihn, T.J. Mason, Sono-electrodeposition (20 and 850kHz) of copper in aqueous and deep eutectic solvents, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 4248–4256.
- [148] A. Mandroyan, M. Mourad-Mahmoud, M.-L. Doche, J.-Y. Hihn, Effects of ultrasound and temperature on copper electro reduction in Deep Eutectic Solvents (DES), *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 2010–2019.

Références bibliographiques

- [149] J.-M. Lévêque, G. Cravotto, F. Delattre, P. Cintas, *Organic Sonochemistry: Challenges and Perspectives for the 21st Century*, Springer, 2018.
- [150] T. Sunaga, M. Atobe, S. Inagi, T. Fuchigami, Highly efficient and selective electrochemical fluorination of organosulfur compounds in Et₃N·3HF ionic liquid under ultrasonication, *Chem. Commun.* 0 (2009) 956–958.
- [151] A.-L. Revelli, *Etude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement*, thesis, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2010. (accessed April 2, 2019).
- [152] L. Courbin, *FORMATION, FRAGMENTATION ET ETATS OSCILLANTS DE GOUTTELETTES MULTILAMELLAIRES*, phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004. (accessed January 24, 2019).
- [153] C.P. Fredlake, J.M. Crosthwaite, D.G. Hert, S.N. Aki, J.F. Brennecke, Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data.* 49 (2004) 954–964.
- [154] C. D'Agostino, L.F. Gladden, M.D. Mantle, A.P. Abbott, I.A. Essa, A.Y.M. Al-Murshedi, R.C. Harris, Molecular and ionic diffusion in aqueous – deep eutectic solvent mixtures: probing intermolecular interactions using PFG NMR, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 15297–15304.
- [155] M. Matsumiya, S. Suda, K. Tsunashima, M. Sugiya, S. Kishioka, H. Matsuura, Electrochemical behaviors of multivalent complexes in room temperature ionic liquids based on quaternary phosphonium cations, *J. Electroanal. Chem.* 622 (2008) 129–135.
- [156] C. Costa, J.-Y. Hihn, M. Rebetez, M.-L. Doche, I. Bisel, P. Moisy, Transport-limited current and microsonoreactor characterization at 3 low frequencies in the presence of water, acetonitrile and imidazolium-based ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP.* 10 (2008) 2149–2158.
- [157] J. Klima, C. Bernard, C. Degrand, Sonoelectrochemistry: transient cavitation in acetonitrile in the neighbourhood of a polarized electrode, *J. Electroanal. Chem.* 399 (1995) 147–155.
- [158] F.A. Angona, Threshold of Cavitation at Elevated Pressure, *J. Acoust. Soc. Am.* 47 (1970) 108–108.
- [159] A. Mandroyan, *Caractérisation de l'hydrodynamique et de la cavitation dans un réacteur utilisé pour la sonoélectrochimie*, thesis, Besançon, 2006.(accessed January 24, 2019).
- [160] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, *Microchem. J.* 80 (2005) 159–164.
- [161] M. Topaz, A. Gedanken, Y. Koltypin, M. Motiei, Sonochemistry and Sonoluminescence in Simulated Ultrasound-Assisted Lipoplasty Environment, *Aesthet. Surg. J.* 19 (1999) 205–212.
- [162] Amazon.fr - *Électrochimie - 3e édition: Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés - Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert, Rachel Méallet-Renault - Livres*, (n.d.).(accessed January 25, 2019).
- [163] B.G. Pollet, J.-Y. Hihn, M.-L. Doche, J.P. Lorimer, A. Mandroyan, T.J. Mason, Transport limited currents close to an ultrasonic horn equivalent flow velocity determination, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) E131–E138.
- [164] A.E. Taouil, *Effets des ultrasons haute fréquence sur l'électrosynthèse des polymères conducteurs*, PhD Thesis, Université de Franche-Comté, 2011.
- [165] A. Shima, K. Nakajima, The collapse of a non-hemispherical bubble attached to a solid wall, *J. Fluid Mech.* 80 (1977) 369.
- [166] E.L. Cooper, L.A. Coury, Mass Transport in Sonovoltammetry with Evidence of Hydrodynamic Modulation from Ultrasound, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1994–1999.
- [167] Y.U. Paulechka, D.H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, *Thermochim. Acta.* 439 (2005) 158–160.
- [168] J.-Y. Hihn, M.-L. Doche, A. Mandroyan, L. Hallez, B.G. Pollet, Respective contribution of cavitation and convective flow to local stirring in sonoreactors, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 881–887.

Références bibliographiques

- [169] E. Maria Siedlecka, M. Czerwicka, S. Stolte, P. Stepnowski, Stability of Ionic Liquids in Application Conditions, (2011).
- [170] L. Berthon, S. I. Nikitenko, I. Bisel, C. Berthon, M. Faucon, B. Saucerotte, N. Zorz, P. Moisy, Influence of gamma irradiation on hydrophobic room-temperature ionic liquids [BuMeIm]PF₆ and [BuMeIm](CF₃SO₂)₂N, Dalton Trans. 0 (2006) 2526–2534.
- [171] D.J. Flannigan, S.D. Hopkins, K.S. Suslick, Sonochemistry and sonoluminescence in ionic liquids, molten salts, and concentrated electrolyte solutions, J. Organomet. Chem. 690 (2005) 3513–3517.
- [172] W.C. Bigelow, D.L. Pickett, W.A. Zisman, Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids, J. Colloid Sci. 1 (1946) 513–538.
- [173] H. Sugimura, N. Nakagiri, N. Ichinose, Area-selective formation of an organosilane monolayer on silicon oxide nanopatterns fabricated by scanning probe anodization, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3686–3688.
- [174] S.M. Ansar, G.S. Perera, D. Jiang, R.A. Holler, D. Zhang, Organothiols Self-Assembled onto Gold: Evidence for Deprotonation of the Sulfur-Bound Hydrogen and Charge Transfer from Thiolate, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 8793–8798.
- [175] D. Barriet, T.R. Lee, Fluorinated self-assembled monolayers: composition, structure and interfacial properties, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 8 (2003) 236–242.
- [176] H.A. Biebuyck, C.D. Bain, G.M. Whitesides, Comparison of organic monolayers on polycrystalline gold spontaneously assembled from solutions containing dialkyl disulfides or alkanethiols, Langmuir. 10 (1994) 1825–1831.
- [177] Stability and Self-Exchange in Alkanethiol Monolayers - Journal of the American Chemical Society (ACS Publications), (n.d.).(accessed April 12, 2019).
- [178] R.F. Debono, G.D. Loucks, D.D. Manna, U.J. Krull, Self-assembly of short and long-chain n-alkyl thiols onto gold surfaces: A real-time study using surface plasmon resonance techniques, Can. J. Chem. 74 (1996) 677–688.
- [179] K.A. Peterlinz, R. Georgiadis, In situ kinetics of self-assembly by surface plasmon resonance spectroscopy, Langmuir. 12 (1996) 4731–4740.
- [180] E.U. Thoden van Velzen, J.F. Engbersen, D.N. Reinhoudt, Self-assembled monolayers of receptor adsorbates on gold: preparation and characterization, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 3597–3598.
- [181] R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, D.L. Allara, Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 558–569.
- [182] C.D. Bain, G.M. Whitesides, Attenuation lengths of photoelectrons in hydrocarbon films, J. Phys. Chem. 93 (1989) 1670–1673.
- [183] H.S. Hansen, S. Tougaard, H. Biebuyck, The adsorption of alkanethiols on gold studied quantitatively by XPS inelastic background analysis, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 58 (1992) 141–158.
- [184] R. Walker, Ultrasound improves electrolytic recovery of metals, Ultrason. Sonochem. 4 (1997) 39–43.
- [185] A. Chiba, W.C. Wu, Ultrasonic agitation effects on the electrodeposition of copper from a cupric-EDTA bath, Plat. Surf. Finish. 79 (1992) 62–66.
- [186] S. Zein El Abedin, A.Y. Saad, H.K. Farag, N. Borisenko, Q.X. Liu, F. Endres, Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures, Electrochimica Acta. 52 (2007) 2746–2754.
- [187] P.-Y. Chen, Y.-T. Chang, Voltammetric study and electrodeposition of copper in 1-butyl-3-methylimidazolium salicylate ionic liquid, Electrochimica Acta. 75 (2012) 339–346.

Références bibliographiques

- [188] X.-H. Xu, C.L. Hussey, Electrodeposition of Silver on Metallic and Nonmetallic Electrodes from the Acidic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-Ethylimidazolium Chloride Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1295–1300.
- [189] P. He, H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, J. Li, Electrochemical Deposition of Silver in Room-Temperature Ionic Liquids and Its Surface-Enhanced Raman Scattering Effect, *Langmuir*. 20 (2004) 10260–10267.
- [190] H. Garich, E.J. Taylor, T. Peng, J. Davis, D.M. Tench, Silver Electrodeposition from Room Temperature Ionic Liquid Electrolytes, *ECS Trans.* 85 (2018) 121–131.
- [191] V.P. Manjamadha, K. Muthukumar, Ultrasound assisted green synthesis of silver nanoparticles using weed plant, *Bioprocess Biosyst. Eng.* 39 (2016) 401–411.
- [192] K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, Y. Awakura, Electrochemical behaviour of copper in trimethyl-n-hexylammonium bis ((trifluoromethyl) sulfonyl) amide, an ammonium imide-type room temperature molten salt, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 1089–1094.
- [193] I.B. Assaker, M. Dhahbi, Electrochemical study and electrodeposition of copper in the hydrophobic tri-n-octylmethylammonium chloride ionic liquid media, *J. Mol. Liq.* 161 (2011) 13–18.
- [194] S. Zein El Abedin, F. Endres, Electrodeposition of nanocrystalline silver films and nanowires from the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonate, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 5673–5677.
- [195] SPECTROSCOPIE RMN, (n.d.).(accessed May 28, 2019).

Liste des figures

Figure 1 : L'ensemble des ondes électromagnétiques

Figure 2 : Principe de fonctionnement d'un matériau piézoélectrique [5]

Figure 3 : Propagation d'une onde acoustique en milieu infini (zone de compression et dépression)

Figure 4 : Atténuation de l'onde acoustique en fonction de la distance

Figure 5 : Réflexion et réfraction d'une onde incidente progressive

Figure 6 : Répartition des nœuds et des ventres de pression au sein

Figure 7 : Diagramme point triple

Figure 8 : Répartition des bulles de cavitation à l'intérieur d'un champ acoustique [15]

Figure 9 : Schéma d'une bulle à l'équilibre

Figure 10 : Diminution du rayon d'équilibre R lorsque la pression dans le liquide

Figure 11 : Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore par diffusion rectifiée

Figure 12 : Ligne continue (verte) : seuil de diffusion rectifiée pour de l'eau, ligne pointillée (bleue) : seuil de Blake, ligne traits-points (rouge) : seuil de diffusion rectifiée analytique calculé par Crum & Hansen d'après une dynamique linéaire [22]

Figure 13 : Évolution du rayon d'une bulle de cavitation inertielle sur une période

Figure 14 : Implosion d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface

Figure 15 : Implosion d'une bulle de cavitation avec un diamètre de l'ordre de 1 mm à 10 Hz

Figure 16 : Microstructures de revêtements de cuivre réalisés dans plusieurs conditions [47] :

Figure 17 : Microstructures de revêtements de cuivre produit en présence (gauche) et en absence (droite) d'ultrasons (basse fréquence $f=20$ kHz) [48]

Figure 18 : Aspects et microstructures d'un revêtement de nickel : zone brillante à gauche et zone mate à droite ($f = 500$ kHz) [50]

Figure 19 : Publications avec un sujet combinant les ultrasons et les liquides ioniques regroupées par thématiques [64]

Figure 20 : Exemples des principaux cations composant les liquides ioniques

Figure 21 : Diagramme de Walden de quelques liquides [110]

Figure 22 : Courbe de polarisation de CuCl_2 en milieu DES (1,2,3-propanetriol ou glycéline 200) : A) Sans ultrasons à 4 vitesses de rotation de l'électrode : a) 2000t/min ; b) 3000t/min ; c) 4000t/min ; d) 5000t/min. B) Avec ultrasons, (a) $5.8\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (850 kHz), (b) $8.0\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (20 kHz), (c) $41\text{W}/\text{cm}^{-2}$ (20 kHz), (d) $77\text{W}/\text{cm}^{-2}$ (20 kHz) et (e) $161\text{W}/\text{cm}^{-2}$ (20 kHz)

Liste des figures

Figure 23 : Voltampérogrammes linéaires de CuCl_2 (15mM) dans le DES (choline chloride–ethylene glycol) sous ultrasons à 20kHz, $P_t=5,8\text{W}$ à 25°C (bleu), à 5000t/min et à 25°C (rouge) et à 5000t/min et à 80°C

Figure 24 : Principaux domaines d'applications des liquides ioniques en chimie [151]

Figure 25 : Principe de fonctionnement d'un capillaire d'Östwald

Figure 26 : Mouvement lamellaire entre un plan fixe et un second mobile

Figure 27 : Exemple de rhéogrammes selon le comportement du fluide

Figure 28 : Cellule de cisaillement en géométrie cône-plan [152]

Figure 29 : Rhéogrammes caractéristiques des solvants. (a) Acétonitrile ; (b) les liquides ioniques : (Bmim) (Tf_2N) (bleu), (Emim) (Tf_2N) (rouge)

Figure 30 : Voltampérogrammes cycliques du ferrocène dans les deux liquides ioniques : (Bmim) (Tf_2N) (bleu), (Emim) (Tf_2N) (orange) et l'acétonitrile (vert) sur une électrode de platine ($S = 0.07\text{cm}^2$) à 100 mV/s

Figure 31 : Voltampérogrammes linéaires $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour (Bmim) (Tf_2N) (bleu), (Emim)(Tf_2N) (orange) et acétonitrile (vert)

Figure 32 : Evolution de la densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en milieu (Bmim) (Tf_2N), (Emim)(Tf_2N) et acétonitrile

Figure 33 : Transducteur et générateur basse fréquence

Figure 34 : Sonoréacteur mis au point par J. Klima et B. Bernard [157]

Figure 35 : Réacteur première génération [146]

Figure 36 : Réacteur de seconde génération [146]

Figure 37 : Réacteur de troisième génération

Figure 38 : Schéma montage expérimental complet

Figure 39 : Principe de la mesure calorimétrique

Figure 40 : Evolution de l'intensité transmise en fonction de la puissance électrique pour respectivement les micro-sonoréacteurs de seconde et troisième génération : Bmim (Tf_2N), Acétonitrile et Eau, $\Delta P = 0\text{ bar}$

Figure 41 : Evolution du rendement en fonction de la surpression

Figure 42 : Evolution de l'intensité transmise en fonction de la puissance électrique délivrée pour plusieurs valeurs de surpression appliquées dans la double enveloppe : pour de l'eau (a), de l'acétonitrile (b) et du (Bmim) (Tf_2N) (c)

Figure 43 : Droite d'étalonnage du spectrophotomètre

Figure 44 : Evolution du rendement sonochimique déterminé par dosimétrie de Fricke, en fonction de la surpression appliquée au liquide réfrigérant

Liste des figures

Figure 45 : Evolution du rendement d'efficacité de la réaction de Fricke en fonction

Figure 46 : Comparaison de l'évolution de l'intensité transmise (bleu) et du rendement sonolytique (rouge), déterminés respectivement par calorimétrie et dosimétrie de Fricke, en fonction de la puissance électrique délivrée par le générateur

Figure 47 : Photographie de la sonochimiluminescence du dispositif expérimental à 20 kHz

Figure 48 : Mouvement convectif d'un fluide au voisinage d'une électrode à disque tournant.

Figure 49 : Voltampérogrammes stationnaires du ferrocène (3 mM) dans l'acétonitrile. En condition silencieuse avec une électrode tournante à 1000, 2000, 3000, 4000 et 5 000 tr.min⁻¹. Sur électrode fixe en présence d'ultrasons ($f = 20$ kHz, $I_t = 0.7$ W.cm⁻², $\Delta P = 1,5$ bars)

Figure 50 : Voltampérogrammes stationnaires du ferrocène (3 mM) dans du (Bmim) (Tf₂N). En conditions silencieuses avec une électrode tournante à 1000, 2000, 3000, 4000 et 5 000 tr.min⁻¹. Sur électrode fixe en présence d'ultrasons ($f = 20$ kHz, $I_t = 0.7$ W.cm⁻², $\Delta P = 1,5$ bars)

Figure 51 : Comparaison entre la valeur calculée avec la loi de Levich et la valeur expérimentale de la densité de courant limite dans l'acétonitrile

Figure 52 : Les étapes d'une réaction électrochimique [164]

Figure 53 : Profil de concentration simplifié au voisinage de l'électrode en fonction de la distance

Figure 54 : Courbe de Tafel du ferrocène dans le Bmim (5000 rpm)

Figure 55 : Montage expérimental au sein de la boîte spécialement conçue

Figure 56 : Voltampérogrammes du ferrocène (3 mM) + 0.1M TEABF₄ dans l'acétonitrile

Figure 57 : Voltampérogrammes du ferrocène (3 mM) + 0.1M TEABF₄ dans du (Bmim) (Tf₂N) pour différentes pressions au sein du sonoréacteur, 100 kPa, 80 kPa, 55 kPa et 26 kPa avec une électrode en Pt

Figure 58 : Voltampérogrammes du ferrocène (3 mM) + 0.1M TEABF₄ dans du (Emim) (Tf₂N) pour différentes pressions au sein du sonoréacteur, 100 kPa, 80 kPa, 55 kPa et 26 kPa avec une électrode en Pt

Figure 59 : Exemple de traitement de données brutes et de séparation des contributions de cavitation et de convection

Figure 60 : Evolution du nombre de Sherwood en fonction de la pression pour le ferrocène 3 mM + tétraéthylammoniumtétrafluoroborate 0,1 M dans l'acétonitrile

Figure 61 : Exemple de traitement des résultats bruts pour la détermination de $|\Delta j|_{\text{moy}}$

Figure 62 : Evolution de la variation de la densité moyenne du courant en fonction de la pression pour le ferrocène 3mM + tétraéthylammoniumtétrafluoroborate 0,1 M dans l'acétonitrile

Liste des figures

Figure 63 : Comparaison de l'évolution de la moyenne de variation de la densité du courant en fonction de la pression du ferrocène 3 mM+ tétraéthylammoniumtétrafluoroborate 0,1M dans le Bmim à différentes températures

Figure 64 : Comparaison de l'évolution du nombre de Sherwood en fonction de

Figure 65 : Comparaison de l'évolution de la moyenne de variation de la densité de courant en fonction de la pression pour la pression du ferrocène 3 mM + tétraéthylammoniumtétrafluoroborate 0,1M dans Emim en fonction de l'intensité acoustique

Figure 66 : Comparaison de l'évolution du nombre de Sherwood en fonction de la

Figure 67 : Schéma de la dégradation de Bmim Tf₂N par radiolyse [170]

Figure 68 : Absorbance à 222 nm en fonction de la pression dans le sonoréacteur

Figure 69 : Exemple de spectre RMN ¹H du (Bmim)(Tf₂N) après 12h

Figure 70 : Schéma d'une monocouche auto-assemblée avec les atomes du substrat

Figure 71 : Exemple de cycle de la voltamétrie cyclique de l'électrode d'or dans une solution aqueuse avec 0,5 M de H₂SO₄ pour une vitesse de 100mV/s

Figure 72 : Voltamétries cycliques dans une solution acétonitrile (10 mM Fc + 0,2M LiClO₄) pour l'or nu et l'or modifié avec des C₁₂SH en milieu liquide ionique Bmim Tf₂N en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore à pression atmosphérique (forte cavitation) et à 26 kPa (faible cavitation). Balayage à 100 mV/s

Figure 73 : Voltamétries cycliques dans une solution acétonitrile (10 mM Fc + 0,2 M LiClO₄) pour l'or nu et l'or modifié avec des C₁₆SH en milieu liquide ionique Bmim Tf₂N en conditions silencieuses (orange) et sous irradiation ultrasonore à pression atmosphérique (forte cavitation) (rouge) et à 26 kPa (faible cavitation) (vert). Balayage à 100 mV/s

Figure 74 : Evolution du taux de blocage en fonction du nombre de carbones dans la chaîne alkylthiol pour des essais dans le Bmim Tf₂N en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore à pression atmosphérique (forte cavitation) et à 26 kPa (faible cavitation) à 3 mMol

Figure 75 : Evolution du taux de blocage en fonction du nombre de carbones dans la chaîne alkylthiol pour des essais dans le Emim Tf₂N en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore à pression atmosphérique (forte cavitation) et à 26 kPa (faible cavitation) à 3 mMol

Figure 76 : Evolution du taux de blocage en fonction de la concentration en C₁₂SH pour des essais dans le Bmim Tf₂N en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore à pression atmosphérique (forte cavitation) et à 26 kPa (faible cavitation)

Figure 77 : Evolution du taux de blocage en fonction de la concentration en C₁₂SH pour des essais dans le Emim Tf₂N en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore à pression atmosphérique (forte cavitation) et à 26 kPa (faible cavitation)

Liste des figures

Figure 78 : Exemple de spectre infrarouge pour les échantillons modifiés avec $C_{12}SH$

Figure 79 : Signaux XPS Au4f (a), C1s (b), O1s (c) et S2p (d) pour les échantillons modifiés avec

Figure 80 : Dessin d'un alcanethiol adsorbé sur une surface d'or. Les alcanethiols sont supposés former une monocouche lisse avec l'épaisseur du film Δx [183]

Figure 81 : Voltampérogramme de $Cu(Tf_2N)_2$ (15 mM) (a) et de $Ag(Tf_2N)$ (b) dans du $(Bmim)(Tf_2N)$ en conditions silencieuses sur électrode d'or

Figure 82 : Courbe de polarisation du $Cu(Tf_2N)_2$ (15 mM) (a) et du $Ag(Tf_2N)$

Figure 83 : Image MEB (x 20k) de dépôts de cuivre obtenus en conditions silencieuses (a) et sous ultrasons à 55 kPa (b) et 100 kPa (c) pour du $Cu(Tf_2N)_2$ (15 mM) dans le $(Bmim)(Tf_2N)$

Figure 84 : Image MEB (x 20k) de dépôts d'argent obtenus en conditions silencieuses (a) et sous ultrasons à 55 kPa (b) et 100 kPa (c) pour du $Ag(Tf_2N)$ (15 mM) dans le $(Bmim)(Tf_2N)$

Figure 85 : Schéma du phénomène de diffraction [45]

Figure 86 : Schéma de principe d'un spectromètre RMN [195]

Figure 87 : Représentation schématique de la création d'un dipôle image dans le métal

Figure 88 : Schéma d'émission d'électrons et des deux phénomènes de désexcitation de l'ion formé

Figure 89 : Représentation schématique d'un spectromètre XPS

Liste des tableaux

- Tableau 1 : Les familles d'ultrasons en fonction de la fréquence acoustique
- Tableau 2 : Exemples d'applications industrielles des ultrasons de forte puissance [1]
- Tableau 3 : Vitesse acoustique dans différents milieux à température ambiante [7]
- Tableau 4 : Exemples des principaux anions composant les liquides ioniques
- Tableau 5 : Propriétés thermiques des liquides ioniques de la famille des dialkyl-imidazolium [102]
- Tableau 6 : Viscosités à température ambiante de différents liquides ioniques et moléculaires [102]
- Tableau 7 : Conductivité de plusieurs liquides ioniques à 30°C
- Tableau 8 : Solubilité de différents gaz dans plusieurs liquides ioniques de la famille des (Bmim) suite à une mesure gravimétrique [118]
- Tableau 9 : Domaine d'électro-inactivité de plusieurs liquides ioniques [105]
- Tableau 10 : Les solvants de type liquide ionique pour nos essais
- Tableau 11 : Valeurs expérimentales de la densité et de la viscosité dynamique des solvants
- Tableau 12 : Données électrochimiques pour une voltamétrie cyclique du couple ferricinium / ferrocène à différentes vitesses de balayage : (Bmim) (Tf₂N), (Emim) (Tf₂N) et l'acétonitrile sur une électrode de platine (S= 0.07 cm²)
- Tableau 13 : Valeurs expérimentales des propriétés électrochimiques physico-chimiques des solvants
- Tableau 14 : Valeurs du nombre de Reynolds en conditions silencieuses pour différentes vitesses de rotation
- Tableau 15 : Epaisseur de la couche limite hydrodynamique en conditions silencieuses pour différentes vitesses de rotation de l'électrode
- Tableau 16 : Valeurs expérimentales du coefficient de transfert anodique du Fc (3mM) dans différents solvants sous agitation puis sous ultrasons avec deux pressions différentes
- Tableau 17 : Produits de radiolyse d'anions de liquide ioniques [169]
- Tableau 18 : Angles de contact en degrés pour les échantillons modifiés par le C₁₂SH dans le Bmim en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore
- Tableau 19 : Angles de contact en degrés pour les échantillons modifiés par le C₁₂SH dans le Emim en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore
- Tableau 20 : Fréquence d'absorption IR de la vibration symétrique des CH₂ et du CH₃ pour les échantillons modifiés par les C₁₂SH en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore
- Tableau 21 : Degré d'orientation en pourcentage des dépôts de cuivre dans le (Bmim)(Tf₂N) sous conditions silencieuses et différentes conditions ultrasonores

Liste des tableaux

Tableau 22 : Degré d'orientation en pourcentage des dépôts d'argent dans le (Bmim)(Tf₂N) sous conditions silencieuses et différentes conditions ultrasonore

Tableau 23 : Taille des cristallites des dépôts de cuivre et d'argent obtenus en conditions silencieuses et sous ultrasons dans le (Bmim)(Tf₂N)

Annexe

Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN) :

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est basée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. L'absorption de la radiation pousse le spin nucléaire à se réaligner ou à retourner dans la direction de la plus haute énergie. Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques réémettront une radiation RF et retourneront à leur état initial de moindre niveau d'énergie. Le principe de la RMN est le suivant :

Les noyaux atomiques possédant un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, auront un spin nucléaire intrinsèque. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, et l'application d'un champ magnétique facilite la levée de dégénérescence des spins nucléaires. Un noyau atomique dont le spin est aligné avec le champ aura une moindre énergie que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée du champ. L'énergie d'une transition de RMN dépend de la force du champ magnétique ainsi que d'un facteur de proportionnalité s'appliquant à chaque noyau appelé rapport gyromagnétique. L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance à légèrement perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et à affecter son énergie de transition exacte.

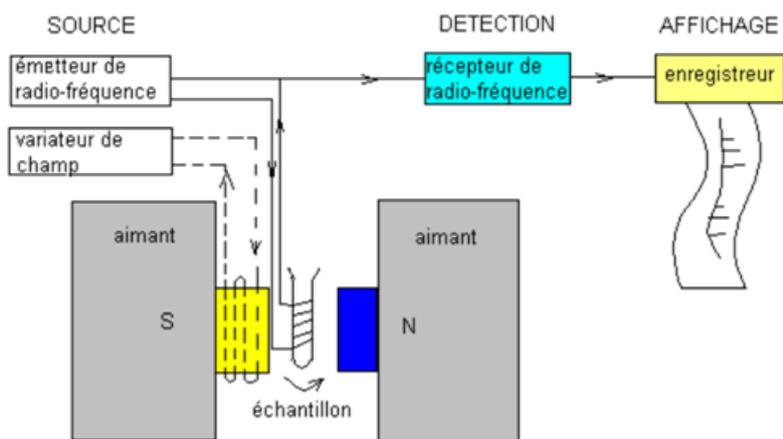


Figure 86 : Schéma de principe d'un spectromètre RMN [195]

Spectroscopie InfraRouge Réflexion Absorption avec Modulation de Polarisation (PM-IRRAS) :

La spectroscopie infrarouge est une technique couramment utilisée. Son principe consiste à observer l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les molécules composant un matériau et, plus particulièrement, par les modes de vibration de ces molécules (ou de parties de ces molécules). La longueur d'onde d'absorption permet de connaître les liaisons chimiques et donc les fonctions présentes à la surface, celles-ci ayant des énergies de vibration différentes. En utilisant un faisceau incident rasant (IRRAS), il est possible d'étudier les composés présents en surface, à condition que celle-ci soit réfléchissante aux rayons infrarouges.

Cependant, un problème majeur intervient pour l'étude de monocouches ou de films minces qui ne présentent que très peu de matière en surface. En effet, l'utilisation de l'IRRAS nécessite un échantillon de référence servant de « background » et qui, par soustraction du spectre, devrait éliminer les signaux résultant de l'adsorption de contaminations présentes en surface et dans l'appareil lui-même. En pratique, ce sont les bandes d'adsorption de l'eau et du dioxyde de carbone qui produisent un signal parasite empêchant la détection du film étudié. Afin de palier à ce problème, une modulation de la polarisation est employée. Cette modulation consiste en une variation de la polarisation alternativement parallèlement (s) et perpendiculairement (p) à la surface.

Le champ électromagnétique de la radiation incidente interagit avec les dipôles oscillants associés aux modes normaux de vibration des molécules adsorbées en surface. Toutefois, sur une surface métallique, seule la composante perpendiculaire des vecteurs associés aux variations des moments dipolaires sera observée. En effet, le champ électrique associé à un dipôle moléculaire est écranté par les électrons de conduction du métal. Il se crée donc, dans le métal, un dipôle image (Figure 87). Si le moment dipolaire d'une molécule adsorbée est parallèle à la surface, le dipôle image le compense et il en résulte un champ électrique net nul. En revanche, si le moment dipolaire est perpendiculaire à la surface, le dipôle image le renforce. Donc, lorsque le rayonnement est polarisé p, la réponse obtenue intègre le film et l'environnement (CO_2 et H_2O). Cependant, quand il est polarisé s, seul le signal de l'environnement est obtenu.

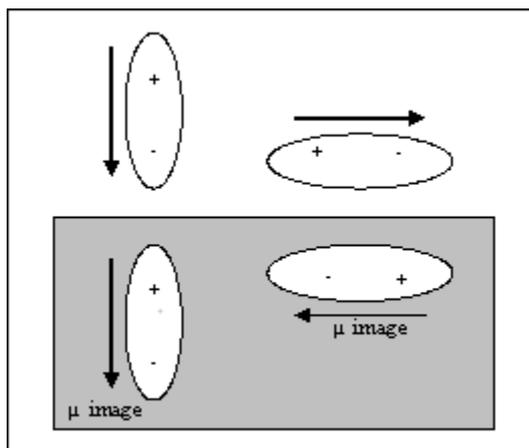


Figure 87 : Représentation schématique de la création d'un dipôle image dans le métal

De plus, la composante perpendiculaire du vecteur associé au moment dipolaire d'un mode de vibration est dépendante de la distribution dans l'espace des atomes impliqués dans la vibration. Il est donc possible, par cette technique, d'obtenir des informations sur l'orientation des groupes fonctionnels des molécules adsorbées en surface.

La Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X (XPS) :

Cette technique spectroscopique est bien connue et très largement utilisée dans le domaine de l'étude des surfaces. Elle permet une analyse qualitative et quantitative de la composition chimique d'une surface. Son principe est basé sur le fait qu'un photon X peut provoquer l'éjection d'un électron d'un atome si son énergie est supérieure au seuil d'ionisation de cet atome. L'électron éjecté et détecté est appelé photoélectron.

Les rayons X pénètrent profondément dans la matière (jusqu'à plusieurs centaines de nm) mais la détection des photoélectrons est limitée par le faible libre parcours moyen de ceux-ci dans le matériau. En effet, ils vont y rencontrer d'autres atomes et donc y subir des chocs inélastiques. L'information obtenue par la détection des photoélectrons ne provient, dès lors, que des 4 à 10 premiers nanomètres de la surface.

Le principe d'excitation et d'émission de ce processus suit la loi de conservation d'énergie c'est-à-dire que l'énergie fournie par le photon X, si elle est suffisante, va permettre l'éjection d'un électron et l'excès d'énergie est communiqué à cet électron sous forme d'énergie cinétique. Cela permet d'écrire l'équation suivante :

$$h\nu = E_l + E_{cin}$$

Avec :

- h est la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)
- ν est la fréquence de la radiation incidente
- E_l est l'énergie de liaison de l'électron éjecté
- E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron

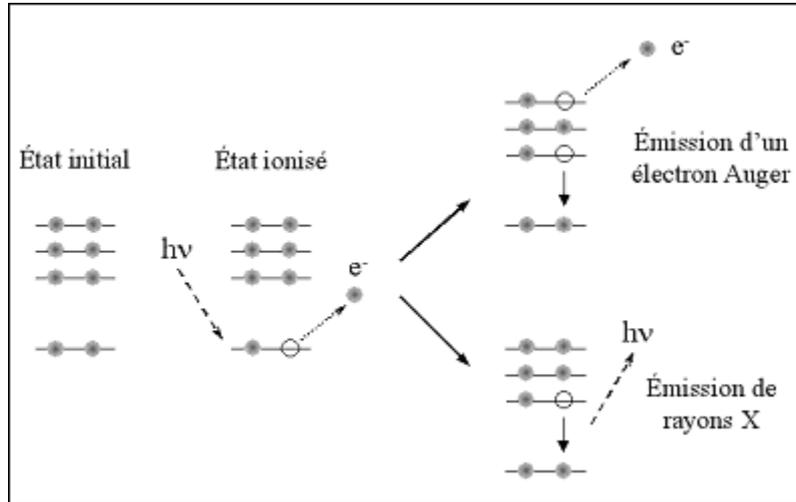


Figure 88 : Schéma d'émission d'électrons et des deux phénomènes de désexcitation de l'ion formé

Lors d'une analyse XPS, l'échantillon est donc irradié par une source monochromatique de rayons X d'énergie connue. Ces rayons X excitent les électrons qui pourront être détectés si l'énergie qui leur est fournie est suffisante pour vaincre l'énergie d'ionisation ainsi que le travail d'extraction de l'échantillon (Φ). L'énergie cinétique des électrons éjectés est mesurée et on obtient, dès lors, la valeur de l'énergie de liaison de l'électron par :

$$E_l = h\nu - E_{cin} - \Phi$$

L'énergie de liaison d'un électron provenant d'un niveau de cœur est une grandeur riche en informations. En effet, celle-ci est non seulement caractéristique de l'atome et du niveau de cœur d'où provient l'électron détecté mais aussi de l'environnement chimique de cet atome. Un atome situé dans un environnement électro-négatif aura tendance à céder ses électrons de valence. Pour compenser cela, les électrons de cœur tendront à se rapprocher du noyau. Leur énergie de liaison sera donc plus importante.

Après l'émission d'un électron, l'atome émetteur se trouve dans un état excité. Deux phénomènes de désexcitation peuvent avoir lieu : l'émission de rayons X (fluorescence) ou l'émission d'un électron Auger.

Lorsque l'atome émetteur se trouve dans son état excité, un des électrons des couches supérieures à la couche ionisée peut passer sur cette dernière afin de combler la vacance laissée par le départ du

photoélectron. L'énergie libérée par ce changement de niveau électronique est léguée à un troisième électron (l'électron Auger) qui est éjecté de la surface et détecté.

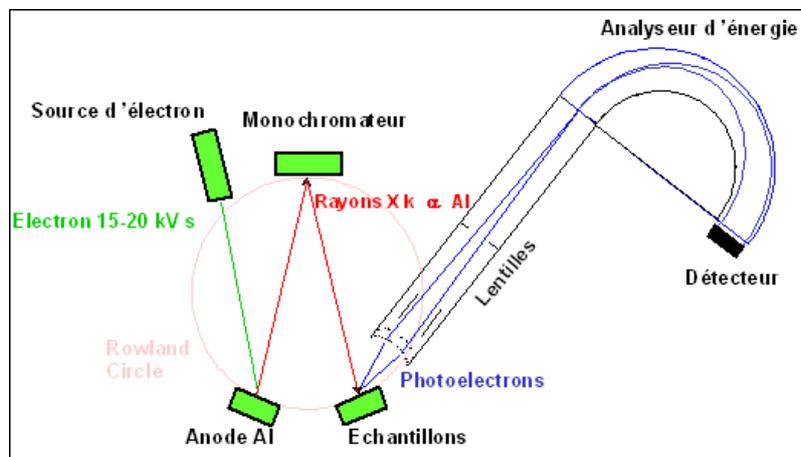


Figure 89 : Représentation schématique d'un spectromètre XPS

Titre : Influence de la pression sur le phénomène de cavitation en milieu liquide ionique sous irradiation ultrasonore basse fréquence

Mots clés : Sonochimie, Cavitation, Electrochimie, Liquides ioniques, Ultrason, Revêtements

Résumé : L'objectif de ces travaux est d'étudier l'influence de la pression sur le phénomène de cavitation. Lors de la propagation d'une onde acoustique en solution, celle-ci peut entraîner la rupture des forces de cohésion du liquide menant ainsi à la formation de bulles de cavitation. Alimentées par les vapeurs de solvant et les gaz dissous, ces bulles vont croître puis imploser violemment après avoir atteint une taille critique. Pour l'étude des procédés électrochimiques assistés par ultrasons, le contrôle de la cavitation s'est avéré intéressant. En dégazant les liquides ioniques, i.e. limitation des gaz dissous et tension de vapeur des solvants très faible, il a été possible de contrôler le phénomène de cavitation. Les résultats montrent une diminution importante de la cavitation pour des pressions inférieures à 60 kPa. Les contributions respectives de la cavitation et des courants acoustiques dans l'agitation hydrodynamique globale ont pu être déterminées grâce à des techniques électrodifusionnelles. Un milieu cavitant permet d'augmenter l'agitation

globale d'environ 30 % par rapport à un milieu monophasique (sans cavitation) dans le cas d'une irradiation ultrasonore basse fréquence. L'influence de la cavitation sur le greffage des monocouches auto-assemblées (SAMs) et des revêtements électrochimiques d'argent et de cuivre dans les liquides ioniques a ainsi pu être évaluée. Dans le cas des SAMs, le phénomène de cavitation s'est révélé bénéfique vis-à-vis de la cinétique de greffage des films organiques et de l'orientation des chaînes carbonées à la surface du substrat. En effet, pour 15 minutes de traitement sous ultrasons sans cavitation, le taux de blocage électrochimique est 3,6 fois plus important qu'en condition silencieuse. En milieu cavitant, ce taux de blocage augmente encore de 50 %. Concernant les revêtements électrolytiques une diminution de la taille de cristallite a été observée quand l'activité cavitationnelle augmente. Effectivement, il a été constaté une réduction de 30 % pour les revêtements de cuivre et de 50 % pour l'argent.

Title : Influence of pressure on cavitation phenomenon in ionic liquids medium under low frequency ultrasonic irradiation

Keywords : Sonochemistry, Cavitation, Electrochemistry, Ionic liquids, Ultrasound, Coating

Abstract : The aim of this study is to investigate the influence of pressure on cavitation phenomenon. During propagation of an acoustic wave in solution, cohesion forces within the liquid can break leading to formation of cavitation bubbles. Fed with solvent vapors and dissolved gases, these bubbles grow and implode violently after reaching critical size. For the study of electrochemical processes assisted by ultrasound, cavitation control is interesting. By limiting the presence of dissolved gases and using low vapor pressure solvents, it was possible to control cavitation phenomenon. Results show big decrease in cavitation for pressures below 60 kPa. Respective contributions of cavitation and acoustic streaming within global hydrodynamic agitation have been determined thanks to electrodiffusional techniques. A cavitating medium enables increase in

global agitation of about 30% in comparison to a monophasic medium (without cavitation) in the case of a low frequency ultrasound irradiation. Influence of cavitation on self-assembled monolayers (SAMs) grafting and electrochemical coatings of silver and copper in ionic liquids has been assessed. In the case of SAMs, cavitation is beneficial towards organic film grafting kinetics and carbon chain orientation on the surface. Indeed, for 15 minutes modification under ultrasound irradiation without cavitation, electrochemical blocking rate is 3.6 times higher than in silent conditions. With cavitation, this blocking rate shows an additional 50% increase. Concerning electrolytic coatings, a decrease in crystallite size is evidenced with increase in cavitation activity. Indeed, a decrease of 30% and 50% was observed for copper and silver coatings, respectively.