

Thèse

Soutenue le 04 décembre 2009 à l'Université de Franche-Comté
UFR Sciences et Techniques de Besançon

Pour obtenir le diplôme de

Docteur de l'université de Franche-Comté
Spécialité Chimie

Par Cédric COSTA

Sujet :

Influence des ultrasons de puissance
sur les procédés électrochimiques
en milieu liquide ionique.

Composition du jury :

Rapporteurs :

Sergueï NIKITENKO

Directeur de recherche CNRS – ICSM site de Marcoule

Pierre AUDEBERT

Professeur – ENS Cachan

Examineurs :

Philippe MOISY

Directeur de recherche CEA – DEN/DRCP/LPCP, Président

Massoud FATTAHI

Professeur – École des Mines de Nantes

Claire LE NAOUR

Chargé de recherche CNRS – IPN Orsay

Corinne LAGROST

Chargé de recherche – Sciences Chimiques de Rennes

Marie-Laure DOCHE

Maître de conférences – Université de Franche – Comté

Jean-Yves HIHN

Professeur – Université de Franche - Comté

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Sonochimie et Réactivité de Surfaces de l'institut UTINAM de l'Université de Franche-Comté.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur Jean-Yves HIGNON et Madame Marie-Laure DOUCHE pour avoir dirigé ce travail de thèse ainsi que pour m'avoir accordé leur confiance au cours de ces quelques années passées ensemble. De par leur disponibilité, leur sympathie ainsi que leur dynamisme ils ont su me guider efficacement vers la réalisation de ce travail de recherche.

Je remercie Monsieur Philippe MOISY, directeur de recherche au CEA (DEN/DRCP/SCPS – Site de Marcoule), pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Sergueï NIKITENKO, directeur de recherche au CNRS (ICSM – Site de Marcoule), et Monsieur le Professeur Pierre AUDEBERT (PPSM – ENS Cachan) pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Je tiens également à remercier les autres membres de mon jury de thèse, à savoir Monsieur le Professeur Massoud FATTAHI (SUBATECH – École des Mines de Nantes), Madame Claire LE NAOUR, chargé de recherche au CNRS (IPN d'Orsay), ainsi que Madame Corinne LAGROST, chargé de recherche au CNRS (Sciences Chimiques de Rennes), pour avoir accepté de donner leur avis critique sur cette thèse et de faire partie du jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé au bon déroulement de ce travail de thèse.

En premier lieu, je souhaite remercier Madame Isabelle BISEL et Monsieur Philippe MOISY (DEN/DRCP/SCPS – Site de Marcoule) qui, depuis 2005, ont participé activement à la bonne réalisation de ce travail, notamment au travers de la réalisation de plusieurs projets dans le cadre du GNR PARIS.

Je tiens également à remercier Monsieur Éric SIMONI, Madame Céline CANNES et Madame Claire LE NAOUR ainsi que l'ensemble du personnel du groupe « Radiochimie » de

l'IPN d'Orsay pour m'avoir accueilli temporairement au sein de leur laboratoire afin d'effectuer une campagne de mesures sur l'uranium.

J'associe à ces remerciements Madame Laurence BERTHON (CEA Marcoule) pour les analyses par spectrométrie de masse Électrospray, Monsieur Nicolas ROUGE (SERAC – Université de Franche-Comté) pour les images MEB, Madame le Professeur Claudine FILIATRE (UTINAM – Université de Franche-Comté) pour les essais de rhéologie ainsi que Monsieur le Professeur Michel Rebetez (UTINAM – Université de Franche-Comté) pour les spectres de diffraction des rayons X.

Merci également à tous les stagiaires qui ont participé à ces travaux : Julien BODIVIT, Sébastien LEGUAY, Nisarath KONGCHEEP, Émeline CHOSEROT, Thibaud ZAMBELLI, Ana APETRI, Thibaut DURAND, Jean-Patrick JOLY, Coralie PARAGE, Brahim ELABRIKI, Marie BERTIN et Céline MILLET.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe Sonochimie et Réactivité de Surfaces de l'Institut UTINAM pour la qualité de leur accueil, l'aide qu'ils m'ont apporté, leur sympathie et leur bonne humeur.

Je remercie tous les enseignants du département Chimie de l'IUT Besançon-Vesoul pour m'avoir offert la possibilité de m'initier aux joies de l'enseignement durant ces trois années de thèses. Je souhaite tout particulièrement remercier Marie-Laure DOCHE pour m'avoir confié des travaux pratiques d'électrochimie ainsi que quelques cours de corrosion. Merci à Jean-Marie LAMARCHE pour les travaux pratiques de chimie analytique. Enfin, un grand merci à Gilles ANDRÉ pour m'avoir si patiemment initié aux travaux pratiques de chimie organique. La chose n'était pas si facile mais finalement, j'ai réussi à me faire passer pour un organicien pendant un an !

Merci à l'ensemble du personnel de l'IUT de Besançon-Vesoul pour leur accueil chaleureux.

Finalement, je souhaite remercier toutes mes proches (famille ou amis) qui m'ont soutenu durant ces quelques années et qui ont eu à supporter ma mauvaise humeur, notamment lors de la phase de rédaction du manuscrit.

Résumé

Les liquides ioniques sont potentiellement intéressants pour de nombreuses applications en électrochimie, notamment pour la réduction des métaux et des actinides. De nombreux exemples de dépôts métalliques (Cu, Al, Ti, Ta...) ^[1, 2], réalisés par voie électrochimiques en milieu liquide ionique, sont disponibles dans la littérature. Ces études, bien que démontrant l'intérêt de l'utilisation de liquides ioniques comme solvant pour réaliser ces dépôts, révèlent également quelques difficultés liées à principalement à leur haute viscosité ainsi qu'à leur hygroscopicité prononcée. L'utilisation d'ultrasons de puissance peut contribuer à la résolution de ces différents problèmes. De précédentes études ont en effet démontré l'intérêt de l'utilisation d'ultrasons en électrochimie pour l'amélioration du transfert de matière ainsi que pour l'activation continue de la surface de l'électrode par élimination d'oxydes superficiels ^[3]. L'application d'ultrasons au cours du processus d'électrodéposition permet, en plus d'améliorer le rendement de la réaction, de modifier les caractéristiques des dépôts obtenus : taille des grains, dureté, adhérence, porosité...

Fort de l'expérience du laboratoire dans le domaine de la caractérisation de sonoréacteurs, nous avons développé un nouveau dispositif expérimental adapté aux essais d'électrochimie en milieu liquide ionique en présence d'une irradiation ultrasonore. L'activité ultrasonore a été caractérisée par des méthodes globales (calorimétrie et dosimétrie de Fricke) ainsi que par une méthode plus localisée qui consiste en des mesures électrochimiques de transfert de matière. Ces essais, réalisés successivement dans de l'eau, de l'acétonitrile puis du [Bmim] [Tf₂N], ont permis de valider la conception du sonoréacteur mais aussi de mettre en évidence un comportement hydrodynamique singulier du liquide ionique testé en présence d'ultrasons.

Des expériences ont alors été menées dans le but de mieux comprendre le comportement du [Bmim] [Tf₂N] en présence d'ultrasons. Pour cela, nous avons caractérisé puis étudié le comportement de différents électrolytes basés sur un couple Redox de référence (Fe^{III} / Fe^{II}) en condition silencieuse puis en présence d'ultrasons. Quatre liquides ioniques ([Bmim] [Tf₂N], [Omim] [Tf₂N], [N1113] [Tf₂N] et [Bmpyr] [Tf₂N]) ainsi que différents mélanges synthétiques de viscosité contrôlée (« eau / PEG », « acétonitrile / PEG » et « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] ») ont été testés. En plus d'améliorer significativement le transfert de matière ainsi que le transfert électronique, les ultrasons permettent de déshydrater le [Bmim] [Tf₂N]

dans les mêmes proportions qu'une déshydratation sous vide (3 mbar, 70 °C). Un changement de coloration du liquide ionique intervient cependant au cours de la sonification. Des analyses ESI-MS révèlent que, même après une sonolyse longue durée (48 h), aucun produit de dégradation ionisé ou ionisable n'est présent en quantité significative.

L'intérêt de l'utilisation d'ultrasons pour la réalisation de dépôts en milieu liquide ioniques a été mis en évidence en utilisant le cuivre comme système de référence. Il apparaît que ces derniers, en plus d'améliorer la cinétique, permettent de modifier les revêtements obtenus.

D'autres essais ont été menés dans le but de mettre en évidence l'influence des ultrasons sur le comportement électrochimique de l'uranium en milieu liquides ioniques. Les résultats, bien que révélant certaines difficultés liées notamment à l'instabilité de $[\text{UCl}_6]^{2-}$ aux ultrasons, soulignent une fois de plus leur intérêt. Il apparaît en effet que ces derniers participent à l'activation continue de la surface de l'électrode lors de la réduction de $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$.

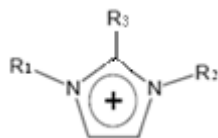
Références

- [1] F. Endres and S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2101-2116.
- [2] W. Simka, D. Puszczuk and G. Nawrat, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 5307–5319.
- [3] T. J. Mason, J. P. Lorimer and D. J. Walton, *Ultrasonics* **1990**, 28, 333-337.

Glossaire des liquides ioniques

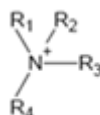
Cations

➤ Imidazolium :



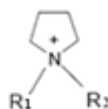
- [Emim]⁺ : 1-Éthyl-3-methylimidazolium,
[Bmim]⁺ : 1-Butyl-3-methylimidazolium,
[Omim]⁺ : 1-Octyl-3-methylimidazolium,
[Bmmim]⁺ : 1-Butyl-2,3-diméthylimidazolium,

➤ Ammonium :



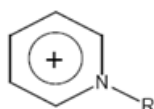
- [N1113]⁺ : N-Triméthyl-N-propylammonium,
[N1114]⁺ : N-Triméthyl-N-butylammonium,
[N1116]⁺ : N-Triméthyl-N-hexylammonium,
[N1118]⁺ : N- Triméthyl-N-octylammonium,
[N2224]⁺ : N-Triéthyl-N-butylammonium,
[N2226]⁺ : N-Triéthyl-N-hexylammonium,
[N4446]⁺ : N-Tributyl-N-hexylammonium,
[N4448]⁺ : N- Tributyl-N-octylammonium,

➤ Pyrrolidinium :



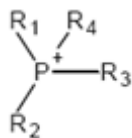
- [Bmpyr]⁺ : 1-Butyl-3-methylpyrrolidinium,

➤ Pyridinium :



- [Bpi]⁺ : Butylpyridinium,

➤ Phosphonium :



$[P_{14,6,6,6}]^+$: N-Trihexyl-N-Tetradécane phosphonium,

Anions

$[X]^-$: Halogénures (avec X = F, Cl, Br et I),

$[PF_6]^-$: Hexafluorophosphate,

$[BF_4]^-$: Tétrafluoroborate,

$[TfO]^-$: Trifluorométhanesulfonates (ou triflate),

$[Tf_2N]^-$: Bis(trifluorométhanesulfonyles)imides (ou triflite),

$[NO_3]^-$: Nitrate,

$[HSO_4]^-$: Hydrogène sulfate,

$[CH_3SO_4]^-$: Méthyle sulfate,

$[CH_3COO]^-$: Acétate,

$[TFA]^-$: Trifluoroacétate,

$[Tf_3C]^-$: Tris(trifluorométhanesulfonyle)méthides,

$[ClO_4]^-$: ,

$[N_3]^-$: Azoture,

Glossaire des réactifs

DME : 1,2-diméthoxyéthane,

DMSO : Diméthylsulfoxyde,

EC : Éthylène carbonate,

LiPF₆ : Hexafluorophosphate de lithium,

Glossaire des variables

Lettres latines

a : Paramètre d'ajustement

A : Déplacement de la particule de fluide / m

A_g : Coefficient qui est fonction du transducteur et du milieu

A_{max} : Amplitude maximale du déplacement / m

b : Paramètre d'ajustement

B : Constante de calibrage de la DSC

c : Célérité de l'onde / $m.s^{-1}$

c'_a : Concentration en anions / $mol.m^{-3}$

c'_c : Concentration en cations / $mol.m^{-3}$

c'_i : Concentration en espèce chargée / $mol.m^{-3}$

c_L : Célérité de l'onde longitudinale / $m.s^{-1}$

c_T : Célérité de l'onde transversale / $m.s^{-1}$

C : Concentration / $mol.m^{-3}$

C_g : Coefficient de saturation en gaz ($C_g = 1$: saturation)

C_p : Capacité calorifique à pression constante / $J.K^{-1}$

C_v : Capacité calorifique à volume constant / $J.K^{-1}$

C^0 : Concentration en espèce électroactive au cœur de la solution / $mol.L^{-1}$

d : Densité

D : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive / $m^2.s^{-1}$

D_{app} : Coefficient de diffusion apparent de l'espèce électroactive / $m^2.s^{-1}$

D_{phys} : Coefficient de diffusion réel de l'espèce électroactive / $m^2.s^{-1}$

D_{SE} : Contribution de l'auto-échange d'électrons au coefficient de diffusion / $m^2.s^{-1}$

e : Entrefer / m

e_p : Hauteur des pics de semi-différentiation / $A.s^{-1/2}$

e_t : Énergie totale par unité de volume / $J.m^{-3}$

e_0 : Charge élémentaire / $1,602.10^{19} C$

E : Potentiel de l'électrode / V

E_{eq} : Potentiel de l'électrode à l'équilibre / V

E_A : Énergie d'activation / $J.mol^{-1}$

E_a : Énergie acoustique / J
 E_c : Énergie cinétique / J
 E_{pot} : Énergie potentielle / J
 E_{p_a}, E_{p_c} : Potentiel aux pics anodique et du pic cathodique / V/Pt
 $E_{p_{1/2}}$: Potentiel de demi-pic V/Pt
 E_t : Énergie transmise au fluide / J
 E_y : Module d'Young / Pa
 f : Fréquence / Hz
 f_{res} : Fréquence de résonance de la bulle / Hz
 F : Constante de Faraday / 96500 C.mol⁻¹
 F_{rad} : Force de radiation / N
 F_z : Force / N
 g : Accélération de la pesanteur / 9,81 m.s⁻²
 $G(r)$: Facteur géométrique dépendant du rayon du transducteur
 $G(Fe^{3+})$: Rendement d'énergie / mol.J⁻¹
 h : Profondeur au point considéré / m
 H_g : Flux de Chaleur / W
 H_r : Vitesse de chauffe / °C.s⁻¹
 I_a : Intensité acoustique / W.m⁻²
 I_{p_a}, I_{p_c} : Intensité aux pics anodique et cathodique / A
 I_t : Intensité transmise / W.cm⁻²
 I_0 : Intensité acoustique à proximité du transducteur / W.m⁻²
 J : Densité de courant / A.m⁻²
 J_{lim} : Densité de courant limite / A.m⁻²
 J_p : Densité de courant aux pics / A.m⁻²
 J_0 : Densité de courant d'échange / A.m⁻²
 k : Nombre d'onde / m⁻¹
 \vec{k} : Vecteur d'onde / m⁻¹
 k_B : Constante de Boltzmann / 1,38.10⁻²³ J.K⁻¹
 k_d : Coefficient de transfert de matière / m.s⁻¹
 K_{cell} : Constante propre au capillaire d'Ostwald
 K : Conductivité thermique / W.m⁻¹.K⁻¹
 K_{ex} : Constante de vitesse pour l'échange d'électrons / mol.m⁻³.s⁻¹.

l : Rayon du cylindre / m
 l_0 : Longueur de la zone de Fresnel / m
 L : Hauteur du cylindre / m
 m : Masse / kg
 m^* : Valeur limite du courant convolué / A.s^{1/2}
 M : Masse molaire / g.mol⁻¹
 n : Nombre d'électrons échangés
 N : Nombre d'espèces chargées
 N_A : Nombre d'Avogadro / 6,022.10²³ mol⁻¹
 P : Pression instantanée / Pa
 P_a : Pression acoustique / Pa
 P_B : Seuil de Blake / Pa
 P_D : Seuil de diffusion rectifiée / Pa
 P_e : Puissance électrique délivrée par le générateur / W
 $P_{g,i}, P'_{g,i}$: Pression du gaz à l'intérieur d'une bulle / Pa
 P_h : Pression hydrostatique / Pa
 P_i : Pression acoustique de l'onde incidente / Pa
 P_{int} : Pression interne / Pa
 P_{max} : Amplitude de la pression acoustique / Pa
 P_r : Pression acoustique de l'onde réfléchie / Pa
 P_{rad} : Pression de radiation / Pa
 $P_{rad, lang}$: Pression de radiation de Langevin / Pa
 $P_{rad, ray}$: Pression de radiation de Rayleigh / Pa
 P_t : Pression acoustique de l'onde transmise / Pa
 P_{tot} : Pression totale en un point donné de l'espace / Pa
 P_t : Puissance transmise au volume réactionnel / W
 $P_{v,i}, P'_{v,i}$: Pression de vapeur à l'intérieur d'une bulle / Pa
 P_σ : Pression de la tension de surface / Pa
 Q : Charge échangée / C
 r : Rayon de la bulle / m
 r_a, r_c, r_i : Rayon de l'ion / m
 r_{eq} : Rayon équivalent pour une colonne / m
 r_p : Rayon externe de l'électrode / m

r_s : Rayon de Stokes de la particule supposée sphérique / m

r_x : Position par rapport à l'axe du transducteur / m

R : Constante des gaz parfait / $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

R_c : Rayon critique de la bulle / m

R_D : Rayon de seuil dynamique / m

Re : Nombre adimensionnel de Reynolds

R_I : Rayon d'inertie / m

R_{\max} : Rayon maximum de la bulle / m

R_r : Rayon du réacteur cylindrique / m

R_t : Rayon du transducteur circulaire / m

R_T : Seuil de cavitation transitoire / m

$R_{\text{transition}}$: Rayon de transition / (m)

R_0 : Rayon initial de la bulle / m

R^* : Rayon de résonance de la bulle / m

R : Coefficient de réflexion

S : Surface active de l'électrode / m^2

Sh : Nombre adimensionnel de Sherwood

t : Temps / s

T : Température / K

T_g : Température de transition vitreuse / K

T_0 : Température de référence / K

T_0^* : Température du gaz au repos / K

T : Coefficient de transmission

T_x : Période spatiale de l'onde / m

T_ω : Période temporelle de l'onde / s

T_0 : Température du gaz au repos / K

u : Vitesse unitaire / m.s^{-1}

u_a : Mobilité des anions / $\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$

u_c : Mobilité des cations / $\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$

u_i : Mobilité des espèces chargées / $\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$

\rightarrow

U_x : Vecteur unitaire de déplacement / m

U : Vitesse unitaire / m.s^{-1}

U_e : Vitesse équivalente du flux / m.s^{-1}
 v : Vitesse de la particule de fluide / m.s^{-1}
 v_{balayage} : Vitesse de balayage de potentiel / V.s^{-1}
 v_i : Vitesse des particules induite par l'onde incidente / m.s^{-1}
 v_r : Vitesse des particules lors du déplacement induit par l'onde réfléchie / m.s^{-1}
 v_t : Vitesse des particules lors du déplacement induit par l'onde transmise / m.s^{-1}
 \vec{v}_1 : Vecteur vitesse des particules / m.s^{-1}
 V : Volume / m^3
 W_a : Puissance acoustique / W
 x : Coordonnée selon l'axe des x
 y : Degré de dissociation
 y_h : épaisseur de la couche hydrodynamique / m
 z : Nombre de charge de l'ion
 z_M : Distance du point M / m
 Z : Impédance acoustique du milieu / $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ou rayl
 M : Masse molaire / kg.mol^{-1}

Lettres grecques

α : Coefficient de transfert électronique
 α_{att} : Coefficient d'atténuation de l'onde / m^{-1}
 α_{bulles} : Coefficient d'atténuation de l'onde dû à la présence de bulles / m^{-1}
 α_{vis} : Coefficient d'atténuation de l'onde dû à la viscosité / m^{-1}
 α_{rel} : Coefficient d'atténuation de l'onde dû à la relaxation moléculaire / m^{-1}
 α_{th} : Coefficient d'atténuation de l'onde dû à l'absorption thermique / m^{-1}
 δ : Fraction de volume d'une population de n bulles
 ΔE_p : Écart entre les potentiels des pics anodiques et cathodiques / V
 ΔJ_{lim} : Hauteur des perturbations du signal électrique / A.m^{-2}
 ΔP : Surpression / bar
 Δt : Temps de chute du liquide dans le capillaire / s
 ω : Pulsation de l'onde / rad.s^{-1}
 ω_r : Vitesse de rotation de l'électrode / tr.min^{-1}

Ω : Section d'un cylindre / m^2
 ξ_a, ξ_c, ξ_i : Facteurs correctifs de micro-viscosité
 ξ : Facteurs correctifs de micro-viscosité
 λ : Longueur d'onde / m
 λ_a : Longueur du cylindre de section Ω / m
 λ_l : Première constante de Lamé / Pa
 μ_l : Seconde constante de Lamé / Pa
 η : Surtension / V
 η_d : Viscosité dynamique / Pa.s
 η_v : Second degré de viscosité / Pa.s
 η_∞ : Viscosité à température infinie / Pa.s
 ν : Viscosité cinématique / $m^2.s^{-1}$
 σ : Conductivité électrique / $S.m^{-1}$
 σ_s : Tension de surface / $N.m^{-1}$
 σ_∞ : Conductivité électrique à une température infinie / $S.m^{-1}$
 ρ : Masse volumique / $kg.m^{-3}$
 ρ_0 : Masse volumique au repos / $kg.m^{-3}$
 ρ_p : Coefficient de Poisson
 χ : Coefficient de compressibilité / Pa^{-1}
 γ : Rapport entre les capacités calorifiques
 $\dot{\gamma}$: Vitesse de cisaillement / $rad.s^{-1}$
 θ : Angle de divergence du faisceau / rad
 θ_i : Angle de l'onde incidente par rapport à l'interface / rad
 θ_r : Angle de l'onde réfléchie par rapport à l'interface / rad
 θ_t : Angle de l'onde transmise par rapport à l'interface / rad
 ϑ : Distance intermoléculaire au moment de l'échange d'électrons / m
 τ : Temps de relaxation / s
 τ_{cis} : Contrainte de cisaillement / Pa
 τ_i : Durée d'implosion de la bulle / s
 τ_p : Temps caractéristique de la pression / s
 τ_η : Temps caractéristique de la viscosité / s

τ_σ : Temps caractéristique de la tension de surface / s

Symboles

$\frac{\partial}{\partial}$: Dérivée partielle

$\frac{d}{d}$: Dérivée totale

$f(\sigma_p)$: Fonction du coefficient de poisson

$\overrightarrow{\text{grad}}$: Gradient

\vec{k} : Vecteur d'onde

\vec{u}_1, \vec{u}_x : Vecteur unitaire

\vec{u}_1 : Vecteur vitesse

\vec{v}_0 : Vecteur vitesse initiale

Sommaire

Introduction générale	1
<hr/>	
Partie A : Étude bibliographique	5
<hr/>	
Introduction	6
Chapitre 1 : Les liquides ioniques à température ambiante	7
I / Généralités sur les liquides ioniques à température ambiante (RTIL's)	8
1) Définition	8
2) Historique	9
II / Principales propriétés physico-chimiques	11
1) Hygroscopicité	12
2) Densité	14
3) Viscosité	16
4) Conductivité électrique	19
5) Plage d'électro-inactivité du solvant	24
III / Application des liquides ioniques en électrochimie	27
1) Comportement électrochimique de systèmes redox témoins	27
2) Quelques exemples d'applications des liquides ioniques en électrochimie	31
a) Stockage d'énergie	31
b) Application à l'électropolymérisation	31
3) Application à la réduction électrochimique des métaux, des alliages et des semi-conducteurs	32
a) Élaboration de revêtements métalliques	32
b) Élaboration de revêtements semi-conducteurs	35
c) Utilisation des liquides ioniques dans le domaine du nucléaire	36
IV / Conclusion	38

Chapitre 2 : Les ultrasons de puissance	40
I / Généralités sur les ondes ultrasonores	41
1) Définition	41
a) Les ultrasons de haute fréquence	42
b) Les ultrasons de basse fréquence	43
2) Propagation d'une onde ultrasonore dans un fluide	43
3) La cavitation acoustique	47
a) Les différents types de cavitation	48
(i) Les bulles de cavitation « transitoires »	48
(ii) Les bulles de cavitation stables	49
b) Notion de seuil de cavitation	51
(i) Fréquence de l'onde	51
(ii) Intensité acoustique	51
(iii) Nature du liquide	52
(iv) Température	53
(v) Présence d'impuretés et de gaz dissous	53
(vi) Pression extérieure	53
III / Les effets des ultrasons	54
1) Les effets mécaniques et physiques	54
a) La pression de radiation	54
b) Les courants acoustiques	55
c) Les microjets et les ondes de choc	58
d) Les effets thermiques	59
e) La sonoluminescence	59
2) Les effets chimiques	61
a) Cas d'une solution aqueuse	61
b) Cas de composés organiques	62
c) Cas des liquides ioniques	63
d) Cas des polymères	64

3) La sonoélectrochimie	65
a) Action des ultrasons sur les systèmes électrochimiques	65
b) Électropolymérisation sous ultrasons	69
c) Élaboration de nanoparticules par voie sonoélectrochimique	70
d) Action des ultrasons sur la réduction électrochimique des métaux	70
Conclusion	72
Références	73

Partie B : Conception du sonoréacteur et caractérisation des électrolytes

84

Introduction	85
Chapitre 1 : Caractérisation des électrolytes	87
I / Présentation des électrolytes	88
1) Les solvants	88
2) Préparation des électrolytes	89
II / Étude du comportement électrochimique du ferrocène en milieu liquides ioniques	90
1) Principe	90
2) Mode opératoire	92
3) Résultats et interprétation	93
4) Conclusion	97
II / Caractérisation physico-chimique des électrolytes	97
1) Principe	97
a) Détermination de la teneur en eau	97
b) Détermination de la capacité calorifique	98
c) Détermination de la densité	99
d) Caractérisation du comportement rhéologique des électrolytes	99
e) Détermination de la viscosité des électrolytes	100
f) Détermination de la fenêtre électrochimique	101

g) Détermination du coefficient de diffusion du ferrocène	102
2) Résultats et interprétation	103
a) Caractérisation du comportement rhéologique des électrolytes	103
b) Détermination de la viscosité des électrolytes	104
c) Détermination de la fenêtre électrochimique	107
d) Détermination du coefficient de diffusion du ferrocène	108
3) Conclusion	115
Chapitre 2 : Conception et caractérisation du micro-sonoréacteur	117
I / Description du dispositif expérimental	118
1) Conception du micro-sonoréacteur	118
a) Première génération	119
b) Seconde génération	121
2) Dispositif ultrasonore	122
II / Caractérisation du sonoréacteur	123
1) Calorimétrie	123
a) Principe	123
b) Mode opératoire	125
c) Choix du dispositif expérimental	126
d) Résultats et interprétation	130
e) Conclusion	139
2) Dosimétrie de Fricke	140
a) Principe	140
b) Mode opératoire	142
c) Résultats et interprétations	143
d) Conclusion	147
3) Mesures électrochimiques de transfert de matière à l'électrode	148
a) Principe	148
b) Mode opératoire	150
c) Résultats et interprétations	151
d) Conclusion	159
III / Conclusion	160

Conclusion	162
Références	163

Partie C : Sonoélectrochimie en milieu RTIL's **165**

Introduction	166
---------------------------	------------

Chapitre 1 : Comportement électrochimique du couple Fe^{III}/Fe^{II} en présence d'ultrasons	168
--	------------

I / Caractérisation du transfert de matière à l'électrode	169
--	------------

1) Principe	169
--------------------------	------------

2) Mode opératoire	172
---------------------------------	------------

3) Résultats et interprétations	173
--	------------

a) En l'absence d'ultrasons	173
--	------------

b) Sous ultrasons	179
--------------------------------	------------

c) Couplage ultrasons et rotation	187
--	------------

4) Conclusion	191
----------------------------	------------

II / Caractérisation du transfert électronique	192
---	------------

1) Principe	192
--------------------------	------------

2) Mode opératoire	193
---------------------------------	------------

3) Résultats et interprétations	194
--	------------

4) Conclusion	196
----------------------------	------------

Chapitre 2 : Stabilité et déshydratation du [Bmim] [Tf₂N] en présence d'ultrasons	197
---	------------

I / Étude de la déshydratation sous ultrasons	198
--	------------

1) Mode opératoire	199
---------------------------------	------------

2) Résultats et interprétation	199
---	------------

3) Conclusion	204
----------------------------	------------

II / Étude de la stabilité du [Bmim] [Tf₂N] aux ultrasons	205
---	------------

1) Revue bibliographique concernant le comportement des liquides ioniques basés sur les cations N, N-dialkylimidazolium face à des ultrasons de puissance et à un rayonnement ionisant	206
---	------------

a) Cas des ultrasons	206
b) Cas d'une irradiation γ	207
c) Cas d'un rayonnement α	209
d) Cas d'une irradiation β	209
2) Techniques employées	209
a) Caractérisation physico-chimique	209
b) Spectrophotométrie UV-Visible	210
c) Spectrométrie de masse à électrospray (ESI-MS)	210
3) Mode opératoire	210
4) Résultats et interprétation	211
a) Caractérisation physico-chimique	211
b) Spectroscopie UV-Visible	211
c) Spectrométrie de masse électrospray (ESI-MS)	212
5) Conclusion	216
Chapitre 3 : Application à la réduction électrochimique des métaux et des actinides	218
I / Étude de la réduction électrochimique du cuivre	219
1) Élaboration des électrolytes	219
2) Mode opératoire	220
3) Résultats et interprétations	221
a) Étude cinétique du système $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}$ en milieu aqueux	221
b) Étude cinétique du système $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}$ dans le [Bmim] [Tf ₂ N]	225
c) Élaboration et caractérisation des dépôts	231
4) Conclusion	237
II / Caractérisation du comportement électrochimique de l'uranium dans du [Bmim] [Tf₂N]	238
1) Présentation des électrolytes	238
2) Mode opératoire	239
3) Résultats et interprétation	240
a) Étude du comportement électrochimique de $[\text{U}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ dans du [Bmim] [Tf ₂ N]	240

b) Étude du comportement électrochimique de $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ dans le $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	251
4) Conclusion	255
Conclusion	256
Références	259
Conclusion générale	261

Annexes	267
----------------	------------

Annexe 1 : Généralités sur les ultrasons	268
---	------------

I / Production d'une onde ultrasonore	268
--	------------

1) Les générateurs mécaniques	268
-------------------------------	-----

2) Les générateurs magnétostrictifs	269
-------------------------------------	-----

3) Les générateurs piézo-électriques	270
--------------------------------------	-----

II / Propagation d'ondes planes dans un milieu infini	271
--	------------

1) Rappels sur les ondes acoustiques	272
--------------------------------------	-----

2) Équation de propagation de l'onde	272
--------------------------------------	-----

3) Célérité de l'onde	274
-----------------------	-----

4) Énergie, intensité et puissance acoustique	276
---	-----

III / Propagation d'ondes dans un espace clos	278
--	------------

1) Phénomène de réflexion et de réfraction	278
--	-----

2) Établissement des ondes stationnaires	282
--	-----

3) Atténuation de l'onde	285
--------------------------	-----

4) Représentation du champ acoustique	287
---------------------------------------	-----

Annexe 2 : La cavitation acoustique	294
--	------------

I / Les différents seuils de cavitation	294
--	------------

1) Seuil de Blake	294
-------------------	-----

2) Seuil de diffusion rectifiée	298
---------------------------------	-----

3) Seuil de cavitation transitoire	301
------------------------------------	-----

II / Représentation graphique des différents seuils de cavitation	302
--	------------

1) Représentation de Nepperias	302
2) Représentation d'Apfel	303
III / La dynamique de la bulle	304
1) L'équation de Rayleigh-Plesset	304
2) Phénomène de population de bulles	306
Annexe 3 : Principe général de la spectrométrie de masse électrospray	309
Références	311

Introduction générale

C'est en novembre 2003, à l'occasion d'un atelier PARIS portant sur « la Sonochimie et les Liquides Ioniques », que les deux thématiques furent mises en parallèle pour la première fois. Rapidement, l'idée d'utiliser des ultrasons en milieu liquide ionique pour l'accélération des processus électrochimiques est apparue séduisante, et c'est sur cette base qu'a débuté une collaboration entre l'Université de Franche-Comté et le CEA Marcoule. Celle-ci s'est concrétisée depuis 2005 par la réalisation de plusieurs projets au sein du GNR PARIS qui ont soutenu ce travail.

Le premier liquide ionique a été synthétisé en 1914, avant de retomber dans l'oubli jusqu'aux années 70. L'engouement actuel que suscitent les liquides ioniques va croissant comme en témoigne l'explosion du nombre de publications qui leur sont dédiées. Composés souvent d'un cation organique (comme les dérivés d'imidazole) et d'un anion inorganique (comme le chlore) ou organique (comme le triflate), ces solvants qui en première approximation peuvent être considérés comme entièrement ionisés ont la particularité d'être liquides à température ambiante. Ils possèdent en outre une faible tension de vapeur, propriété très appréciée pour le remplacement éventuel des solvants organiques volatils, de plus en plus réglementés. Ils présentent un potentiel d'applications intéressant en électrochimie grâce à leur très grande stabilité électrochimique et à leur conductivité ionique relativement élevée. De fait, ils constituent une nouvelle classe de solvants dont les propriétés intéressent de plus en plus les industriels pour des applications comme l'électrodéposition, le retraitement ou l'extraction des métaux et métalloïdes. Les possibilités de séparation des lanthanides des actinides mineurs, qui constituent la majorité des déchets radioactifs à vie longue lors du cycle aval électronucléaire, sont des applications souvent discutées au sein du GNR PARIS.

Deux voies sont actuellement explorées dans ce domaine :

- La première voie consiste à utiliser les liquides ioniques comme solvant pour la séparation des actinides par extraction liquide/liquide.
- La seconde voie consiste à utiliser les liquides ioniques comme électrolyte en raison notamment de leur fenêtre électrochimique particulièrement étendue qui permet de

récupérer les actinides, comme par exemple l'uranium, directement sous forme métallique.

De nombreuses études disponibles dans la littérature démontrent l'intérêt de l'utilisation de liquides ioniques comme électrolytes. Cependant, une grande partie de ces travaux souligne cependant des difficultés technologiques accrues liées à l'utilisation de ces solvants. On notera par exemple leurs fortes viscosités qui contribuent au ralentissement des phénomènes de transport en solution, leur difficulté à solubiliser les cations métalliques ou actinides et bien sûr leur coût encore élevé (de l'ordre de 5 à 10 €/g).

L'utilisation d'ultrasons de puissance présente alors dans ce cas de nombreux attraits. En effet, de précédentes études ont démontré l'intérêt de la sonoélectrochimie pour l'amélioration du transfert de matière ainsi que pour l'activation continue de la surface de l'électrode par élimination d'oxydes superficiels. L'application d'ultrasons au cours du processus d'électrodéposition permet, en plus d'améliorer le rendement de la réaction, de modifier les caractéristiques des dépôts obtenus : taille des grains, dureté, adhérence, porosité...

L'étude présentée dans ce manuscrit porte sur l'influence des ultrasons de puissance sur les procédés électrochimiques en milieu liquide ionique. Elle s'inscrit dans le cadre du développement d'applications, tant dans le domaine de l'élaboration de revêtements métalliques que dans le domaine de la séparation des actinides.

Dans ce mémoire, le travail réalisé est exposé en trois parties :

La **partie A** présente une étude bibliographique portant sur les liquides ioniques et les ultrasons de puissance. Le **premier chapitre** est consacré aux liquides ioniques et à leur utilisation en électrochimie. Dans ce chapitre seront passées en revue les principales propriétés physico-chimiques de ces solvants en se focalisant sur celles qui influencent directement les mécanismes électrochimiques (hygroscopicité, densité, viscosité, conductivité électrique, fenêtre électrochimique). Dans le **second chapitre**, nous ferons un état de l'art des connaissances concernant les ultrasons. Nous traiterons des différents effets mécaniques, physiques et chimiques induits par les ultrasons et leurs applications potentielles en électrochimie.

Le développement d'applications électrochimiques en présence d'ultrasons nécessite en préalable de disposer d'un outil permettant d'utiliser les ultrasons tout en contrôlant au mieux

leurs effets. Fort de l'expérience du laboratoire dans le domaine de la conception et de la caractérisation de sonoréacteurs, nous avons développé une cellule électrochimique spécifique à l'utilisation de liquides ioniques, qui intègre une source d'ultrasons. Ce point fait l'objet de la **partie B** de ce manuscrit. Comme pour tout nouveau dispositif, nous avons procédé à la caractérisation de l'activité ultrasonore pour valider la conception du sonoréacteur et optimiser les conditions de transmission de l'énergie ultrasonore. Le **chapitre 1** concerne la caractérisation des électrolytes ainsi que du comportement électrochimique d'un couple redox témoin ($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$) en l'absence d'ultrasons. Au total, quatre liquides ioniques ([Bmim] [Tf₂N], [Omim] [Tf₂N], [N1113] [Tf₂N] et [Bmpyr] [Tf₂N]) ainsi que trois types de mélanges synthétiques de viscosité contrôlée (« eau / PEG », « acétonitrile / PEG » et « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] ») ont été étudiés. Le **chapitre 2** traite de la conception et de la caractérisation du sonoréacteur par diverses méthodes. Des essais ont été menés en parallèle sur les sites de Besançon et Marcoule avec pour objectif de comprendre et de maîtriser les différents paramètres influençant la nature et l'intensité de l'interaction de l'onde avec le milieu de propagation. Ces mesures permettent aussi de garantir la portabilité du dispositif d'un site à l'autre.

Au cours de leur propagation, les ultrasons induisent un certains nombres d'effets mécaniques, physiques et chimiques dans le milieu. C'est l'objet de la **partie C**. Dans le **chapitre 1** nous avons quantifié l'influence des ultrasons sur les cinétiques de transfert de matière et de transfert électronique, du système redox de référence ($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$) en milieu liquide ionique. L'étude cinétique du système $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ a été étendue à des mélanges synthétiques (de viscosité variable) dans le but d'apporter des éléments de compréhension aux résultats obtenus dans les solvants ioniques. Le **chapitre 2** est consacré à l'étude de l'action des ultrasons sur les électrolytes eux mêmes, en l'absence d'espèce électroactive. Il s'agit, dans un premier paragraphe, d'étudier le phénomène de déshydratation sous ultrasons, qui est la conséquence de la cavitation acoustique dans le milieu ainsi que la stabilité des liquides ioniques. Ce point est important puisqu'il conditionne les possibilités d'application.

Finalement, dans le **chapitre 3**, nous présenterons les premières applications de nos travaux. La première partie de ce chapitre est relative à l'élaboration sous ultrasons de dépôts de cuivre à partir du sel $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ en solution dans le [Bmim] [Tf₂N]. Ce travail permet de comparer les effets des ultrasons sur la cinétique de dépôt et les caractéristiques structurales des dépôts obtenus. Dans un second paragraphe, nous présentons une série d'essais préliminaires portant sur l'influence des ultrasons sur le comportement électrochimique de

l'uranium dans les liquides ioniques. Ces essais réalisés au mois de mai 2009 au sein du groupe « Radiochimie » de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay entrent dans le cadre d'une collaboration *via* le GNR PARIS. Les cinétiques de transfert de matière des réactions d'oxydation de U^{IV} en U^V et de réduction de U^{IV} en U^{III} en présence d'ultrasons ont plus particulièrement été étudiées.

Partie A :
Étude bibliographique

Introduction

Cette première partie est une revue bibliographique permettant de faire un état des lieux des connaissances disponibles et exploitables pour notre étude concernant les liquides ioniques ainsi que les ultrasons de basse fréquence. Elle se compose de deux chapitres.

Le premier chapitre sera consacré aux liquides ioniques à température ambiante. Après avoir évoqué quelques généralités sur ces solvants, nous présenterons et commenterons leurs principales propriétés physico-chimiques. Une attention particulière sera portée aux propriétés qui, à notre sens, comptent parmi les importantes pour le développement de nouvelles applications en électrochimie (viscosité, conductivité, fenêtre électrochimiques...). L'évolution de ces propriétés sera discutée au regard de plusieurs paramètres physico-chimiques tels que la température, la pureté, ainsi que la nature des ions constitutifs du liquide ionique. Finalement, nous dresserons un bilan des différentes applications des liquides ioniques dans le domaine de l'électrochimie. Nous nous attarderons plus particulièrement à la réduction électrochimique des métaux, des alliages et des semi-conducteurs.

Le second chapitre sera consacré aux ultrasons et à leur utilisation dans le domaine de la chimie. Après une description de leurs divers modes de production, nous présenterons leur mode d'action. Le phénomène de cavitation acoustique, qui est à l'origine des effets sonochimiques, sera plus particulièrement décrit. Les effets mécaniques et physiques induits par la propagation de l'onde ultrasonore, comme par exemple la pression de radiation, les courants acoustiques ou les microjets, seront également discutés. Finalement, nous conclurons sur les applications potentielles des ultrasons dans le domaine de l'électrochimie.

Chapitre 1 :
Les liquides ioniques
à température ambiante

Chapitre 1 :

Les liquides ioniques à température ambiante

I / Généralités sur les liquides ioniques à température ambiante (RTIL's) :

1) Définition :

Les liquides ioniques à température ambiante, généralement appelés RTIL's (Room Temperature Ionic Liquids), sont des sels fondus constitués d'un cation organique (comme par exemple des sels d'imidazolium, d'ammonium, de pyrrolidinium, de piperidinium, de pyridinium, de phosphonium...) complexé avec des anions inorganiques ou organiques plus ou moins volumineux tels que les halogénures (X^-), les hexafluorophosphates (PF_6^-), les tétrafluoroborates ($[BF_4]^-$), les trifluorométhanesulfonates ($[TfO]^-$), les bis(trifluorométhanesulfonyl)imides ($[Tf_2N]^-$)^[1,2]...

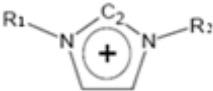
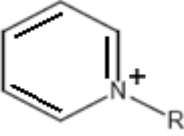
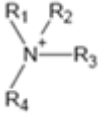
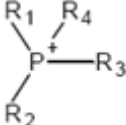
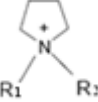
Cations		Anions
		NO_3^-
N, N-dialkylimidazolium	N-alkylpyridinium	HSO_4^-
		BF_4^-
Tétraalkylammonium	Tétraalkylphosphonium	PF_6^-
		$CF_3SO_3^-$ (noté $[TfO]^-$)
N, N-dialkylpyrrolidinium		$(CF_3SO_2)_2N^-$ (noté $[Tf_2N]^-$)

Tableau A.1.1 : Anions et cations constitutifs de quelques grandes familles de liquides ioniques.

Contrairement aux sels fondus conventionnels, les liquides ioniques présentent la particularité d'être liquides pour des températures comprises entre - 100 et + 100 °C [3]. Mais la différence de température de fusion n'est pas le seul moyen de les distinguer et certaines des propriétés physico-chimiques spécifiques aux liquides ioniques impliquent de les regrouper dans une quatrième classe de solvants, différente de celle des sels fondus classiques [2].

Les liquides ioniques les plus anciens sont les chloroaluminates. Ces derniers, qui présentent l'intérêt d'être liquides à température ambiante, sont cependant instables à l'eau et ont tendance à s'hydrolyser pour former des gaz corrosifs (HCl) [2, 4]. D'autres familles de liquides ioniques plus intéressantes ont été développées par la suite. Les plus connues et les plus fréquemment étudiées sont les N, N-dialkylimidazolium, les N-alkylpyridinium, les tétraalkylammonium, les tétraalkylphosphonium et les N, N-dialkylpyrrolidinium (**Tableau A.1.1**). Cependant, de nombreuses autres familles ont été récemment synthétisées [5]. Actuellement, il existe près de 300 liquides ioniques différents disponibles dans le commerce.

2) Historique :

Contrairement à ce que l'on peut penser, les liquides ioniques ne sont pas nouveaux ; le premier liquide ionique à température ambiante a été présenté par Walden *et al.* en 1914 [6]. Ces derniers ont décrit la synthèse de l'éthylammonium nitrate ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3] [\text{NO}_3]$) qui présente la particularité d'avoir un point de fusion proche de 12 °C. Ce n'est cependant qu'à partir des années 60 que de réels efforts de recherche ont été consacrés à la synthèse de liquides ioniques à température ambiante. C'est en effet à cette époque que l'US Air Force lança un projet de recherche visant à améliorer les caractéristiques des batteries thermiques basées sur des électrolytes constitués de chlorures fondus (eutectique KCl - LiCl, température de fusion 355 °C).

Très rapidement, les travaux se sont orientés vers les chloroaluminates (mélange de chlorure d'aluminium AlCl_3 et de chlorures alcalins) qui présentent l'avantage d'être dotés d'une faible température de fusion (107 °C pour AlCl_3 - NaCl). Ces derniers se montrent également intéressants pour leur acidité de Lewis (due à la présence en solution d'ions Cl^- et AlCl_4^- ...). D'autres mélanges de chloroaluminates ont été étudiés, basés cette fois sur AlCl_3 et un halogénure de 1-alkylpyridinium [7]. Cependant, le cation pyridinium limite leur champ d'application car sa réduction est trop facile. C'est à la fin des années 70 que se met en

place un projet de recherche visant à synthétiser de nouveaux liquides ioniques constitués de cations plus difficiles à réduire. En 1982, Wilkes proposa d'utiliser un sel fondu, composé d'un mélange de chlorure d'aluminium ($[AlCl_4]^-$) et de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ($[Emim]^+$), comme électrolyte dans des batteries ^[8]. De nombreuses études montrèrent l'intérêt de ces sels fondus comme solvant et catalyseur. Cependant, les liquides ioniques basés sur les anions chloroaluminates, qu'ils soient composés de cations pyridinium ou imidazolium, restent très sensibles à l'eau et ont tendance à s'hydrolyser. Cette première génération de liquides ioniques est donc très difficile à synthétiser et à manipuler. Pour ces raisons, nous ne la considérerons pas davantage.

Les efforts de recherche se sont très rapidement orientés vers une seconde génération de liquides ioniques plus stables (c'est-à-dire, résistant mieux à l'hydrolyse), facile à préparer et qui ne nécessite pas de travailler en boîte à gants. En 1992, Wilkes a relaté la synthèse de différents liquides ioniques basés sur la combinaison du cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium $[Emim]^+$ avec des anions tétrafluoroborates ($[BF_4]^-$), hexafluorophosphates ($[PF_6]^-$), nitrates ($[NO_3]^-$), hydrogène sulfates ($[HSO_4]^-$) et acétates ($[CH_3COO]^-$) qui sont les premiers liquides ioniques stables à l'air et à l'eau ^[9, 10]. D'autres liquides ioniques basés sur des anions présentant un caractère plus hydrophobe, comme par exemple les anions trifluorométhanesulfonates (notés $[TfO]^-$), bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ($[Tf_2N]^-$) et tris(trifluorométhanesulfonyl)méthides ($[Tf_3C]^-$), ont ensuite été développés.

Par la suite, de nombreux autres liquides ioniques qualifiés de seconde génération ont été synthétisés en faisant varier la nature et la forme du cation mais aussi la nature des groupements qui lui sont greffés ainsi que la nature de l'anion. Il existe actuellement une très grande variété de liquides ioniques, basés sur la combinaison de différents cations (pyrrolidinium, sulfonium, picolinium, triazolium, oxalium, pyrazolium, guanidinium, isoquinolinium...) et de différents anions (sulfonates, acétates, carboxylates, nitrates, thiocyanates, dicyanamides...) ^[11]. On considère que le nombre théorique de liquides ioniques synthétisables est de l'ordre de 10^{18} !

Le simple fait de faire varier la forme et la nature du substituant sur le cation, ou la nature du contre-ion permet de modifier considérablement les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau...) ^[2]. Aujourd'hui, il est pratiquement possible de synthétiser un liquide ionique spécifique à chaque nouvelle application en lui greffant un groupe fonctionnel adapté. De ce fait, le liquide

ionique ne se contente pas de jouer le rôle de solvant, mais participe activement à la réaction en tant que réactif ou catalyseur. C'est pourquoi les liquides ioniques sont actuellement présents dans tous les domaines de la chimie que ce soit en synthèse, en catalyse organique ou organométallique ^[12, 13], en chimie analytique ^[14], en électrochimie ^[15, 16] mais aussi dans le domaine de la séparation par extraction liquide-liquide ^[17, 18].

II / Principales propriétés physico-chimiques :

Les liquides ioniques sont connus pour être dotés de propriétés physico-chimiques intéressantes et peu communes. Parmi les plus remarquables, on peut citer une très faible tension de vapeur ainsi qu'une bonne stabilité thermique (entre 200 et 400 °C), qui font des liquides ioniques de bons solvants, en particulier pour la synthèse organique. Ils permettent notamment la récupération plus aisée des produits finaux volatils par distillation sous vide, sans dégradation ni perte de solvant par évaporation ^[19, 20]. Leur bonne conductivité électrique ainsi que leur fenêtre électrochimique particulièrement étendue ouvrent également de nombreuses perspectives en électrochimie en rendant possible des réactions électrochimiques qui, jusqu'alors étaient limitées par le mur du solvant ^[21, 22]. À titre d'exemple, les liquides ioniques sont en cours d'investigation pour des applications dans le domaine de la réduction électrochimique des métaux, des alliages et des semi-conducteurs mais aussi pour l'électro-raffinement des actinides ^[10, 23].

Il est possible d'agir sur la configuration des liquides ioniques pour les adapter à des besoins particuliers. Le simple fait de changer la nature ou la forme de l'anion et/ou du cation conduit à d'importantes modifications de leurs propriétés physico-chimiques ^[2]. À l'inverse, la présence non-désirée d'impuretés en traces, telles que des halogénures ou de l'eau, les altère considérablement ^[2].

Dans ce premier paragraphe, nous présenterons et commenterons quelques unes des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques de seconde génération en nous attachant plus particulièrement sur celles qui influencent directement les applications électrochimiques qui nous préoccupent. Nous tenterons dans la mesure du possible de dégager des tendances de variations en fonction de plusieurs paramètres (température, pureté...).

1) Hygroscopicité :

Contrairement aux liquides ioniques de première génération, basés sur les anions chloroaluminates, les liquides ioniques de seconde génération présentent l'intérêt d'être stable à l'eau (c'est-à-dire qu'ils résistent mieux à l'hydrolyse). Toutefois, il a été démontré que la présence de traces d'eau peut engendrer d'importantes modifications de leur structure [24, 25] ainsi qu'une altération de l'ensemble des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques [25-30]. Cependant, le rôle de l'eau n'a été pris en compte que très récemment et la teneur en eau résiduelle n'était pas systématiquement contrôlée lors de la détermination des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. Inévitablement, cela conduit à une grande disparité des valeurs répertoriées dans la littérature qui justifie souvent une vérification expérimentale dans les conditions de l'étude. On notera toutefois les tendances suivantes en présence d'eau :

- Une forte diminution de la viscosité [25-30] : à titre d'exemple, la viscosité à 20 °C du [Bpi] [BF₄] chute fortement de 115,56 à 47,41 puis 15,37 mPa.s pour des teneurs en eau, exprimées en fractions molaires allant de 0,110 ; 0,263 à 0,549 [28].
- Une forte augmentation de la conductivité [27] : la conductivité à 25 °C du [Bmim] [BF₄] varie de 2,48 à 10,30 puis 21,41 mS.cm⁻¹ pour des ajouts d'eau exprimés en fractions molaires allant de 0 ; 0,2639 à 0,5567 [27].
- Une légère diminution de la densité [25, 26, 28] : la densité à 20 °C du [Bpi] [BF₄] est de 1,2127, 1,1871 et 1,1289 pour des teneurs en eau exprimées en fractions molaires allant de 0,110 ; 0,549 à 0,856 [28].
- Une réduction de la fenêtre électrochimique. Il apparaît que l'eau affecte aussi bien la limite anodique que la limite cathodique [31, 32].

L'eau agit ici comme un véritable polluant qu'il est nécessaire de quantifier et de maîtriser au cours des essais. La présence d'eau résiduelle peut être due soit à une mauvaise purification après synthèse, soit à la solubilisation de l'humidité de l'air ambiant en raison du caractère hygroscopique des liquides ioniques. En effet, même si l'on peut distinguer des liquides ioniques hydrophobes d'autres plus hydrophiles, tous sont hygroscopiques. Tran *et al.* [33] ont même démontré par spectroscopie infrarouge que des liquides ioniques hydrophobes, comme par exemple le [Bmim] [PF₆] et le [Bmim] [Tf₂N], absorbent l'humidité de l'air plus rapidement que des liquides ioniques hydrophiles tels que le [Bmim] [BF₄]. Leur teneur finale en eau dissoute reste cependant toujours plus faible dans le cas de liquides ioniques hydrophobes que dans le cas de liquides ioniques hydrophiles. Après un contact de

24 h avec une atmosphère de température et d'humidité contrôlée (25 °C et 40 % d'humidité), le [Bmim] [BF₄] contient 0,32 mol.L⁻¹ d'eau alors que, dans les mêmes conditions, le [Bmim] [PF₆] et le [Bmim] [Tf₂N] n'en contiennent respectivement que 0,083 et 0,097 mol.L⁻¹ [33].

L'eau ainsi absorbée interagit préférentiellement avec l'anion du liquide ionique pour former des liaisons hydrogènes [33-35]. La solubilité de l'eau dans les liquides ioniques semble alors varier dans le même sens que l'intensité des liaisons hydrogènes formées. Cammarata *et al.* [34] ont alors déterminé, par spectroscopie infrarouge, la force de la liaison hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau provenant de l'air et l'anion de différents liquides ioniques basés uniquement sur des cations imidazolium. Dans ce cas particulier, la liaison hydrogène s'établissant entre l'eau et l'anion du liquide ionique s'intensifie selon l'ordre suivant [34] :



Freire *et al.* [36, 37] ont étudié la solubilité de l'eau dans différents liquides ioniques basés sur des cations imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium et piperidinium. L'anion apparaît jouer un rôle primordial dans la solubilisation de l'eau. Selon cette étude, à cation constant, la solubilité de l'eau dans les liquides ioniques varie selon l'ordre :

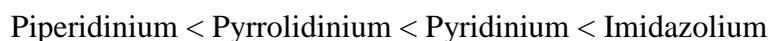


Le classement établi ci-dessus diffère de celui établi par Cammarata *et al.* [34]. Cette différence entre les auteurs peut être expliquée par le mode d'introduction de l'eau dans le liquide ionique (vapeur d'eau de l'atmosphère dans le cadre de l'étude menée par Cammarata *et al.* et contact direct avec l'eau pour l'étude menée par Freire *et al.*) ainsi que par la quantité d'eau introduite dans le système. Il en résulte des modifications plus ou moins importantes de l'organisation structurale du système.

L'influence du cation, bien que moins marquée que celle de l'anion, n'est cependant pas totalement négligeable.

Comme pour l'anion, la solubilité de l'eau dans les liquides ioniques semble varier dans le même sens que l'intensité des liaisons hydrogènes s'établissant entre l'eau et le cation. Dans le cas de liquides ioniques basés sur des cations imidazolium, le simple fait de substituer le proton porté par le carbone C(2) (proton le plus acide) par un groupement méthyle engendre

une diminution de la solubilité de l'eau. Cela est dû à une diminution de la capacité du cation à former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Le même phénomène est décrit par Crosthwaite *et al.* lors de l'étude de mélanges imidazolium / alcool ; la solubilité de l'eau dans les liquides ioniques diminue lorsque la longueur des chaînes alkyles greffées sur le cation augmente ^[38]. Cela est dû à une diminution de l'intensité des liaisons hydrogènes s'établissant avec le cation par un effet d'encombrement stérique. Freire *et al.* ^[36, 37] ont démontré qu'à anion constant, la solubilité de l'eau dans les liquides ioniques augmente selon l'ordre suivant :



2) Densité :

Les liquides ioniques présentent tous des valeurs de densités à 20 °C comprises entre 1 et 1,6 et celle-ci peut-être reliée au nombre total de carbones dans les chaînes alkyles greffées sur le cation comme nous pouvons le mettre en évidence dans le graphique suivant (**figure A.1.1**).

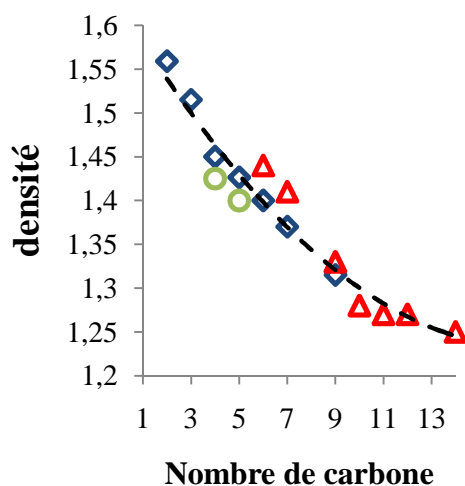


Figure A.1.1 : Graphique réalisé à partir de valeurs moyennes calculées à partir des résultats issus de la bibliographie ^[39-42], à 298 K pour différentes familles de liquides ioniques : les N, N-dialkylimidazolium (\diamond), les tétraalkylammonium (\triangle) et les N, N-dialkylpyrrolidinium (\circ) couplés avec l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]$.

À anion constant, toute augmentation de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation induit alors une diminution de la valeur de la densité du liquide ionique ^[43] (**figure A.1.1**). À titre d'exemple, la densité des liquides ioniques basés sur la combinaison de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ et d'un cation 1-alkyl-3-méthylimidazolium décroît progressivement lorsque l'on passe du $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($d = 1,52$) au $[\text{Omim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($d = 1,31$). Cette observation est également valable pour d'autres familles de liquides ioniques ^[39, 40]. Pour les tétraalkylammonium, la densité diminue graduellement lorsque l'on passe du $[\text{N1113}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($d = 1,44$) au $[\text{N1118}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($d = 1,27$) ^[40].

De même, pour un cation donné, tout changement d'anion engendre une modification radicale de la valeur de densité (**figure A.1.2**). En effectuant une synthèse des valeurs répertoriées dans la littérature ^[39, 40, 44], on peut voir que dans le cas de liquides ioniques basés sur le cation 1-butyl-3-méthylimidazolium, la densité semble décroître selon l'ordre suivant :

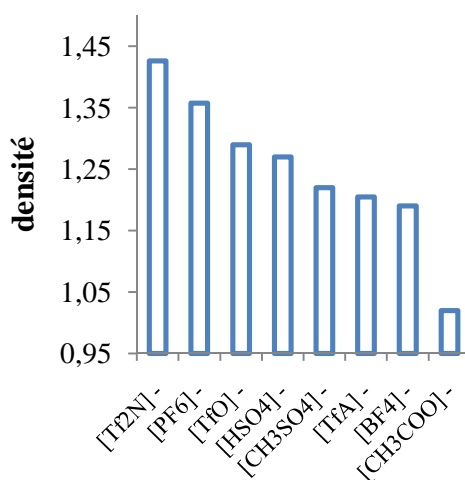


Figure A.1.2 : Densité à 298 K de différents liquides ioniques basés sur la combinaison du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium avec différents anions. Représentation graphique réalisée à partir des fiches produit de la société Solvionic ^[40].

Pereiro *et al.* ont mené des essais dans le but de mieux cerner l'influence de la température. Ces essais, réalisés avec différents liquides ioniques constitués de cations N, N-dialkylimidazolium associés à des anions $[\text{PF}_6]^-$ et $[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$, ont été menés sur une gamme de température allant de 20 à 70 °C. Il apparaît que la densité des liquides ioniques étudiés décroît quasi-linéairement avec l'augmentation de la température ^[43, 45, 46] (**figure A.1.3**).

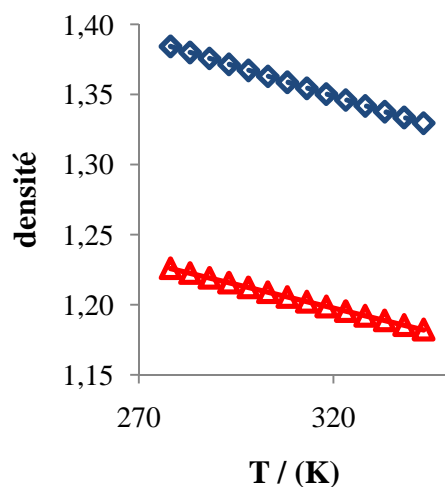


Figure A.1.3 : Évolution de la densité en fonction de la température pour du [Bmim] [PF₆] (◇) et du [Bmim] [CH₃SO₄] (△). Graphique réalisé à partir de données issues de la littérature^[43, 45, 46].

3) Viscosité :

Véritable trait de caractère, les viscosités des liquides ioniques sont au moins cent fois plus élevées que celle de l'eau ($\eta_d = 1$ mPa.s à 25 °C) ou de solvants organiques conventionnels tels que l'acétonitrile ($\eta_d = 0,37$ mPa.s à 25 °C)^[47]. Parmi les liquides ioniques les moins visqueux, on retrouve le [Emim] [Tf₂N] ($\eta_d = 34$ mPa.s à 25 °C)^[40]. L'un des plus visqueux est le [N4448] [TfO] ($\eta_d = 2030$ mPa.s à 25 °C)^[42].

La viscosité est un paramètre très important pour nos applications en électrochimie puisque des viscosités élevées s'opposent au phénomène de transfert de matière et ralentissent considérablement la cinétique globale des réactions limitées par la diffusion. En effet, le coefficient de diffusion d'une espèce électroactive est généralement lié à l'inverse de la viscosité dynamique du solvant par la loi de Stokes-Einstein (équation A.1.1) :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r_s \eta_d} \quad (\text{A.1.1})$$

Comme pratiquement toutes les autres propriétés physico-chimiques préalablement citées, la viscosité est extrêmement sensible à la présence de divers polluants tels que des traces d'eau ou d'halogénures ^[26]. Encore une fois, cela conduit à de fortes variations des valeurs mesurées pour un même liquide ionique selon les auteurs et le niveau de pureté des liquides ioniques utilisés (**Tableau A.1.2**). La grande disparité des résultats publiés ainsi que le manque d'informations précises concernant notamment la pureté des liquides ioniques employés rendent très difficile la comparaison des données de la littérature. Aussi, il apparaît très important de ne comparer quantitativement que les résultats issus d'une seule et même étude.

Liquide ionique	η_d / (mPa.s)	Liquide ionique	η_d / (mPa.s)
[Emim] [Tf ₂ N]	34 (25 °C) ^[40] 34 (20 °C) ^[39] 28 (25 °C) ^[48] 26 (25 °C) ^[49]	[Bmim] [TfO]	90 (20 °C) ^[39]
[Bmim] [Tf ₂ N]	69 (25 °C) ^[40] 52 (20 °C) ^[39] 45 (25 °C) ^[49]	[N1113] [Tf ₂ N]	72 (20 °C) ^[40]
[Omim] [Tf ₂ N]	87 (20 °C) ^[5] 93 (20 °C) ^[40] 71 (20 °C) ^[50]	[N4448] [Tf ₂ N]	574 (20 °C) ^[42]
[Bmim] [BF ₄]	233 (20 °C) ^[44] 154 (20 °C) ^[26, 40]	[N4448] [TfO]	2030 (20 °C) ^[42]

Tableau A.1.2 : Valeurs de viscosité dynamique de quelques liquides ioniques à température ambiante.

Une comparaison rapide des valeurs publiées montre toutefois qu'à anion constant, la viscosité d'un liquide ionique semble augmenter avec la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation ^[39, 40, 50] (**figure A.1.4**). À titre d'exemple, la viscosité des liquides ioniques basés sur la combinaison d'un cation 1-alkyl-3-méthylimidazolium et d'un anion [Tf₂N]⁻ passe progressivement de 34 à 93 mPa.s lorsque l'on passe du [Emim] [Tf₂N] au [Omim] [Tf₂N]. Cette variation est aussi observée pour d'autres familles de liquides ioniques : par exemple, il apparaît que la viscosité à 20 °C du [N1113] [Tf₂N] est de l'ordre de 72 mPa.s alors qu'elle n'est que de 181 mPa.s pour le [N1118] [Tf₂N]. Cette augmentation de la viscosité avec la longueur de la chaîne alkyle est généralement attribuée à l'intensification des forces de Van-

der-Waals, ce qui conduit à l'augmentation de l'énergie requise pour mettre en mouvement les molécules [21, 39].

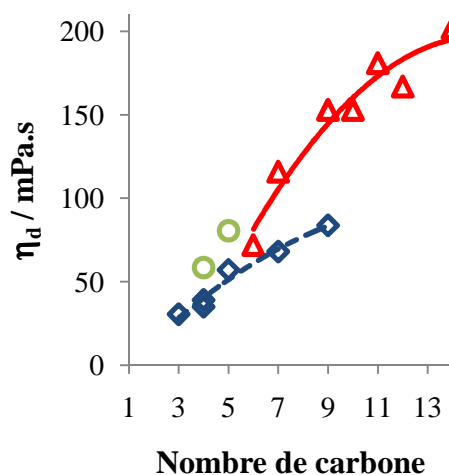


Figure A.1.4 : Évolution de la viscosité dynamique moyenne à 298 K en fonction du nombre total de carbone porté par les chaînes alkyles greffées au cation. Représentation graphique réalisée à partir des données de la littérature pour des liquides ioniques basés sur la combinaison de cations les N, N-dialkylimidazolium (◊), les tétraalkylammonium (▲) et les N, N-dialkylpyrrolidinium et de l'anion [Tf₂N]⁻ (●) [39-42].

Par ailleurs, il apparaît que la capacité de l'anion à former des liaisons hydrogènes avec le cation influence aussi la valeur de viscosité. Dans ce cas, la viscosité des liquides ioniques est gouvernée à la fois par les interactions de type Van-der-Waals et les liaisons hydrogène entre cation et anion. Toutefois, suivant l'anion considéré, l'effet prédominant diffère et une corrélation entre la viscosité et les interactions cation / anion est alors difficile à établir. Les valeurs répertoriées dans la littérature permettent de dégager une tendance car, à cation constant, la viscosité des N, N-dialkylimidazolium diminue selon l'ordre :



Concernant l'influence de la température, la viscosité diminue lorsque la température augmente. Cette observation est en accord avec les prévisions théoriques puisque la variation de la viscosité en fonction de la température suit généralement la loi d'Arrhenius (équation A.1.2). Cependant, il apparaît que cette loi ne s'applique généralement pas aux liquides ioniques. En effet, plusieurs études ont démontré que, pour une gamme de température allant

de 293,15 à 343,15 K, l'influence de la température sur la viscosité dynamique semble plutôt suivre la loi de Vogel-Tammann-Flucher (VTF) (équation A.1.3) ^[28, 51, 52] (figure A.1.5) :

$$\eta_d = \eta_\infty \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (\text{A.1.2})$$

$$\eta_d = a \cdot \exp\left(\frac{b}{T - T_0}\right) \quad (\text{A.1.3})$$

La température de référence « T_0 » est reliée à la température de transition vitreuse « T_g » par la relation A.1.4. La température de transition vitreuse correspondant à la température pour laquelle à lieu une transition entre l'état solide cristallin et un état amorphe.

$$T_0 = T_g - 50 \quad (\text{A.1.4})$$

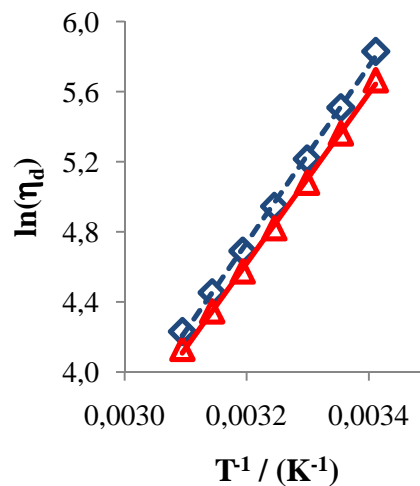


Figure A.1.5 : Évolution du logarithme népérien de la viscosité dynamique en fonction de la température pour du [Bmim] [PF₆] (◇) et du [Bmim] [CH₃SO₄] (△). Graphique réalisé à partir de données issues de la littérature ^[43, 45, 46].

4) Conductivité électrique :

Les liquides ioniques sont connus pour être dotés d'une bonne conductivité électrique (généralement comprise entre 0,1 et 18 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) ^[21, 22, 39, 53]. Celle-ci ne saurait toutefois remplacer l'utilisation d'électrolytes supports car, il apparaît qu'à température ambiante, même la plus haute valeur de conductivité électrique mesurée dans les liquides ioniques est

environ dix fois plus faible que celles mesurées pour des électrolytes aqueux additionnés de sels conducteurs (de l'ordre de plusieurs centaines de $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). De même, la conductivité des liquides ioniques est beaucoup plus faible que dans les sels fondus à hautes température (figure A.1.6) ^[54].

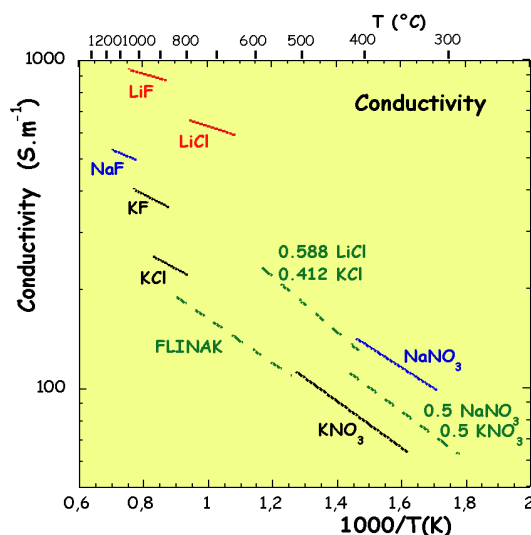


Figure A.1.6 : Évolution de la conductivité électrique de quelques sels fondus à hautes températures en fonction de la température ^[54].

Les électrolytes organiques présentent quant-à-eux des conductivités électriques qui sont comparables à celles mesurées dans les liquides ioniques (de l'ordre de $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). Par exemple, une solution contenant $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) dilué dans un mélange équimolaire d'éthylène carbonate (EC) et de 1,2-diméthoxyéthane (DME), fréquemment utilisée comme électrolyte dans les piles « lithium-ion », présente une conductivité de $16,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[22]. Les paramètres influençant la conductivité des liquides ioniques sont nombreux : viscosité, densité, masse molaire, taille des ions, degré de dissociation ^[20]. Toutefois, il est très important de noter que, pour les liquides ioniques, les valeurs de conductivité électrique présentées sont des valeurs intrinsèques qui ont été déterminées pour des liquides ioniques purs en absence de sels conducteurs. La grande disparité des valeurs publiées dans la littérature ainsi que l'interdépendance des différents paramètres physico-chimiques rendent très difficile l'estimation de la contribution de chaque facteur. Néanmoins, l'observation des données issues de la littérature conduit à dégager certaines tendances.

Par exemple, il apparaît que les liquides ioniques les plus conducteurs sont les N, N-dialkylimidazolium qui présentent des conductivités électriques de quelques dizaines de mS.cm^{-1} [40]. Les liquides ioniques basés sur les cations tétraalkylammonium, pyrrolidinium, piperidinium et pyridinium présentent des conductivités plus faibles (qui sont généralement comprises entre 0,1 et 5 mS.cm^{-1}) [40]. Une comparaison des données issues de la littérature montre qu'à anion constant, la conductivité électrique décroît suivant l'ordre [32] :



Les fortes valeurs de conductivité mesurées pour les liquides ioniques basés sur des cations N, N-dialkylimidazolium sont généralement attribuées à une relativement bonne mobilité du cation en raison de la planéité du cycle imidazolium [53]. Concernant le cation N, N-dialkylpyrrolidinium, la présence de substituant au dessus et dessous du plan du cycle restreint sa mobilité par rapport à un cation imidazolium. La structure tétraédrique du cation tétraalkylammonium réduit quant à elle considérablement sa mobilité. De plus, la délocalisation possible de la charge sur le cycle aromatique du cation N, N-dialkylimidazolium peut engendrer une plus grande dissociation du liquide ionique par rapport aux N, N-dialkylpyrrolidinium et tétraalkylammonium, pour qui la charge reste localisée sur l'atome d'azote [53].

À anion constant et pour une même famille de cation, l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles greffées sur le cation a pour effet de diminuer la conductivité. À titre d'exemple, la conductivité électrique à 20 °C de différents liquides ioniques, basés sur la combinaison de cations tétraalkylammonium et d'un anion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ décroît lorsque l'on passe du [N1116] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ ($\sigma = 4,3 \text{ mS.cm}^{-1}$) [40] au [N2226] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ ($\sigma = 0,67 \text{ mS.cm}^{-1}$) [42, 55] puis au [N4446] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ ($\sigma = 0,16 \text{ mS.cm}^{-1}$) [42].

Il ne semble pas y avoir de corrélation simple entre la nature de l'anion, sa taille et la conductivité électrique. En effet, dans le cas de liquides ioniques basés sur le cation $[\text{Emim}]^+$, la conductivité électrique semble décroître selon l'ordre :



L'ordre ci-dessus ne peut être expliqué uniquement par un effet de la taille de l'anion (**tableau A.1.3**) car on trouve des contres exemples comme dans le cas du $[\text{Emim}] [\text{Tf}_2\text{N}]$,

constitué d'un anion très volumineux ($r_a = 3,62 \text{ \AA}$), qui présente une conductivité plus élevée que le [Emim] [TfO] ($r_a = 2,97 \text{ \AA}$) et le [Emim] [PF₆] ($r_a = 2,78 \text{ \AA}$).

Cation	Anion	Rayon de l'anion / (Å)	σ / (mS.cm ⁻¹)
[Emim ⁺]	[BF ₄ ⁻]	2,50	13,9 ^[56]
	[PF ₆ ⁻]	2,78	5,2 ^[57]
	[TFO ⁻]	2,97	8,6 ^[39]
	[Tf ₂ N ⁻]	3,62	8,8 ^[39]

Tableau A.1.3 : Rayon ionique de quelques anions et conductivité des liquides ioniques associés au cation [Emim]⁺.

L'ordre établi précédemment ne semble pas pouvoir être généralisé à tous les liquides ioniques, même pour ceux qui sont basés sur une même famille de cations de type N, N-dialkylimidazolium. En effet, dans le cas du cation [Bmim]⁺, la conductivité semble décroître suivant l'ordre suivant :



Là encore, la variation de la conductivité observée ne peut être expliquée uniquement par un effet de la taille de l'anion.

Pour un électrolyte conventionnel contenant des ions parfaitement dissociés, la conductivité électrique est liée au coefficient de diffusion par la loi Nernst-Einstein (**équation A.1.5**) :

$$\sigma = \frac{z^2 e_0 C F D}{k_B T} = \frac{z^2 e_0^2 N D}{k_B T V} \quad (\text{A.1.5})$$

En combinant les **équations A.1.1** et **A.1.5**, on peut exprimer la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la viscosité dynamique :

$$\sigma = \frac{z^2 e_0^2 N}{6V\pi r_s \eta_d} \quad (\text{A.1.6})$$

Il apparaît clairement que, pour un électrolyte conventionnel, la conductivité électrique est inversement proportionnelle à la viscosité dynamique du solvant. Cependant, ce modèle ne semble pas pouvoir s'appliquer facilement aux liquides ioniques car ces derniers ne sont généralement pas totalement dissociés [22]. En effet, une partie des ions constitutifs peut s'associer pour former des agrégats neutres relativement stables par l'intermédiaire d'interactions ioniques et de liaisons hydrogène.

Dans le cas général d'un électrolyte salin, la conductivité électrique peut être décrite par l'équation A.1.7 :

$$\sigma = F \sum c_i' u_i = F (c_a' u_a + c_c' u_c) \quad (\text{A.1.7})$$

Les liquides ioniques ne sont pas totalement dissociés. Dans notre cas, nous sommes en présence d'un électrolyte 1 : 1. On a donc :

$$c_a' = c_c' = yC \quad (\text{A.1.8})$$

D'où :

$$\sigma = yFC(u_a + u_c) \quad (\text{A.1.9})$$

De plus, la mobilité et le coefficient de diffusion de l'espèce chargée sont reliés par la relation suivante :

$$u_i = \frac{D_i F}{RT} \quad (\text{A.1.10})$$

Dans le cas d'un sel fondu, le coefficient de diffusion est lié à la viscosité dynamique par la loi de Stokes-Einstein modifiée qui prend en compte les variations locales de la viscosité en raison de la structuration milieu :

$$D_i = \frac{RT}{6\pi N_A \xi_i r_i \eta_d} \quad (\text{A.1.11})$$

En combinant les équations A.1.9, A.1.10 et A.1.11, nous obtenons la relation A.1.12 qui relie la conductivité électrique à toute une série de paramètres physico-chimiques (degré de dissociation des ions, densité, viscosité et taille de ses ions...).

$$\sigma = \frac{yF^2d}{6\pi N_A M \eta_d} \left(\frac{1}{\xi_a r_a} + \frac{1}{\xi_c r_c} \right) \quad (\text{A.1.12})$$

D'après Vila *et al.*, la variation de la conductivité électrique avec la température semble généralement suivre l'équation de Vogel-Tammann-Flutcher (VTF) ^[58] (**équation A.1.13**).

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp\left(-\frac{B}{(T-T_0)}\right) \quad (\text{A.1.13})$$

De même, il apparaît que l'ajout d'un solvant moléculaire à un liquide ionique pur, comme par exemple de l'acétonitrile, a pour effet d'augmenter de façon significative sa conductivité électrique ^[22, 27, 57]. À titre d'exemple, une solution de [Emim] [BF₄] à 2 mol.L⁻¹ solubilisé dans de l'acétonitrile présente une conductivité électrique de 47 mS.cm⁻¹ alors que, dans les mêmes conditions, la conductivité du liquide ionique pur n'est que de 14 mS.cm⁻¹. Ceci est attribué au fait que les mélanges liquide ionique / solvant moléculaire se comportent alors comme des solutions constituées d'un sel dissout dans un solvant moléculaire ^[22].

5) Plage d'électro-inactivité du solvant :

La fenêtre électrochimique est l'une des propriétés les plus importantes à prendre en compte pour le développement d'applications dans le domaine de l'électrochimie. Par définition, la fenêtre électrochimique correspond au domaine de potentiel pour lequel le solvant n'est ni oxydé ni réduit. Cette grandeur caractérise donc l'aptitude d'un solvant à résister aux contraintes électrochimiques et on peut alors parler de stabilité électrochimique. Dans le cas de liquides ioniques, le domaine d'électro-inactivité du solvant est limité par la réduction du cation à la cathode et par l'oxydation de l'anion à l'anode.

Contrairement aux électrolytes aqueux, qui sont caractérisés par une fenêtre électrochimique relativement restreinte (1,23 V à 298 K), les liquides ioniques présentent un domaine d'électro-inactivité qui est généralement compris entre 2 et 6 V (**tableau A.1.4**). De fait, les liquides ioniques sont envisageables en électrochimie dans le domaine de la réduction électrochimique de métaux, d'alliages et de semi-conducteurs ; notamment pour ceux qui sont impossible à réaliser dans des électrolytes aqueux (Al, Mg, Si, Ge...), de par leur caractère fortement réducteur.

Liquide ionique	Domaine d'électro-inactivité	Électrode de travail
[Emim] [Tf ₂ N]	4,1	CV ^[57]
	4,5	Pt ^[39]
	4,6	Pt ^[40]
[Bmim] [Tf ₂ N]	4,6	Pt ^[40, 59]
[Bmim] [BF ₄]	4,7	Pt ^[40]
	4,1	Pt ^[31]

Tableau A.1.4 : Domaine d'électro-inactivité de quelques liquides ioniques.

Les électrodes de carbone vitreux, de platine et de tungstène sont les plus fréquemment utilisées comme électrode de travail pour évaluer la fenêtre électrochimique des liquides ioniques. Or, le choix du matériau constitutif de l'électrode de travail est un paramètre important qui influence considérablement la mesure. Sur des électrodes de carbone vitreux et d'or, la fenêtre électrochimique du [Bmim] [PF₆] est de 4 V tandis qu'elle n'est que de 3,1 V sur une électrode de platine. Hultgren *et al.* ont attribué cet écart à la réduction d'impuretés protoniques à la surface de l'électrode de platine qui est un meilleur catalyseur ^[60].

La comparaison des données issues de la littérature reste difficile de par le fait que les auteurs utilisent différents types d'électrodes de référence ou de quasi-références (comme par exemple un fil de platine ^[61], d'aluminium ^[62-64] ou d'argent ^[57, 65]). Les systèmes de référence, les mieux définis que l'on peut rencontrer sont : Fc⁺ / Fc ^[66], I₃⁻ / I⁻ ^[39] ou Ag⁺ / Ag (0,01 M dans du DMSO ^[59]).

Comme toutes les autres propriétés physico-chimiques, la stabilité électrochimique des liquides ioniques est extrêmement liée à la nature des ions constitutifs. Par exemple, Lewandowski *et al.* ont constaté que la fenêtre électrochimique du [Bmim] [Tf₂N] est de l'ordre de 4,6 V sur une électrode de platine alors que dans les mêmes conditions, elle est seulement de 2,2 V pour le [Bmim] [Br] ^[59]. La différence observée ici est due au fait que les anions halogénures s'oxydent plus facilement que l'anion [Tf₂N]⁻. Lewandowski *et al.* démontrent que l'anion bromure s'oxyde pour un potentiel de 0,2 V / (Ag⁺ / Ag ; 0,01 M dans du DMSO) alors que, dans les mêmes conditions, l'anion [Tf₂N]⁻ ne s'oxyde qu'à partir de 2,6 V / (Ag⁺ / Ag ; 0,01 M dans du DMSO). Concernant la limite anodique, il semble que la stabilité de l'anion augmente suivant l'ordre ^[11] :

halogénure (F^- , Cl^- , Br^-) < chloroaluminates < ions fluorés ($[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$...)
< ions triflate ($[Tf_2N]^-$...)

Concernant la limite de réduction, il semble que la stabilité du cation augmente selon l'ordre :

pyridinium < pyrazolium < imidazolium < sulfonium < ammonium

La relative instabilité des cations N, N-dialkylimidazolium par rapport aux cations tétraalkylammonium est attribuée à l'acidité du proton porté par le carbone C (2). En effet, Gray *et al.* ont attribué la faible limite cathodique à la réduction des protons du cycle imidazolium en hydrogène moléculaire. Il a été démontré que le simple fait de substituer le proton du carbone C (2) par un groupement méthyle permet d'améliorer la stabilité du cation. À titre d'exemple, le [Emim] $[Tf_2N]^-$ a une fenêtre électrochimique de 4,1 V alors que, dans les mêmes conditions, elle atteint 4,7 V pour le [Emmim] $[Tf_2N]^-$ ^[39].

Comme pour toutes les autres propriétés physico-chimiques, la présence d'impuretés telles que des traces d'eau ou d'halogénures peut considérablement modifier la fenêtre électrochimique des liquides ioniques ^[31, 60, 67]. Ainsi, lors de la synthèse, une attention toute particulière doit être portée à l'élimination des traces d'halogénures résiduels qui peuvent abaisser la limite anodique. Les liquides ioniques doivent également être convenablement séchés avant toute manipulation sous peine d'abaisser considérablement l'étendue de la fenêtre électrochimique. En effet, le domaine d'électro-inactivité du [Bmim] $[BF_4]^-$ chute de 4,10 V à 1,95 V après addition de 3 % en masse d'eau ^[31]. La présence d'eau affecte aussi bien la limite cathodique que la limite anodique. De plus, l'eau est susceptible de réagir chimiquement avec les ions constitutifs du liquide ionique pour produire diverses espèces qui peuvent être électroactives. Par exemple, les liquides ioniques basés sur la combinaison d'un cation N, N-dialkylimidazolium et d'un anion $[PF_6]^-$ peuvent s'hydrolyser et former de l'acide fluorhydrique ^[68-70].

III/ Application des liquides ioniques en électrochimie :

La littérature est abondante concernant l'utilisation des liquides ioniques dans des domaines très variés de l'électrochimie :

- Stockage d'énergie ^[71],
- Électropolymérisation ^[21],
- Électrosynthèse de nanoparticules ^[72],
- Réduction électrolytique des métaux, des alliages et des semi conducteurs ^[73],
- Électroraffinage des actinides et des lanthanides ^[16]...

Cependant, le développement industriel de telles applications reste difficile puisque ces milieux, caractérisés par des propriétés physico-chimiques peu communes, sont encore mal connus. C'est pourquoi il apparaît nécessaire de s'intéresser aux mécanismes élémentaires mis en jeu dans ces milieux qui ne peuvent pas être raisonnablement décrit comme des solvants conventionnels.

Dans ce chapitre, nous dresserons tout d'abord un état de l'art des principales études fondamentales réalisées avec des espèces redox témoins dans le but de mieux comprendre leur comportement électrochimique. Une attention toute particulière sera portée au phénomène de diffusion, qui est un paramètre très important à prendre en compte lors du développement de procédés limités par le transport de matière à l'électrode. Par la suite, nous développerons quelques exemples d'applications des liquides ioniques en électrochimie.

1) Comportement électrochimique de systèmes redox témoins :

De nombreux articles portant sur l'étude du comportement électrochimique de systèmes redox rapides et réversibles en milieu liquides ioniques sont disponibles dans la littérature. Parmi les systèmes les plus fréquemment étudiés, nous retrouvons le tris(4-bromophenyl)amine (TBPA⁺ / TBPA), le cobaltocène (Cc⁺ / Cc) ainsi que le ferrocène (Fc⁺ / Fc) ^[3, 74-83].

Le couple Fc⁺ / Fc est le plus souvent utilisé comme système standard pour les solvants organiques. En effet, le caractère rapide et réversible de la réaction d'oxydation du ferrocène ainsi que le potentiel redox du couple ne semble pas être significativement influencés par la nature du solvant. Matsumiya *et al.* ont étudié le comportement électrochimique du ferrocène

dans du [N1116] [Tf₂N] ^[75]. Les essais réalisés par voltammétrie cyclique, démontrent que, comme attendu, l'oxydation du ferrocène en cation ferricinium reste, en milieu liquides ioniques, une réaction rapide et réversible mettant en jeu un électron. La réversibilité de la réaction d'oxydation du Fc a également été vérifiée dans d'autres liquides ioniques ^[74, 77, 80]. Au cours de leur étude, Matsumiya et al. ont déterminé le coefficient de diffusion du ferrocène dans le [N1116] [Tf₂N]. Celui-ci est d'environ $5,12 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 298 K. Cette valeur, bien que beaucoup plus faible que celles généralement mesurées dans des solvants organiques conventionnels comme par exemple l'acétonitrile ($D_{\text{Fc}} \approx 2,30 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 298 K) ^[60, 75, 82, 84, 85], semble cohérente vis-à-vis des valeurs disponibles dans la littérature ^[3, 74-77, 81, 86]. Les faibles valeurs de coefficient de diffusion du Fc enregistrées dans les liquides ioniques, sont généralement attribuées à un effet de la viscosité du solvant ^[74, 82, 87]. Yamagata *et al.* ^[88] ont déterminé le rayon de Stokes du ferrocène dans du [Bmpyr] [Tf₂N] à partir de la mesure de son coefficient de diffusion ($3,30 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 298 K) et de la viscosité dynamique de l'électrolyte. Le rayon de Stokes a été évalué par la **relation A.1.14** qui est uniquement valable dans le cas où la particule en mouvement est parfaitement sphérique et n'interagit pas avec le solvant.

$$r_s = \frac{k_B T}{6\pi\eta_d D} \quad (\text{A.1.14})$$

Il apparaît que le rayon de Stokes ainsi évalué ($r_s = 0,10 \text{ nm}$) est plus petit que la longueur de la liaison Fe-C pour le ferrocène (0,206 nm). Cette observation est également faite avec d'autres liquides ioniques ^[76]. L'incohérence des valeurs expérimentales vis-à-vis de la théorie est généralement attribuée au fait que le modèle choisi ne semble pas s'appliquer au cas du ferrocène puisque ce dernier ne peut pas raisonnablement être décrit comme une sphère. Les auteurs proposent alors d'assimiler le ferrocène à un cylindre de rayon « l » et de hauteur « L ». Cette approximation conduit à un rayon équivalent de 0,086 nm, valeur qui est plus proche des résultats expérimentaux.

Plusieurs auteurs rapportent une variation inattendue du coefficient de diffusion avec la concentration en espèce électroactive ^[80, 89]. À titre d'exemple, Brooks *et al.* ont étudié l'influence de la concentration sur le coefficient de diffusion du ferrocène dans du [Bmim] [Tf₂N]. Les essais, menés par chronoampérométrie sur des électrolytes contenant moins de 45 mM de Fc, ont montré une nette augmentation de la valeur du coefficient de diffusion avec la teneur en Fc. Il apparaît que, pour de relativement faibles concentrations en espèce

électroactive ($[Fc] < 35 \text{ mM}$), le coefficient de diffusion semble augmenter linéairement avec la concentration. Au-delà de 35 mM, la croissance semble quasi-exponentielle ^[89]. Cette dépendance inattendue du coefficient de diffusion à la concentration en espèce électroactive a également été observée dans du [Bmim] [PF₆] par Nagy *et al.* ^[80]. Les essais, réalisés par voltammétrie cyclique pour des teneurs en Fc ne dépassant pas 5 mM, montrent également une augmentation de la valeur du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive avec la concentration. Contrairement à ce qui a été observé par Brooks *et al.*, le coefficient de diffusion semble ensuite atteindre une valeur limite pour les fortes concentrations en ferrocène. Pour Nagy *et al.*, au-delà de 2 mM, le coefficient de diffusion devient indépendant de la concentration en espèce électroactive. De même, Eisele *et al.* observent l'influence de la concentration sur le coefficient de diffusion du ferrocène dans le cas du [Bmim] [BF₄] ^[83]. Les essais, réalisés par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie pour des solutions contenant moins de 32 mM de ferrocène, révèlent une croissance quasi-linéaire du coefficient de diffusion avec la concentration.

Plusieurs hypothèses ont été avancées afin d'expliquer cette dépendance du coefficient de diffusion à la concentration en espèce électroactive. Parmi les hypothèses avancées par Brooks *et al.*, nous pouvons citer la théorie de Dahms-Ruff, selon laquelle le coefficient de diffusion de l'espèce considérée (D_{phys}) serait systématiquement surestimé. Cette théorie avance que la valeur expérimentale du coefficient de diffusion (D_{app}) correspond à la valeur réelle du coefficient de diffusion (D_{phys}) à laquelle s'ajoute une contribution due à un auto-échange d'électrons entre la forme oxydée et la forme réduite de l'espèce redox considérée (D_{SE}) (équation A.1.15).



Soit :

$$D_{\text{app}} = D_{\text{phys}} + D_{\text{SE}} \quad (\text{A.1.16})$$

D_{SE} est donné par la **relation A.1.17** :

$$D_{\text{SE}} = \frac{k_{\text{ex}} C^0 \vartheta^2}{6} \quad (\text{A.1.17})$$

Selon l'équation A.1.17, la contribution de l'auto-échange d'électrons est de plus en plus importante à mesure que la teneur en espèce électroactive augmente. Pour du ferrocène dissous dans un solvant organique conventionnel, la constante de vitesse pour l'échange

d'électrons (k_{ex}) est de l'ordre de $1.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et la distance intermoléculaire au moment de l'échange d'électron est d'environ 2.10^{-10} m . En utilisant ces valeurs, et pour une concentration en ferrocène de 45 mM, nous obtenons un D_{SE} de $3,0.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ alors que la valeur expérimentale du coefficient de diffusion est, dans les liquides ioniques, de l'ordre de $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Il apparaît donc clairement que la contribution de l'auto-échange d'électrons reste négligeable par rapport au coefficient de diffusion réel du ferrocène dans les liquides ioniques. Cette théorie n'explique donc pas l'influence de la concentration en espèce électroactive. Brooks *et al.* ont également avancé l'hypothèse selon laquelle l'introduction de ferrocène dans le liquide ionique pourrait modifier sa densité ainsi que sa viscosité en favorisant le phénomène de diffusion. Cependant, les essais réalisés ont démontré que la variation de densité suite à l'ajout de ferrocène, même en grande quantité, reste trop faible pour expliquer les écarts observés. De même, il apparaît que l'ajout de Fc entraîne une très légère augmentation de la viscosité. En supposant que le modèle de Stokes-Einstein s'applique à ce cas, l'augmentation de la viscosité, suite à l'ajout de ferrocène, devrait avoir pour effet de diminuer la valeur du coefficient de diffusion ^[89]. Selon Vorotyntsev *et al.*, la dépendance inattendue du coefficient de diffusion à la concentration en espèce électroactive est due à une mauvaise évaluation de la quantité de ferrocène effectivement dissoute dans les liquides ioniques ^[81]. Cette imprécision est attribuée à la procédure de préparation des électrolytes. En effet, les quantités mises en jeu sont généralement très faibles. Par conséquent, l'erreur commise lors de la préparation des échantillons devient non-négligeable. De plus, l'auteur évoque une solubilisation incomplète de l'espèce électroactive au sein du liquide ionique et la présence possible de particules solides en suspension. Pour pallier à ce problème, Vorotyntsev *et al.* proposent une procédure de filtration puis de détermination de la quantité de ferrocène effectivement dissoute dans l'électrolyte par spectrophotométrie UV-Visible ^[81]. Les essais, menés sur du [Bmim] [Tf₂N] contenant moins de 60 mM de Fc effectivement dissous, démontrent qu'une fois la concentration en ferrocène correctement déterminée, le coefficient de diffusion est alors indépendant de la teneur en espèce électroactive ^[81].

Fontaine *et al.* étudient le comportement électrochimique du ferrocène dans du [Emim] [Tf₂N] par divers techniques électrochimiques (voltammétrie cyclique, impédancemétrie et microscopie électrochimique) ^[82]. Les résultats obtenus par voltammétrie cyclique montrent que, la valeur du coefficient de diffusion du ferrocène est toujours plus importante que celle mesurée pour le cation ferricinium. Cette différence de valeur de coefficient de diffusion de la forme oxydée et de la forme réduite, généralement attribuée aux interactions spécifiques du

soluté avec les ions constitutifs du liquide ionique, a également été observée pour d'autres systèmes redox ainsi que d'autres liquides ioniques ^[90-92]. Par exemple, Ghilane *et al.* ^[91] puis Zigah *et al.* ^[92] ont étudié le système $O_2 / O_2^{\bullet -}$ en milieu liquides ioniques. Les essais, réalisés dans du [N2224] [Tf₂N] puis du [Bmim] [Tf₂N], ont mis en évidence que le coefficient de diffusion du radical anion superoxyde ($O_2^{\bullet -}$) est beaucoup plus faible que celui du dioxygène. L'interaction du cation du liquide ionique semble donc plus intense avec le radical anion superoxyde qu'avec l'oxygène. De même, dans le cas du couple Fc / Fc⁺, l'interaction de l'anion [Tf₂N]⁻ avec le cation ferricinium semble plus intense qu'avec le ferrocène.

2) Quelques exemples d'applications des liquides ioniques en électrochimie :

Comme nous l'avons vu précédemment, les liquides ioniques trouvent des applications dans de nombreux domaines de l'électrochimie. Dans ce paragraphe, nous dresserons un état de l'art rapide des différentes applications des liquides ioniques dans le domaine du stockage d'énergie et de l'électropolymérisation avant de développer plus complètement leur utilisation dans le cas des revêtements.

a) Stockage d'énergie :

Les liquides ioniques sont potentiellement intéressants dans le domaine du stockage d'énergie ^[21, 22, 66, 71, 93, 94]. Ils peuvent par exemple être utilisés comme solvants dans les batteries au lithium. Leur caractère ininflammable ainsi que leur très faible tension de vapeur en font de meilleurs solvants que les solvants organiques volatils et inflammables. Les liquides ioniques aprotiques sont généralement les plus intéressants pour ce genre d'applications puisqu'ils font preuve d'une très bonne stabilité cathodique. De nombreux exemples sont disponibles dans la littérature. Les travaux rapportent généralement que les batteries basées sur des électrolytes à base de liquides ioniques présentent de bonnes propriétés (bonne stabilité thermique, décharge lente...). Parmi les familles de liquides ioniques les plus fréquemment utilisées, nous retrouvons les tétraalkylammonium, N, N dialkylpiperidinium et les N, N dialkylpyrrolidinium ^[21].

b) Application à l'électropolymérisation :

Les polymères conducteurs trouvent actuellement de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que :

- ✓ Le stockage d'énergie ^[95],
- ✓ Les capteurs ^[96],
- ✓ Les diodes électroluminescentes organiques (ou OLED, Organic Light-Emitting Diode) ^[97]...

Ces polymères conducteurs peuvent aussi bien être préparés par voie chimique que par voie électrochimique ^[21]. La méthode électrochimique est avantageuse puisqu'elle permet de générer des polymères dopés mais aussi de contrôler facilement l'épaisseur du film formé. De plus, cette méthode est rapide et facile à mettre en œuvre.

L'électropolymérisation en milieu liquides ioniques connaît actuellement un véritable essor. À titre d'exemple, Sekiguchi *et al.* rapportent l'électropolymérisation du pyrrole, du thiophène et de l'aniline en utilisant du [Emim] [TfO] comme solvant ^[98, 99]. MacFarlane *et al.* utilisent du [Bmim] [PF₆], du [Emim] [Tf₂N] et du [Bmpyr] [Tf₂N] pour élaborer un film de polypyrrole par voie électrochimique ^[100]. Les essais ont révélé que les films réalisés dans les liquides ioniques présentent une meilleure conductivité électrique ainsi qu'un meilleur comportement mécanique que ceux réalisés en utilisant des solvants organiques conventionnels. De nombreuses autres études ont été développées dans ce domaine en utilisant différents liquides ioniques qui appartiennent principalement aux familles des N, N-dialkylimidazolium et des N, N-dialkylpyrrolidinium. Ces travaux rapportent l'élaboration de nombreux polymères conducteurs ^[101-104].

3) Application à la réduction électrochimique des métaux, des alliages et des semi-conducteurs :

a) Élaboration de revêtements métalliques :

De par leur large fenêtre électrochimique, les liquides ioniques trouvent de nombreuses applications dans le domaine de l'élaboration de revêtements conducteurs ou semi-conducteurs ^[21, 73].

De nombreux exemples de dépôts métalliques (Cu, Al, Ti, Ta...), réalisés par voie électrochimique en milieu liquides ioniques, sont disponibles dans la littérature ^[21, 73, 105-118]. Ces études, bien que démontrant l'intérêt de l'utilisation de liquides ioniques, révèlent également quelques difficultés liées à leur utilisation. Nous pouvons également citer les travaux de Bomparola *et al.* qui illustrent l'intérêt de l'utilisation de [Bmim] [BF₄] pour réaliser des dépôts d'argent, notamment sur des électrodes de cuivre ^[105]. Il apparaît que les

dépôts obtenus à température ambiante sont généralement peu adhérents, non-homogènes et mats. Cependant, les caractéristiques des dépôts obtenus peuvent être améliorées en augmentant la température de l'électrolyte. En effet, pour une gamme de température comprise entre 150 et 180 °C, il est possible d'obtenir des dépôts d'argent de bonne qualité, c'est à dire brillants et parfaitement homogènes. Il est important de noter que, malgré la qualité des dépôts obtenus, la vitesse de croissance reste lente (300 nm.h⁻¹). Ces faibles vitesses de formation de dépôt sont généralement attribuées aux fortes viscosités de ces milieux, qui ralentissent considérablement le transfert de matière à l'électrode. D'autres travaux, présentent l'utilisation de différents liquides ioniques tels que [Bmim] [BF₄], [Bmim] [Tf₂N] et [Emim] [TfO] pour la réalisation des dépôts d'argent ^[105-108, 117].

El Abedin *et al.* ont étudié l'effet de la température sur la réduction du cuivre dans du [Bmpyr] [Tf₂N] ^[119]. Il apparaît que les sels de cuivre conventionnels sont relativement peu solubles dans les liquides ioniques. Les solubilités à 20 °C de CuCl et de CuCl₂ dans du [Bmim] [PF₆] sont respectivement d'environ 15 et 16 mM ^[120]. C'est pourquoi, dans le cadre de son étude, l'auteur choisit d'introduire les cations métalliques par dissolution anodique d'une électrode de cuivre. Par cette méthode, la teneur en cation cuivre dissous dans le [Bmpyr] [Tf₂N] est évaluée à 60 mM. Les résultats obtenus indiquent que le cuivre introduit est présent sous le degré d'oxydation I. Les dépôts obtenus à température ambiante montrent une structure nanocristalline et homogène. Cette nanostructure, obtenue en l'absence d'additif, est particulièrement recherchée en raison de ses excellentes propriétés mécaniques et électriques ^[119]. Murase *et al.* rapportent l'étude du comportement électrochimique du cuivre dans du [N1116] [Tf₂N] en utilisant du Cu(Tf₂N)₂ ^[109]. Pour les essais, la température est fixée à 50 °C. L'électrode de travail est un disque de platine, l'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de cuivre. Les résultats montrent qu'aucun dépôt de cuivre ne semble se former sur l'électrode de travail lorsqu'une forte surtension cathodique est appliquée. Cependant, l'auteur constate un assombrissement de la solution au cours de l'électrolyse, correspondant à l'apparition de particules noires en suspension dans l'électrolyte. Il apparaît que le dépôt de cuivre ne se forme que pour de faibles surtensions cathodiques. Les résultats montrent également que le Cu^{II} n'est pas stable dans ce liquide ionique. En effet, en présence d'une électrode de cuivre, une réaction redox, dite de « commutation », se déroule spontanément entre les cations Cu^{II} et l'électrode pour donner naissance à du Cu^I. Ce résultat vient confirmer les observations faites par El Abedin *et al.* lors de l'étude de l'oxydation électrochimique d'une électrode de cuivre dans du [Bmpyr] [Tf₂N] ^[119].

El Abedin *et al.* ont également travaillé sur la réduction électrochimique de sels d'aluminium sur un substrat d'or en milieu liquides ioniques. Les essais, réalisés à 100 °C avec une solution contenant 1,6 M d'AlCl₃ dans du [Bmpyr] [Tf₂N], permettent l'obtention de dépôts de bonnes qualités en absence d'additifs. Les revêtements présentent une structure nanocristalline (la taille moyenne des grains est évaluée à environ 32 nm) et homogène, ils sont brillants et adhèrent parfaitement au substrat ^[121]. Des essais complémentaires réalisés dans les mêmes conditions avec deux autres liquides ioniques de la famille des imidazolium et des phosphonium : [Emim] [Tf₂N] et [P_{14,6,6,6}] [Tf₂N] ^[122], montrent que pour une température constante de 25 °C, la morphologie du dépôt dépend du liquide ionique utilisé. Les dépôts obtenus avec le [Emim] [Tf₂N] présentent une structure plus grossière que ceux obtenus avec le [P_{14,6,6,6}] [Tf₂N]. L'analyse MEB révèle, dans le cas du dépôt réalisé dans du [Emim] [Tf₂N], la présence de particules d'aluminium de forme cubique et de taille micrométrique. Dans le cas du [P_{14,6,6,6}] [Tf₂N], les dépôts obtenus se présentent sous la forme de films minces constitués de particules d'aluminium de taille nanométrique (la taille moyenne des grains est d'environ 20 nm). Il apparaît également que, dans le cas du [Emim] [Tf₂N], la taille des grains augmente significativement avec la température du bain ^[122]. De nombreux essais ont également été menés avec des liquides ioniques de première génération ^[110] [73, 111-113]. Parmi eux, Liu *et al.* ont travaillé sur l'élaboration de revêtements d'aluminium sur de l'acier ^[110] en utilisant du [Emim] [Tf₂N] comme solvant. Les résultats montrent l'importance d'effectuer un prétraitement du substrat dans le but de garantir une bonne adhésion du revêtement. La polarisation anodique du substrat d'acier avant l'élaboration du dépôt permet d'améliorer significativement son adhérence. Selon l'auteur, cela est dû à la dissolution électrochimique de la couche d'oxyde superficielle puis à la redéposition d'un alliage Fe-Al à la surface du substrat. Cette couche alliée permet d'assurer l'adhérence du dépôt ^[110].

Mukhopadhyay *et al.* ont étudié la réduction électrochimique de sels de titane (TiCl₄) dans du [Bmim] [Tf₂N] ^[114]. Les essais ont été réalisés à température ambiante sur une électrode d'or. Les résultats montrent que les dépôts obtenus sont denses. Là encore, la polarisation anodique du substrat avant la réalisation du dépôt permet d'améliorer son adhérence. La bonne tenue du dépôt sur le substrat métallique est une fois de plus attribuée à la formation d'une fine couche d'alliage ^[114]. Andriyko *et al.* ont travaillé sur la réduction électrochimique de TiCl₄ dans du [Bmmim] [BF₄] ^[123] puis dans du [Bmmim] N₃ ^[115]. Les résultats ont montré la faisabilité de l'élaboration d'un revêtement de titane en partant de TiCl₄ dans du [Bmmim] [BF₄] ^[123]. La réduction de Ti^{IV} en Ti⁰ peut être décomposée en quatre réactions successives

mettant chacune en jeu un électron ^[123]. Dans le cas du [Bmmim] N₃, il semble que l'anion azoture « N₃⁻ » complexe fortement le titane. Seule la réaction de réduction du Ti^{IV} en Ti^{III} est alors visible ^[115].

El Abedin *et al.* ont également étudié le comportement électrochimique de sels de tantale (TaF₅) dans du [Bmpyr] [Tf₂N] ^[116, 124]. Les résultats montrent que l'élaboration d'un revêtement de tantale à température ambiante n'est pas réalisable, probablement pour des raisons cinétiques ^[116]. Les travaux de Borisenko *et al.* confirment cette observation ^[118]. Cependant, les essais ont été réalisés à 200 °C en utilisant une électrode constituée d'un alliage binaire NiTi (chaque constituant de l'alliage étant présent en quantité équimolaire). Les revêtements ainsi obtenus sont parfaitement adhérents et présentent une structure fine, dense et uniforme. La résistance à la corrosion des films obtenus a été testée dans une solution aqueuse contenant 3,5 % de NaCl. Les revêtements ainsi élaborés résistent bien à la corrosion et disposent d'un large domaine de passivité ^[124].

b) Élaboration de revêtements semi-conducteurs :

De nombreuses études évoquent également l'utilisation de liquides ioniques pour l'élaboration de dépôts électrolytiques de semi-conducteurs ^[21]. Freyland *et al.* ont procédé à l'élaboration de revêtements nanostructurés de germanium dans du [Bmim] [PF₆] saturé en GeCl₄ ^[125]. Selon Endres *et al.*, la saturation du [Bmim] [PF₆] est atteinte pour une teneur en GeCl₄ proche de 0,5 M ^[126, 127]. Le germanium est un élément semi-conducteur qui, dans sa phase microcristalline, dispose d'un gap indirect (la hauteur de la bande interdite est de l'ordre de 0,67 eV à 25 °C). Contrairement aux microcristaux, les nanocristaux de germanium semblent être à gap direct ^[128]. Ces nanocristaux de germanium sont envisagés pour l'élaboration de détecteurs infrarouges. Les dépôts de germanium peuvent difficilement être réalisés en milieu aqueux puisque sa réduction est concurrencée par le dégagement de dihydrogène. Dans le cadre de leur étude, Freyland *et al.* ont obtenu des films de germanium dont l'épaisseur varie entre 1 et 150 nm. Les résultats montrent que la hauteur de la bande interdite augmente avec l'épaisseur du film jusqu'à atteindre un seuil lorsque l'épaisseur atteint 10 nm. Pour cette épaisseur, la hauteur de la bande interdite est proche de 0,7 eV, ce qui est cohérent vis-à-vis de la littérature ^[125]. L'augmentation de la hauteur de la bande interdite avec l'épaisseur du film a été étudiée plus en détail par Mukhopadhyay *et al.* ^[129]. Selon les auteurs, ce comportement est lié à la présence d'un grand nombre de défauts dans les films ultra-fins. Ces défauts confèrent au film de germanium un comportement proche de

celui des métaux. Avec l'augmentation de l'épaisseur du film, les grains grossissent. L'influence des défauts devient donc de plus en plus négligeable : le film de germanium retrouve progressivement ses propriétés semi-conductrices ^[129].

En 2004, El Abedin publie un article dans lequel il évoque l'élaboration de dépôts de silicium en milieu liquides ioniques à température ambiante ^[130]. Les dépôts sont réalisés dans du [Bmpyr] [Tf₂N] saturé en SiCl₄ (environ 1 M). Le silicium est un élément semi-conducteur qui est actuellement très utilisé dans le domaine de l'électronique. La hauteur de sa bande interdite est d'environ 1,1 eV. Les résultats montrent que le film de silicium électrodéposé est constitué de cristaux dont la taille varie entre 50 et 200 nm. Pour une épaisseur du film de 100 nm, la hauteur de la bande interdite est proche de 1,0 eV, ce qui est en accord avec la littérature ^[130].

c) Utilisation des liquides ioniques dans le domaine du nucléaire :

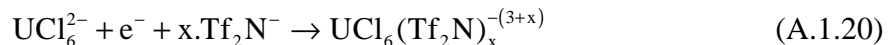
L'utilisation des liquides ioniques est également envisagée dans le domaine du nucléaire, particulièrement dans le cadre du retraitement du combustible nucléaire usé. Plusieurs études récentes rapportent l'utilisation de liquides ioniques pour la séparation des actinides et des lanthanides, tant par extraction liquide/liquide ^[131] que par réduction électrochimique ^[16].

Nikitenko *et al.* étudient le comportement électrochimique de [UCl₆]²⁻ sur une électrode de carbone vitreux dans du [Bmim] [Tf₂N] puis dans du [N1114] [Tf₂N] ^[23]. La température est fixée à 80 °C. Ces essais sont réalisés en utilisant respectivement du [Bmim]₂ [UCl₆] et du [N1114]₂ [UCl₆] comme sel afin d'assurer une bonne solubilisation de [UCl₆]²⁻ dans les différents liquides ioniques utilisés. La stabilité du complexe octaédrique [UCl₆]²⁻ dans les liquides ioniques considérés est vérifiée par spectrophotométrie. Les voltampérogrammes cycliques enregistrés dans le [Bmim] [Tf₂N] révèlent la présence de deux phénomènes réversibles (un anodique et un cathodique) ainsi qu'un phénomène irréversible. Les deux phénomènes réversibles ont été attribués aux mécanismes électrochimiques suivants ^[23] :



Dans un premier temps, le phénomène irréversible a été attribué à la réduction électrochimique de [UCl₆]²⁻ suivie d'une réaction de complexation de [UCl₆]²⁻ par des anions

$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ (réaction A.1.20)^[23]. Cependant, il est également probable que ce phénomène résulte de la réduction irréversible d'impuretés (probablement $[\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Cl}_4]^{2-}$) issues de l'oxydation partielle de $[\text{U}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ à l'état solide.



De plus, dans le [N1114] $[\text{Tf}_2\text{N}]$, un pic cathodique irréversible supplémentaire est observé pour les très fortes surtensions cathodiques. Ce pic, non-observé dans le [Bmim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ en raison du mur du solvant, est attribué à la réduction de U (III) en U (0).

Giridhar *et al.* étudient le comportement électrochimique du nitrate d'uranyle ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) dans du [Bmim] Cl sur une électrode de carbone vitreux^[16]. L'étude est menée sur une gamme de température comprise entre 70 et 100 °C. Il apparaît que le cation uranyle (UO_2^{2+}) se réduit directement en oxyde d'uranium selon le processus électrochimique irréversible suivant :

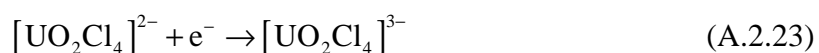


L'analyse thermique des dépôts d'oxyde d'uranium ainsi obtenus révèle la présence d'une quantité non négligeable de liquide ionique piégé dans le dépôt, au cours de sa formation.

Sornein^[132] *et al.* ainsi que Ikeda *et al.*^[133] étudient le comportement chimique et électrochimique de l'uranyle en milieux [Bmim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$, [N1114] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ et [Bmim] Cl, en présence d'anions chlorures. Il apparaît que, quel que soit le liquide ionique utilisé, l'uranyle évolue pour former un complexe tetrachloré :



Ce dernier peut être réduit selon un processus électrochimique quasi-réversible mettant en jeu un électron :



Plusieurs autres articles, portant sur l'étude du comportement électrochimique de différents actinides et lanthanides (thorium^[134], europium^[135, 136]...) en milieu liquide ionique, sont disponibles dans la littérature.

IV/ Conclusion :

Les liquides ioniques sont dotés de propriétés physico-chimiques intéressantes, particulièrement pour leur application en électrochimie : bonne stabilité thermique, bonne conductivité électrique, large fenêtre électrochimique... Dans ce chapitre, une attention toute particulière a été portée aux propriétés qui influencent directement les mécanismes électrochimiques comme l'hygroscopicité, la densité, la viscosité, la conductivité électrique et la fenêtre électrochimique. Nous avons vu que ces propriétés sont extrêmement dépendantes de la nature des ions constitutifs du liquide ionique et peuvent donc être modulées selon les applications recherchées. L'anion joue un rôle primordial. Son rayon ionique mais aussi les interactions par liaisons hydrogènes avec le cation contrôlent ces propriétés. Cependant, il est difficile d'établir des corrélations simples entre ces paramètres et les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. De part leur caractère hygroscopique, les liquides ioniques captent naturellement l'eau de l'atmosphère. Il faut donc porter une attention particulière à la présence d'eau qui, même à l'état d'impureté, affecte considérablement les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. Les essais doivent, dans la mesure du possible, être réalisés avec une teneur constante et contrôlée en eau.

Dans ce chapitre, nous avons également évoqué un certain nombre d'applications des liquides ioniques en électrochimie comme par exemple pour le stockage de l'énergie, la synthèse de polymères conducteurs ou de nanoparticules métalliques, ainsi que pour l'élaboration de dépôts métalliques, d'alliages et de semi-conducteur...

Il existe aussi de nombreuses études à caractère plus fondamental portant sur le comportement singulier des liquides ioniques. C'est par exemple le cas du phénomène de diffusion. En effet, certains auteurs ont observé une dépendance non-conventionnelle du coefficient de diffusion à la concentration en espèce électroactive. Plusieurs hypothèses sont envisagées suivant les auteurs. Pour certains, il ne s'agirait que d'un artefact dû à une mauvaise évaluation de la quantité d'espèce électroactive effectivement introduite dans la solution alors que pour d'autres cela fait partie des propriétés des liquides ioniques ou bien cela dépend de phénomènes encore non-élucidés. Il apparaît donc nécessaire de poursuivre les efforts de recherche dans le but de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Les auteurs ne peuvent qu'émettre des hypothèses sans toutefois pouvoir apporter de réelles explications.

Eu égard aux différentes propriétés physico-chimiques évoquées précédemment, nous avons choisi de ne travailler qu'avec des liquides ioniques basés sur la combinaison de l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (ou $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$) associé successivement à des cations N, N-dialkylimidazolium, N, N-dialkylpyrrolidinium et tétraalkylammonium. Ces familles de liquides ioniques comptent parmi les plus intéressantes pour le développement de nouvelles applications en électrochimie. En effet, elles présentent l'avantage d'être hydrophobes, dotées d'une relativement bonne conductivité électrique, d'une large fenêtre électrochimique ainsi que d'une viscosité modérée.

Chapitre 2 :

Les ultrasons de puissance

Chapitre 2 :

Les ultrasons de puissance

I/ Généralités sur les ondes ultrasonores :

1) Définition :

Les ultrasons sont des ondes vibratoires, généralement sinusoïdales, dont la fréquence est généralement comprise entre 16 kHz et quelques centaines de MHz (**figure A.2.1**). Ces ondes, inaudibles par l'homme, sont régies par les mêmes lois que celles qui régissent la transmission des sons (**annexe 1**). Ils se propagent dans tous les milieux possédant des propriétés d'élasticité (solide, liquide, et gaz) ^[137].

Ils sont généralement classés en deux domaines selon leur puissance et leur fréquence :

- Les ultrasons de faible puissance (inférieure à 1 Watt) et de très hautes fréquences (de 1 à 100 MHz).
- Les ultrasons de forte puissance (quelques dizaines de Watts) et de basses fréquences (de 16 kHz à quelques MHz).

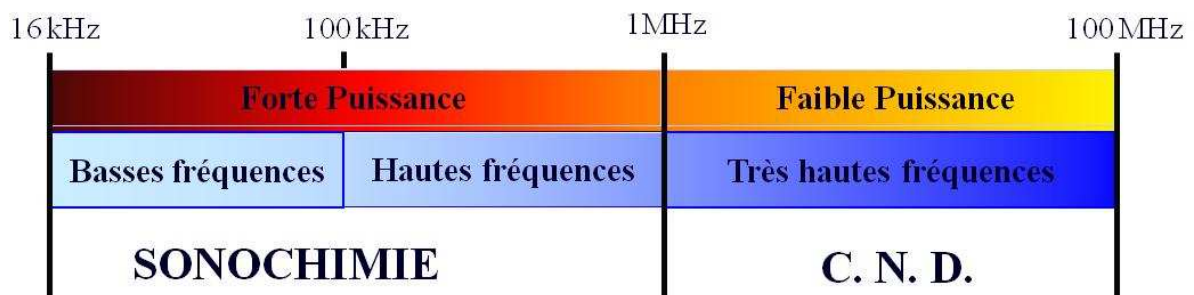


Figure A.2.1 : Les différents types d'ultrasons ^[138].

Cette classification reste très arbitraire et cette dernière tend à être modifiée par les avancées technologiques qui rendent désormais possible l'utilisation d'ultrasons de très hautes fréquences à de fortes puissances. On peut citer par exemple les transducteurs H.I.F.U. (High Intensity Focused Ultrasound) qui, de par leur forme concave, permettent de focaliser la puissance acoustique en une zone restreinte de l'espace. Les puissances générées à la zone focale sont très intenses. Cette technologie de transducteurs permet de repousser la limite supérieure des ultrasons de puissance à environ 5 MHz.

a) Les ultrasons de haute fréquence :

Généralement caractérisées par des fréquences comprises entre 1 et 100 MHz et des puissances inférieures à 1 Watt, ces ondes ultrasonores n'engendrent pas de modifications radicales du milieu de propagation ni des surfaces de réflexion. C'est pourquoi elles sont généralement utilisées pour transmettre de l'énergie, pour faire circuler une information au travers du milieu de propagation ou encore pour réaliser des contrôles non destructifs (C.N.D.), notamment en milieu hospitalier (échographie médicale). Le contrôle non destructif est basé sur la réflexion partielle de l'onde à l'interface de matériaux ayant des propriétés acoustiques différentes.

Cependant, les avancées technologiques rendent possible l'utilisation de ces mêmes ondes à de plus fortes puissances (quelques dizaines de Watts). Dans ce cas, l'onde ultrasonore interagit plus fortement avec le milieu de propagation. À titre d'exemple, Renaudin *et al.* ont rapporté l'utilisation d'ondes ultrasonores de très hautes fréquences (de 1 à 2 MHz) pour la nébulisation de liquides ^[139]. Les essais réalisés avec un générateur délivrant une puissance de 30 W ont démontré qu'il était possible de former une fontaine à la surface du liquide. Au-delà d'une certaine amplitude vibratoire, des gouttelettes sont arrachées à la surface du liquide. Le diamètre des gouttelettes formées est étroitement lié à la fréquence de l'onde ultrasonore ainsi qu'aux propriétés physico-chimiques du fluide (densité, viscosité, tension de surface) ^[139]. De même, les H.I.F.U. (High Intensity Focused Ultrasound) sont des transducteurs de très hautes fréquences (généralement comprises entre 1 et 5 MHz) qui permettent de travailler à de fortes puissances (une dizaine de Watts). Ces transducteurs particuliers, qui permettent de focaliser le champ ultrasonore en un point restreint de l'espace, trouvent par exemple des applications dans le domaine médical, notamment dans le cadre de l'ablation de cellules cancéreuses ^[140].

b) Les ultrasons de basse fréquence :

Ce sont des ondes acoustiques dont la fréquence est généralement comprise entre 20 kHz et quelques MégaHertz et qui mettent en œuvre des puissances électriques qui sont généralement de l'ordre de plusieurs dizaines de Watts.

Du fait des fortes puissances mises en œuvre et transmises au milieu, ils trouvent des applications dans des domaines industriels très variés (**tableau A.2.1**) en raison de l'intensité de l'interaction de l'onde ultrasonore avec le milieu irradié qui induit de nombreux effets physico-chimiques (mécaniques, thermiques et chimiques) ^[141, 142].

Dans le domaine des ultrasons de puissance, deux catégories d'ultrasons peuvent être distinguées en fonction de leur fréquence :

- De 16 kHz à 100 kHz, les ultrasons de basses fréquences.
- De 100 kHz à 5 MHz, les ultrasons de hautes fréquences.

Nettoyage :

- Bain de décapage,
- Lunettes, bijouterie,
- Instruments médicaux,
- Décoloration de textiles.

Mélange :

- Dispersion de pigments solides dans les liquides,
- Homogénéisation des liquides non-miscibles.

Précipitation :

- Traitement des fumées.

Soudage des plastiques :

- Fabrication de pièces thermoplastiques.

Coupe et découpe :

- Toutes sortes de matériaux : céramiques, denrées alimentaires.

Protection de l'environnement :

- Traitement des effluents,
- Décontamination des eaux usées.

Séparation :

- Filtration,
- Manipulation de particules solides.

Atomisation :

- Aérosols et sprays divers (taille et forme uniforme des gouttes).
-

Table A.2.1 : Exemples d'applications industrielles des ultrasons de forte puissance ^[141, 142].

2) Propagation d'une onde ultrasonore dans un fluide :

Lorsqu'une vibration acoustique se propage, elle met en mouvement les particules de matière du milieu de propagation. Ce dernier ne subit pas un mouvement d'ensemble, mais chaque « particule » oscille de part et d'autre de sa position d'équilibre et transmet le

mouvement à ses voisins en produisant une alternance de zones de compression et de dépression (ou de raréfaction) (**figure A.2.2**). Les ondes ultrasonores peuvent se propager dans tous les milieux possédant des propriétés d'élasticité (gaz, liquides et solides) ; c'est-à-dire qui sont déformables réversiblement ^[137].

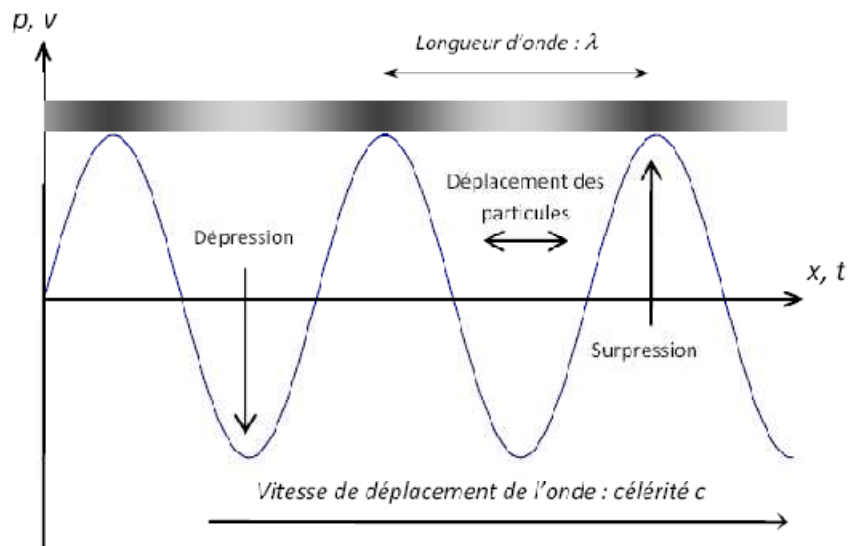


Figure A.2.2 : Modèle de propagation d'une onde.

Le mécanisme de propagation d'une onde acoustique dans un fluide peut en première approximation être décrit par un modèle linéaire ne considérant que le cas d'une onde plane se propageant dans un milieu supposé infini (**annexe 1**). En sonochimie les milieux de propagation sont finis, les bornes correspondent aux limites physiques du sonoréacteur ou de la phase liquide. L'onde ultrasonore est alors réfléchi aux interfaces (frontières entre deux milieux possédant des propriétés acoustiques différentes), ce qui donne naissance à un système d'ondes stationnaires (résultant de la superposition de l'onde progressive et de l'onde régressive) (**annexe 1**). En plus de ce phénomène de réflexion aux interfaces intervient un phénomène d'atténuation qui résulte des diverses interactions possibles de l'onde acoustique avec le milieu de propagation. En effet dans un fluide réel, une fraction plus ou moins importante de l'énergie vibratoire est dissipée dans le milieu de propagation. Il y a alors amortissement de l'onde acoustique.

Le déplacement des particules de fluide au passage d'une onde amortie à une distance x de la source s'écrit :

$$A = A_m \cdot \exp^{(-\alpha_{att} \cdot x)} \quad (\text{A.2.1})$$

Avec α_{att} , le coefficient d'atténuation acoustique (en m^{-1}).

De même, la décroissance de l'intensité acoustique s'écrira :

$$I_a = I_0 \cdot \exp^{(-2\alpha \cdot x)} \quad (\text{A.2.2})$$

Nous pouvons remarquer que l'intensité acoustique diminue plus vite que l'amplitude de déplacement.

Deux phénomènes sont à l'origine de l'atténuation de l'onde :

- **La diffusion du rayonnement ultrasonore** dans toutes les directions de l'espace à cause de l'hétérogénéité dans le milieu de propagation, comme par exemple la présence de bulles de cavitation.
- **L'absorption de l'onde** qui est due à trois causes :
 - ✓ La viscosité du fluide qui est à l'origine des frottements internes des particules du fluide entre elles mais aussi des particules du fluide sur les parois.

Le coefficient d'amortissement dû à la viscosité du fluide s'écrit :

$$\alpha_{vis} = \frac{\omega^2}{2 \cdot \rho_0 \cdot c^3} \cdot \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_d \right) \quad (\text{A.2.3})$$

Avec, η_d le coefficient de viscosité de cisaillement (ou viscosité dynamique), qui est lié aux contraintes tangentielles lors du glissement relatif de deux couches de fluide adjacentes, et η_v le coefficient de viscosité de volume (second coefficient de viscosité) qui est lié aux variations de volume du fluide ($\eta_v = \lambda_1 + \frac{2}{3} \mu_1$).

- ✓ La conductivité thermique qui est responsable des échanges de chaleur entre les zones comprimées (dont la température augmente) et les zones du fluide relaxées (dont la température diminue).

D'après Mason et Lorimer ^[141], il faut prendre en compte l'absorption acoustique due à la conductivité thermique du fluide. En effet, il existe des échanges de chaleur entre les zones de compression (qui subissent une élévation de la température) et les zones de relaxation (qui subissent une baisse de la température). Il apparaît qu'une unité de volume donnera moins d'énergie lors de sa détente qu'elle n'en a reçue lors de sa compression. Il y a donc une perte d'énergie acoustique. Une expression du coefficient d'atténuation dû à l'absorption thermique a été établie par Kirchoff :

$$\alpha_{th} = \frac{\omega^2}{2\rho_0 \cdot c^3} \cdot \frac{K \cdot (\gamma - 1)}{C_p} \quad (A.2.4)$$

- ✓ La relaxation moléculaire qui traduit, pour un fluide polyatomique, un échange d'énergie entre l'onde acoustique et les mouvements internes des molécules (translation, rotation, vibration).

Selon Jordan ^[143], il faut introduire un facteur de relaxation moléculaire dans le calcul de l'absorption acoustique. Pour Fox et Rock, ce facteur de relaxation est à prendre en compte pour les basses fréquences, mais devient négligeable pour les hautes fréquences, quand la période du signal est plus courte que le temps de relaxation (τ) ^[144]. Dans le cas où le temps de relaxation du liquide est beaucoup plus faible que la période de l'onde (c'est-à-dire, lorsque la fréquence de l'onde est faible), le coefficient d'atténuation dû à la relaxation moléculaire s'écrit ^[145] :

$$\alpha_{rel} = \frac{\omega^2 \tau}{2c} \quad (A.2.5)$$

L'absorption acoustique totale (α_{att}) comporte donc un terme dû à la viscosité (α_{vis}), un terme dû à la conductivité thermique du fluide (α_{th}) ainsi qu'un terme dû à la relaxation moléculaire (α_{rel}) :

$$\alpha_{att} = \alpha_{vis} + \alpha_{th} + \alpha_{rel} = \frac{\omega^2}{2 \cdot \rho_0 \cdot c^3} \cdot \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_d + \frac{k_T \cdot (\gamma - 1)}{C_p} \right) + \frac{\omega^2 \tau}{2c} \quad (A.2.6)$$

L'inconvénient de cette expression est que la valeur de η_v ne peut être calculée théoriquement et ne peut être déterminée qu'en mesurant le coefficient d'absorption acoustique de l'onde dans le milieu considéré.

Fox et Rock ont étudié l'absorption des ondes sonores à des fréquences variant de 7 à 50 MHz ^[144]. Cette étude a permis d'établir une relation empirique qui donne le coefficient d'absorption acoustique en fonction de la fréquence de l'onde et du milieu considéré. À titre d'exemple : $\alpha_{\text{eau}} = 21,5 \cdot 10^{-15} f^2$ et $\alpha_{\text{air}} = 5,6 \cdot 10^{-7} f^2$. Cependant, il est important de noter que cette étude n'a été réalisée que pour de très hautes fréquences et que relations ainsi obtenues ne sont donc pas applicable aux basses fréquences.

Il faut remarquer que, dans le cas de liquides, les valeurs de α mesurées sont fréquemment plusieurs centaines de fois plus élevées que les valeurs théoriques ce qui induit une absorption beaucoup plus rapide de l'onde. L'écart ainsi observé est dû aux différentes hypothèses formulées. En effet, pour les calculs théoriques, le fluide est généralement considéré comme incompressible. Cette hypothèse permet de s'affranchir de l'influence du second coefficient de viscosité. De plus, la contribution de la relaxation moléculaire est généralement négligée. Finalement, les calculs théoriques sont généralement effectués en supposant un milieu parfaitement homogène. Cette dernière hypothèse est d'autant plus fautive que l'on se place dans le cadre d'un milieu cavitant.

D'après Nyborg ^[138] les bulles vibrant dans un champ acoustique agissent comme autant de sources secondaires. Leurs oscillations créent un champ acoustique qui se superpose au champ acoustique ambiant. Dans l'eau, le coefficient d'atténuation dû aux bulles s'écrit :

$$\alpha_{\text{bulles}} = \frac{291}{\delta} \cdot \pi R_0^2 \quad (\text{A.2.7})$$

3) La cavitation acoustique :

L'action des ultrasons sur le milieu de propagation est en grande partie due au phénomène de cavitation acoustique ; c'est-à-dire la formation au sein du liquide de cavités résonantes. En effet, l'établissement d'un système d'ondes stationnaires engendre la formation de zones successives de compression et de dépression venant s'ajouter à la pression régnant au sein du liquide ^[146]. Lorsque la variation de pression est suffisamment importante pour vaincre les forces de cohésion s'exerçant dans le liquide, il se crée des bulles de cavitation contenant soit des gaz dissous dans le liquide soit de la vapeur en équilibre avec le liquide, voire un mélange des deux ^[147]. Ces bulles grossissent sous l'effet du champ acoustique jusqu'à atteindre une taille critique. Au-delà, la bulle implose en libérant des énergies extrêmement importantes au

sein du liquide. Chaque bulle de cavitation constitue un véritable micro-réacteur dans lequel sont atteintes des températures et des pressions localement très élevées (plusieurs milliers de K et quelques centaines d'atmosphères) ^[148]. Cette description du phénomène de cavitation n'est valable que pour des liquides idéaux ; c'est-à-dire des liquides parfaitement purs. La saturation de l'atmosphère et du milieu par un gaz induit la préexistence dans le milieu de bulles microscopiques qui constituent de véritables germes de nucléation. La présence de poussières de taille microscopique dans le milieu favorise également la formation des bulles de cavitation. En outre, il a été constaté que les bulles de cavitation n'implosent pas de la même manière selon qu'elles se situent au sein du liquide ou à proximité d'une surface solide. Au cœur du liquide, l'implosion est symétrique alors qu'au voisinage d'une surface solide, l'implosion devient asymétrique. L'implosion asymétrique des bulles de cavitation génère des microjets de liquide très violents orientés vers la surface. Ces derniers, pouvant atteindre des vitesses de l'ordre de 100 m.s^{-1} , seraient à l'origine des dégradations par l'érosion des surfaces lors d'une sonication ^[149]. De plus, cette implosion asymétrique conduit à une importante augmentation de l'agitation et donc du transfert de matière à l'interface obstacle/milieu réactionnel. Ce phénomène est particulièrement recherché en sonoélectrochimie ^[150].

a) Les différents types de cavitation :

Le comportement des bulles de cavitation dépend de leur taille et de la nature du champ ultrasonore local, qui détermine leur stabilité ou leur implosion ^[151]. Flynn ^[152] a établi un formalisme mathématique permettant de décrire les mouvements dynamiques des bulles de cavitation soumises à un champ de pression acoustique. Les solutions numériques obtenues ont permis de classer les bulles de cavitation en deux familles (la cavitation transitoire et la cavitation stable) selon l'évolution temporelle des bulles.

(i) Les bulles de cavitation « transitoires » :

Selon Flynn ^[153], le modèle de la bulle de cavitation « transitoire » décrit le comportement dynamique d'une bulle dont le rayon maximal R_{\max} dépasse le rayon de seuil dynamique $R_{\text{Dynamique}}$.

Avec l'augmentation du rayon maximal R_{\max} , l'intervalle de temps durant lequel les températures et les pressions à l'intérieur de la bulle sont très élevées devient de plus en plus

court. Ce temps est de l'ordre de la nanoseconde. Par conséquent, les effets dissipatifs de la conduction thermique et de la viscosité deviennent de moins en moins importants. L'implosion des bulles non amortie est d'une grande violence. Il apparaît que la fraction d'énergie perdue par dissipation diminue avec l'augmentation de l'amplitude du mouvement, alors que la quantité d'énergie interne de la bulle augmente rapidement. La violence de l'implosion des bulles « transitoires » n'est limitée que par la compressibilité du liquide.

Les formulations mathématiques établies par Prosperetti ^[154] ont permis la détermination théorique de la température et de la pression internes de la bulle. Lors de l'implosion de bulles de cavitation transitoires, les températures peuvent atteindre localement 5 000 K et les pressions sont de l'ordre de 10^7 Pa.

D'après Moholkar et al. ^[155], la taille typique des bulles de cavitation transitoires est comprise entre 2 et 10 μm . En réalité, le paramètre qui permet de définir une bulle comme étant une bulle de cavitation transitoire, est le rapport entre son rayon d'équilibre et son rayon critique. Pour un domaine de fréquence de 20 à 100 kHz, ce rapport est égal à 2 pour les bulles transitoires.

Pour Luther ^[156], la plupart des bulles ont un rayon d'équilibre égal à 10 μm . Ce rayon d'équilibre est largement inférieur au rayon d'équilibre (165 μm) prédit par la théorie ^[157].

(ii) Les bulles de cavitation stables :

La définition des bulles de cavitation dites « stables » est directement liée à celle des bulles de cavitation transitoires. En effet, le terme de cavitation stable définit un modèle dynamique pour une bulle de cavitation dont le rayon maximum n'est jamais supérieur au rayon de seuil dynamique ^[153]. La notion de bulle de cavitation « stable » a été introduite pour représenter les bulles qui oscillent pendant des intervalles de temps relativement longs. Le comportement des bulles « stables » dépend de l'amplitude du rayon maximal R_{max} par rapport au rayon critique « R_c » et au rayon de transition $R_{\text{transition}}$, mais également de la position du rayon d'équilibre R par rapport au minimum du $R_{\text{Dynamique}}$.

Il est possible de séparer les bulles de cavitation « stables » en deux sous catégories selon leur taille :

- Les petites bulles qui ont un rayon R inférieur à $5\ \mu\text{m}$. Le mouvement d'une petite bulle tend à être isothermale ($R_{\text{max}} < R_{\text{transition}}$) quand R_{max} est inférieur au rayon critique « R_c » et que les forces de pression contrôlent complètement le mouvement de la bulle. Pendant la contraction de la bulle l'énergie cinétique est transférée à l'interface de la bulle. Ainsi la croissance de la densité d'énergie dans la petite bulle de cavitation est toujours limitée par les processus dissipatifs.
- Les grandes bulles « stables » de cavitation dont le rayon R est supérieur à $5\ \mu\text{m}$. Cette fois, le mouvement tend à être contrôlé par les forces de pression ($R_{\text{max}} < R_c$) mais le mouvement tendra à être adiabatique seulement si R_{max} est supérieur à $R_{\text{transition}}$. Généralement, les forces de pression dominent les forces d'inertie par conséquent la croissance de l'énergie interne pendant la contraction est limitée par le taux de transfert de l'énergie cinétique, plutôt que par les effets dissipatifs.

Les bulles de cavitation « stables » implosent beaucoup moins violemment que les bulles de cavitation « transitoires » en raison de la présence de vapeur de liquide et de gaz. Elles oscillent de façon non linéaire autour d'une taille de pseudo-équilibre pendant plusieurs cycles acoustiques (**figure A.2.3**). A chaque cycle, leur volume augmente par diffusion rectifiée jusqu'à atteindre une taille lui permettant de vibrer à la même fréquence que les ondes acoustiques. La diffusion rectifiée signifie que le flux de gaz et de vapeur entrant dans la bulle lors de la phase d'expansion est plus important que le flux de gaz et de vapeur sortant de la bulle lors de la phase de compression. Ainsi les gaz contenus dans la bulle amortissent l'implosion. Les températures atteignent à peu près $1\ 800\ \text{K}$ ^[158]. Sato ^[159] a observé que les bulles de cavitation stables sont plus nombreuses aux hautes fréquences (quelques centaines de kHz).

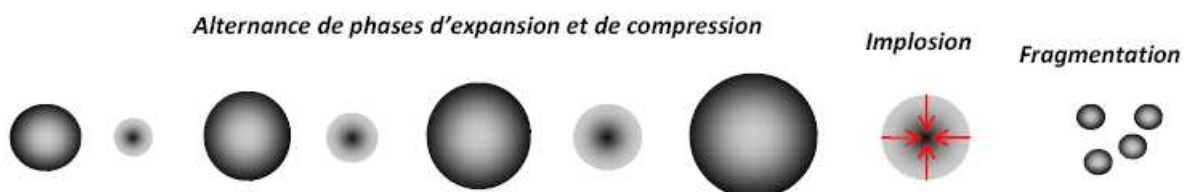


Figure A.2.3 : Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore par diffusion rectifiée.

b) Notion de seuil de cavitation :

Pour que la cavitation ait lieu, un seuil de puissance doit être atteint ^[151, 157]. Ce dernier, appelé seuil de cavitation, est de l'ordre de 0,5 W/cm² (surface de la source vibrante) à 20 kHz pour l'eau et de quelques W/cm² pour les solvants organiques. Plusieurs modèles prédictifs, plus ou moins élaborés, ont été développés dans le but de mieux comprendre les mécanismes liés à la formation, la croissance puis à l'implosion de bulles de cavitation au sein d'un fluide (**annexe 2**). Ces modèles théoriques, basés sur un grand nombre d'hypothèses simplificatrices, sont difficilement applicables aux cas réels. Une approche plus expérimentale de l'étude du phénomène de cavitation s'avère nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu au sein d'un sonoréacteur. Plusieurs études ont été menées dans le but de mieux comprendre l'influence des principaux paramètres ^[147, 160]. Parmi les paramètres les plus fréquemment étudiés, nous retrouvons la puissance et la fréquence de l'onde ultrasonore, la température du milieu de propagation, la présence éventuelle d'impureté ou de gaz dissous, la viscosité du liquide, la pression extérieure... Dans ce paragraphe, nous tenterons dans la mesure du possible de dresser un bilan des principaux résultats disponibles dans la littérature.

(i) Fréquence de l'onde :

L'augmentation de la fréquence de l'onde ultrasonore a une influence néfaste sur le phénomène de cavitation ^[161]. Esche a en effet montré que le seuil de cavitation croît avec la fréquence de l'onde ^[162]. Il apparaît que la variation est faible entre 20 et 60 kHz mais que l'effet de la fréquence devient de plus en plus important au-delà de 100 kHz. En effet, plus la fréquence de l'onde est élevée, plus les cycles de compression et de détente sont courts. Le phénomène de cavitation devient alors de plus en plus difficile à obtenir.

(ii) Intensité acoustique :

L'augmentation de l'intensité du champ acoustique contribue à favoriser le phénomène de cavitation. En effet, il a été remarqué que la cavitation est plus facilement observée à haute fréquence lorsqu'on augmente l'intensité acoustique. L'implosion des bulles de cavitation sera d'autant plus violente que l'intensité sera élevée ; c'est-à-dire que les températures et les pressions développées lors de l'implosion de bulles de cavitation seront plus élevées. Pourtant, l'influence de l'intensité acoustique atteint rapidement ses limites : en effet, la taille de la bulle est directement liée à l'amplitude de l'onde (et donc à l'intensité acoustique). Au-

delà d'une certaine intensité acoustique, la taille de la bulle de cavitation sera telle que son implosion sera impossible, il n'y aura alors pas de cavitation.

(iii) Nature du liquide :

Les caractéristiques physiques des liquides jouent un rôle important dans le phénomène de cavitation.

Compressibilité : La compressibilité du liquide est un paramètre qui influence considérablement la propagation de l'onde sonore dans le liquide ainsi que la dynamique des bulles de cavitation.

Tension superficielle : La tension superficielle reflète la cohésion du liquide. Une diminution de la tension superficielle permet d'abaisser le seuil de cavitation. On notera par exemple que la tension de surface du [Bmim] [Tf₂N] est de 0,0328 N.m⁻¹ à 293 K, ce qui est environ deux fois plus faible que pour l'eau (0,073 N.m⁻¹).

Pression de vapeur : L'intensité acoustique à appliquer pour provoquer la cavitation est d'autant plus élevée que la pression de vapeur est faible. Cependant, une faible pression de vapeur permet d'obtenir une cavitation plus intense. En effet, la température dégagée lors de l'implosion de bulles de cavitation est généralement plus élevée quand la pression de vapeur est faible. Ceci est généralement attribué à la très faible quantité de vapeur disponible pour l'amortissement de l'implosion de la bulle de cavitation. Dans le cas des liquides ioniques, la tension de vapeur est considérée comme nulle. L'implosion des bulles sera donc particulièrement violente dans ces milieux.

Viscosité : La viscosité d'un liquide est liée aux forces de cohésion s'exerçant au sein de ce dernier : plus la viscosité du liquide est importante, plus les forces de cohésions de celui-ci sont intenses. Le phénomène de cavitation sera donc plus difficile à obtenir dans des liquides visqueux ^[161]. En plus de s'opposer à la formation de bulles de cavitation, les hautes viscosités atténuent fortement l'onde sonore. Les liquides ioniques sont caractérisés par des viscosités importantes. À titre d'exemple, le [Bmim] [Tf₂N] a une viscosité de 55,6 mPa.s à 20 °C. Le phénomène de cavitation devrait donc être plus difficile à obtenir dans les liquides ioniques.

(iv) Température :

Le phénomène de cavitation acoustique nécessite des ondes ultrasonores de plus faible intensité lorsque la température du milieu irradié augmente ^[161]. Cela est principalement dû à une diminution de la viscosité et à l'augmentation de la tension de vapeur du liquide liée à l'échauffement du milieu. Néanmoins, l'énergie libérée lors de l'implosion des bulles de cavitations (et donc indirectement les effets physico-chimiques résultants) est plus faible à haute température. Cette baisse de l'intensité de cavitation est généralement attribuée à l'amortissement de l'implosion de la bulle par la vapeur de liquide et par les gaz dissous.

(v) Présence d'impuretés et de gaz dissous :

Les impuretés et les gaz dissous présents en solution sont autant d'éléments d'hétérogénéité qui constituent des zones de désorganisation du liquide ^[163, 164]. Ces zones constituent de véritables sites de nucléation favorisant la formation de bulles de cavitation ^[161]. En effet, lorsqu'un gaz est dissous dans un liquide, il peut se former des bulles de tailles microscopiques. Celles-ci vont osciller et croître sous l'effet du champ acoustique en donnant naissance à des bulles de cavitation. Le phénomène de cavitation est donc plus difficile à obtenir que dans le cas d'un liquide parfaitement dégazé.

Il est à noter que la température développée lors de l'implosion des bulles de cavitation est liée à la nature des gaz présents en solution. En effet, conformément à la théorie du point chaud, la température développée lors de l'implosion de bulles de cavitation est liée au rapport des chaleurs massiques ($\gamma = \frac{C_p}{C_v}$) ainsi qu'à la conductivité thermique des gaz. Pour

les gaz ayant une conductivité thermique élevée, la température atteinte lors de l'implosion de la bulle sera plus faible car une partie de l'énergie est rapidement transmise au liquide.

(vi) Pression extérieure :

La propagation des ultrasons dans un liquide provoque des cycles de compression et de détente. Au cours de ces cycles, il se crée des zones de surpression et de dépression venant s'ajouter à la pression régnant dans le liquide. Le phénomène de cavitation apparaît lorsque la pression minimale atteinte au cours du cycle de détente compense l'énergie de cohésion du liquide. L'application d'une surpression au sein du liquide a pour effet d'augmenter la valeur de la pression minimale ^[161].

Théoriquement, l'application d'une très grande surpression devrait permettre d'éliminer totalement le phénomène de cavitation. Néanmoins, l'expérience montre que, même en appliquant de très fortes surpressions au liquide, l'application d'un champ acoustique d'intensité suffisamment importante permet d'observer le phénomène de cavitation ^[165].

II / Les effets des ultrasons :

L'onde ultrasonore interagit avec le milieu de propagation. Ces interactions, plus ou moins intenses selon la puissance et la fréquence de l'onde, peuvent être mécaniques (formation de geysers), physiques (érosion d'une surface solide, dépassivation de la surface d'une électrode, émulsification d'une solution) ou chimiques (production d'espèces radicalaires, d'éléments excités). Ces interactions sont dues au phénomène de cavitation acoustique ainsi qu'aux micro-courants acoustiques qui constituent un type inhabituel d'écoulement.

1) Les effets mécaniques et physiques :

Le passage d'une onde ultrasonore au sein d'un fluide induit des effets mécaniques et physiques. En plus du phénomène de cavitation, d'autres phénomènes mécaniques ou physiques ont été observés comme par exemple la pression de radiation, les courants acoustiques, les effets thermiques et les phénomènes de sonoluminescence.

a) La pression de radiation :

Tout objet (bulle, particule, interface...) placé dans un champ acoustique subit une force de pression qui est appelée pression de radiation. Cette pression de radiation est généralement considérée comme étant une moyenne temporelle non nulle de la pression. Elle dépend de la masse volumique mais aussi d'un effet non linéaire d'ordre 2 de la pression. Ainsi cette pression de radiation reste toujours très petite devant la pression acoustique. Il est d'usage de distinguer deux types de pressions de radiation ^[166] :

- La pression de Rayleigh est définie comme étant la différence entre la pression moyenne exercée sur une surface en mouvement à une vitesse faible (de l'ordre de la vitesse particulière induite par le passage de l'onde ultrasonore) et la pression qui existerait sur un fluide au repos de même densité.

$$P_{\text{rad,rayl}} = \frac{(1+\gamma)I_a}{2c} \quad (\text{A.2.8})$$

- La pression de radiation de Langevin est définie comme la différence entre la pression moyenne au niveau d'un obstacle immergé dans un fluide soumis à un champ acoustique et la pression dans le même milieu au repos derrière l'obstacle.

$$P_{\text{rad,lang}} = (1+\mathbf{R}) \frac{I_a}{c} \quad (\text{A.2.9})$$

La pression de radiation la plus fréquemment utilisée en sonochimie est la pression de Langevin, car elle s'applique aux systèmes ouverts à l'atmosphère, tandis que la pression de Rayleigh est utilisée dans le cas d'un tube fermé.

On définit la force de radiation sur une surface Ω par la relation :

$$F_{\text{rad}} = P_{\text{rad}} \Omega \quad (\text{A.2.10})$$

Lorsque la réflexion de l'onde à l'interface est imparfaite, l'onde transmise au second milieu crée une pression de radiation pouvant éventuellement déformer l'interface. À titre d'exemple, dans le cas d'une interface eau / air, la réflexion partielle de l'onde engendre un soulèvement de l'interface qui peut conduire, sous certaines conditions à la formation d'un geyser. Cette pression de radiation dépend de la différence de masse volumique entre les deux milieux.

Selon Bogorodski, la hauteur du geyser observé est directement proportionnelle à l'intensité ultrasonore. En négligeant l'écoulement induit par la propagation des ultrasons et en ne tenant pas compte de la pression de radiation, on aura ^[142] :

$$H_g = A_g I_a \quad (\text{A.2.11})$$

b) Les courants acoustiques :

Les courants acoustiques correspondent à la mise en mouvement à grande échelle du milieu de propagation. Ces courants acoustiques ont été observés pour la première fois par Faraday en 1831. Nous pouvons distinguer deux types de courants acoustiques :

- 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,
- Le courant de Rayleigh, pour lequel les tensions de Reynolds agissent sur les couches limites acoustiques qui se développent le long des parois solides.

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux courants d'Eckart, également connus sous le nom de « vent de quartz », qui sont liés à l'absorption acoustique dans le fluide.

Lorsqu'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. Puisque l'onde est absorbée, il existe un gradient d'énergie au sein du liquide qui correspond à une force F_z , définie par la relation suivante ^[167] :

$$F_z = \frac{2\alpha_{\text{att}}}{\rho c} I_a \quad (\text{A.2.12})$$

Eckart a proposé de calculer la vitesse relative des courants acoustiques pour une onde. Il utilise les équations classiques de l'hydrodynamique d'un fluide visqueux et compressible pour établir une équation de la vitesse des courants acoustiques. 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 donnée par la relation ^[151, 168, 169] :

$$U(r) = \frac{\alpha I_a R_t^2}{\eta_d c} G(r) \quad (\text{A.2.13})$$

$G(r)$ étant un facteur géométrique dépendant du rayon du transducteur « R_t » et du réacteur « R_r », pour un transducteur plan. Eckart donne les expressions suivantes :

- Pour $0 \leq r_x \leq R_t$:

$$G(r) = \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{r_x^2}{R_t^2} \right) - \left(1 - \frac{R_t^2}{2R_r^2} \right) \left(1 - \frac{r_x^2}{R_r^2} \right) - \ln \left(\frac{R_t}{R_r} \right) \right] \quad (\text{A.2.14})$$

- Pour $R_t \leq r_x \leq R_r$:

$$G(r) = \left[\left(1 - \frac{R_t^2}{2R_r^2} \right) \left(1 - \frac{r_x^2}{R_r^2} \right) - \ln \left(\frac{R_t}{R_r} \right) \right] \quad (\text{A.2.15})$$

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

$$U(r=0) = \frac{\alpha_{\text{att}} I_a R_t^2}{\eta_d c} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{R_t^2}{2R_r^2} - 1 \right) - \ln \left(\frac{R_t}{R_r} \right) \right] \quad (\text{A.2.16})$$

De nombreux travaux portant sur l'étude des courants acoustiques sont disponibles dans la littérature. À titre d'exemple, Fogler *et al.* ont déterminé des vitesses acoustiques à 20 et 800 kHz ^[170]. Les résultats montrent que les mouvements convectifs observés à 20 kHz diffèrent de ceux observés à 800 kHz. Il apparaît en effet que les vitesses acoustiques déterminées à 800 kHz (qui sont comprises entre 0,3 et 0,5 m.s⁻¹) sont plus faibles que celles mesurées à 20 kHz (allant de 0,7 à 1 m.s⁻¹) ^[170]. Leurs valeurs s'avèrent bien supérieures à celles calculées par les formules d'Eckart (qui vont de quelques mm.s⁻¹ à quelques cm.s⁻¹). Gould a mesuré des vitesses de l'ordre de 1 cm.s⁻¹ à 20 kHz ^[171]. Plus récemment, Mandroyan *et al.* ont déterminé, à 20 et 40 kHz, des vitesses de l'ordre de quelques dizaines de cm.s⁻¹ ^[172]. Ces valeurs se rapprochent alors des valeurs calculées par les formules d'Eckart. Bien que les résultats ne se rejoignent pas, tous s'accordent à penser que les mouvements convectifs sont à l'origine des macro-mélanges qui interviennent dans le processus de transfert et qui jouent un rôle non négligeable en sonochimie.

Il est à noter que la pression de radiation peut également induire un courant acoustique au sein d'un fluide cavitant par son action sur les bulles de cavitation. De plus, il apparaît que l'échauffement du transducteur au cours de son fonctionnement (dû aux pertes d'énergie lors de la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique) peut également être responsable d'un mouvement convectif du liquide. Ce phénomène est particulièrement visible à basses fréquences.

Lightill aborde un autre phénomène appelé micro-mélange ^[173]. Ce phénomène, dont la participation au macro-mélange est négligeable, joue cependant un rôle important pour tous les phénomènes de diffusion et de migration de radicaux à proximité des bulles. Son apparition est étroitement liée à l'apparition du phénomène de cavitation. Il est dû à la formation de l'onde de choc qui accompagne principalement l'implosion des bulles de cavitation stable. Les forces de frictions ainsi mises en jeu créent, dans des régions très localisées du liquide, des circulations de fluide indépendantes du temps et de la pulsation autour des bulles de cavitation.

c) Les microjets et les ondes de choc :

L'implosion d'une bulle de cavitation diffère selon qu'elle a lieu au cœur du liquide ou à proximité d'une surface rigide. Au milieu du liquide, la bulle implose de façon symétrique alors qu'au voisinage d'une paroi, l'implosion devient asymétrique et génère un pic de pression extrêmement intense (plusieurs centaines de MPa voire de GPa). Chaque pic de pression est très localisé. Il s'exerce sur une zone dont la taille est de l'ordre de quelques microns. Ce phénomène est également très bref puisqu'il est généralement admis que sa durée est de l'ordre de la microseconde. Ces pics de pression sont les conséquences de deux mécanismes : l'onde de choc (due à l'implosion de la bulle) et les microjets (issus de l'implosion asymétrique de la bulle).

A proximité d'une surface solide, la bulle s'effondre sur elle-même en entraînant un microjet dirigé vers la paroi ^[174]. Selon Brujan *et al.*, au moment de l'impact du microjet avec la surface, la bulle prend une forme toroïdale (**figure A.2.4**) ^[175].



Figure A.2.4 : Implosion d'une bulle de cavitation (dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm) à 10 Hz à proximité d'une surface rigide, photographie réalisée par L. Crum ^[176].

La vitesse des microjets peut atteindre plusieurs centaines de mètres par seconde. Elle dépend principalement de la pression à laquelle est soumise la bulle au moment de l'implosion. Cette vitesse dépend également des caractéristiques physico-chimiques du fluide. À titre d'exemple, il apparaît que la vitesse du microjet est moins importante pour un fluide non-Newtonien (c'est-à-dire un fluide pour lequel il n'existe pas de relation de proportionnalité entre le gradient de vitesse et la contrainte de cisaillement) ^[177]. Lorsque le microjet atteint la surface rigide, la bulle a la forme d'un anneau. Vers la fin de l'implosion le volume de la bulle, qui dépend de la pression interne des gaz contenus dans la bulle, augmente rapidement, créant ainsi une résistance à l'implosion ce qui a pour conséquence la formation d'ondes de chocs sur la surface rigide ^[178].

d) Les effets thermiques :

Lors de la propagation des ondes ultrasonores, une partie de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur dans le milieu. Ce phénomène thermique est, par exemple, à l'origine de l'utilisation des ultrasons pour la soudure des plastiques. L'élévation de la température au sein du milieu contribue à la création de courants convectifs. La quantité d'énergie transmise varie suivant les caractéristiques physico-chimiques du fluide. Ces effets thermiques ont plusieurs origines.

Ils sont dû à l'atténuation de l'onde au cours de sa propagation dans le fluide. Comme nous l'avons vu précédemment, l'atténuation de l'onde est liée à plusieurs paramètres physico-chimiques dont la viscosité et la conduction thermique. En effet, les régions de hautes pressions ont une température plus élevée que celles de basse pression. Le système tend à revenir à un état d'équilibre : il se produit donc un transfert de chaleur. Lors du cycle acoustique suivant une zone comprimée redonne moins d'énergie lors de sa détente qu'elle n'en a reçue lors de sa compression.

Il existe d'autre part une autre manifestation thermique qui est l'échauffement par friction. Si deux milieux (cas d'une interface air/eau) ont des impédances acoustiques différentes, alors les amplitudes de vitesses des particules seront également différentes. Il existera alors des frottements mutuels entre les particules des différents milieux. Il en résulte un échauffement inhomogène, particulier à chaque discontinuité acoustique. En suivant le même raisonnement, il apparaît que les grosses bulles, qui possèdent un mouvement vibratoire qui leur est propre, contribuent également à l'élévation de la température.

Une partie de l'élévation de la température est également attribuable à l'échauffement du transducteur piézo-électrique du fait des pertes d'énergie (sous forme de chaleur) lors de la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique.

e) La sonoluminescence :

En 1939, Harvey introduit pour la première fois la notion de sonoluminescence ^[142]. Ce terme désigne l'émission de lumière au sein d'un liquide sous l'influence des ultrasons. La sonoluminescence est une conséquence directe du phénomène de cavitation. Cependant, son origine est encore mal connue et pourrait être expliquée soit par une théorie électrique, soit

par une théorie thermique (théorie du point chaud). Actuellement deux grands courants s'opposent ^[158].

➤ La théorie du point chaud :

Selon cette théorie, les températures atteintes dans la bulle au moment de l'implosion sont suffisantes pour provoquer une émission lumineuse semblable à celle d'un corps noir ^[179]. Par ailleurs, des molécules excitées (provenant de la recombinaison des radicaux libres) se désactivent en émettant des raies lumineuses. Au cours de la phase de compression, le gaz et la vapeur contenus dans la bulle sont rapidement comprimés. Étant donné que le transfert thermique est plus lent que le temps d'implosion de la bulle, deux zones de température sont à considérer. Selon Suslick, ces deux zones distinctes correspondent à deux zones de réactivité différente ^[180]. À l'intérieur de la bulle, la température est proche de 5200 K alors qu'elle n'est que d'environ 1900 K dans la couche de diffusion qui entoure la bulle. Ces conditions de température dans les deux zones ont été déterminées expérimentalement dans de l'eau à l'aide de réactions bien connues dont les cinétiques sont fonction de la température ^[181]. Des essais ont été menés dans le but de déterminer la température atteinte lors de l'implosion d'une bulle de cavitation dans des liquides ioniques ^[182]. Intuitivement, nous nous attendons à rencontrer des températures plus élevées dans le cas de liquides ioniques, en raison notamment de leur très faible volatilité. Des essais ont été menés sur du [Emim] [EtSO₄] pur ^[182]. Ces essais ont révélés 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) ^[181, 183, 184]. Il apparaît 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 ^[182].

Pour résumer, selon la théorie du point chaud, le phénomène de sonoluminescence résulte de deux phénomènes. D'une part, les hautes températures atteintes à l'intérieur des bulles provoquent une émission lumineuse continue comparable à celle d'un corps noir. D'autre part, les molécules excitées, de part leur désactivation, émettent des raies lumineuses caractéristiques. Ce dernier mécanisme explique les raies qui se superposent au spectre continu.

➤ **La théorie électrique :**

La théorie électrique considère l'existence d'une double couche électrique à la surface de la bulle. Les bulles de cavitation, ainsi chargées électriquement, se déchargent par effet couronne lors de l'implosion. Cette décharge électrique engendre l'ionisation des gaz rares présents dans la bulle et crée un plasma qui est à l'origine de l'émission lumineuse. Toutefois cette hypothèse est discutée car certains auteurs pensent qu'il est peu probable que les bulles éjectées lors de la fragmentation puissent se charger électriquement ^[185].

2) Les effets chimiques :

L'implosion de bulles de cavitation transitoire libère des énergies très importantes. Chaque bulle de cavitation constitue un véritable micro-réacteur dans lequel sont atteintes des températures et des pressions qui peuvent être localement très élevées (plusieurs milliers de K et quelques centaines d'atmosphères). Ces conditions extrêmes peuvent engendrer la scission des molécules du milieu de propagation pour donner naissance à des espèces radicalaires très réactives. Ces radicaux sont ensuite dispersés dans le liquide par l'intermédiaire des courants acoustiques. Ce phénomène est à l'origine de la sonochimie. Dans ce paragraphe, nous dresserons un rapide bilan des effets chimiques induits par les ultrasons.

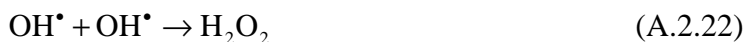
a) Cas d'une solution aqueuse :

La principale réaction chimique induite par le passage de l'onde ultrasonore est la sonolyse de l'eau. En effet, l'implosion des bulles de cavitation transitoire crée des conditions locales extrêmes qui peuvent engendrer une scission homolytique des molécules H₂O pour former des radicaux hydroxyles et hydrogènes. L'existence de ces espèces radicalaires a été démontrée par Reisz en 1985 ^[186].



Ces radicaux, très instables, se recombinent ou réagissent avec d'autres molécules dissoutes pour former de l'hydrogène, du peroxyde d'hydrogène ou d'autres radicaux libres ^[141]. Dans le cas d'une eau aérée, l'oxygène dissous pourra soit se dissocier en oxygène

atomique, soit se recombinaison avec le radical hydrogène pour former l'espèce hydroperoxyde ($\text{H}_2\text{O}^\bullet$) [187-189].



Il est important de noter que les radicaux libres formés au sein de la bulle de cavitation ne seront efficaces que s'ils diffusent au sein du liquide pour réagir avec les espèces en solution. Luche a proposé une comparaison de la durée de vie des bulles et des radicaux générés par la cavitation [190]. Deux cas distincts apparaissent :

- Les radicaux H^\bullet et OH^\bullet stables, dont la durée de vie est supérieure à celle de la bulle de cavitation. Ces radicaux pourront réagir avec les autres espèces présentes dans le milieu.
- Les radicaux H^\bullet et OH^\bullet instables, dont la durée de vie est inférieure à celle de la bulle de cavitation. Ces radicaux se recombinaison entre eux au sein de la bulle pour former de nouvelles espèces chimiques.

b) Cas de composés organiques :

L'utilisation d'ultrasons pour le retraitement des eaux polluées connaît actuellement un véritable essor [180, 189, 191-196]. En effet, de nombreux travaux ont démontrés que le phénomène de cavitation acoustique peut engendrer la décomposition de divers composés organiques. L'instabilité de ces composés organiques est généralement attribuée à la formation d'espèces radicalaires par sonolyse de l'eau mais aussi à la sonolyse directe des composés organiques volatils présents dans la bulle au moment de son implosion [197-199]. Il est en effet généralement constaté que des solvants organiques purs peuvent être décomposés par

l'application d'ultrasons de puissance. À titre d'exemple, la décomposition du chlorobenzène en présence d'ultrasons a été étudiée par Kruus en 1997 ^[192]. Les résultats montrent qu'après une sonication de quarante minutes, pratiquement 85 % du chlore initialement présent sous la forme de chlorobenzène est converti en ion chlorure. Il a généralement été constaté que ce sont les ultrasons de hautes fréquences qui sont les plus efficaces. Il semble également que l'efficacité du procédé est d'autant plus importante que la surface du transducteur est grande.

Les ultrasons trouvent également des applications en synthèse organique. Il a été démontré que l'application d'ultrasons lors de réactions solide-liquide non catalysées, comme par exemple la réaction de Grignard, permet d'améliorer la cinétique de la réaction ^[200]. Ce phénomène est attribué aux microjets qui sont créés lors de l'implosion des bulles de cavitation à proximité d'une surface. Ces derniers activent en continu de la surface des particules en suspension. Ce phénomène d'activation de la surface des particules en solution a également été constaté par Rolison *et al.* au cours d'une étude portant sur la dégradation sous irradiation ultrasonore de molécules de nitramine et d'ammonium ditramide en présence de poudre d'aluminium ^[201]. L'application d'ultrasons de puissance lors d'une réaction d'acylation de Friedel-Craft permet d'augmenter l'activité catalytique par un facteur 3 sans altérer la sélectivité de la réaction ^[202].

c) Cas des liquides ioniques :

L'utilisation d'ultrasons en milieu liquides ioniques apparaît intéressante, notamment pour l'accélération de la cinétique des réactions de synthèse ainsi que pour l'amélioration de leur rendement ^[203]. L'utilisation d'ultrasons dans les liquides ioniques est d'autant plus intéressante que ces milieux sont caractérisés par des viscosités importantes.

Très peu d'études ont été menées sur la stabilité de ces milieux en présence d'ultrasons. Oxley *et al.* ont cependant étudiés l'influence de la cavitation acoustique sur ces milieux ^[204]. Plusieurs liquides ioniques, de la famille des N, N-dialkylimidazolium, ont été utilisés. Les essais, réalisés à 20 kHz, démontrent qu'après 3 h de sonication, 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. Ces

composés proviennent de la décomposition du cation imidazolium ainsi que de ses produits de décomposition primaires, plus volatils ^[204]. La dégradation des liquides ioniques au cours de la sonication peut être expliquée soit par la dégradation des molécules à proximité de la bulle, soit par l'injection de microgouttelettes de liquides ioniques au sein de la bulle sous l'effet de l'onde (**figure A.2.5**). La présence de microgouttelettes de liquide ionique au sein des bulles de cavitation est démontrée par l'étude de spectres de sonoluminescence ^[182, 204].

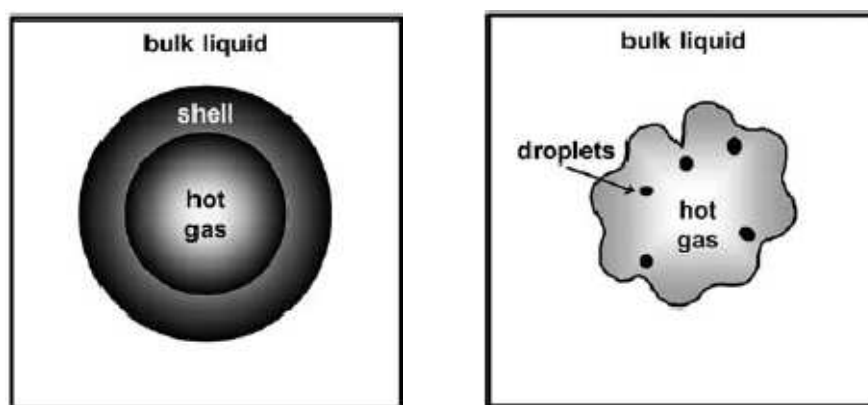


Figure A.2.5 : Modèle « deux-sites » pour la réactivité sonochimique ^[204].

d) Cas des polymères :

Plusieurs polymères, dont le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS), sont généralement produits en émulsion ou en suspension. Les ultrasons, de part l'effet d'agitation qu'ils produisent, sont généralement utilisés pour optimiser l'émulsification de la solution. L'application d'ultrasons au cours des réactions de polymérisation permet également d'augmenter la cinétique de la réaction tout en modifiant la structure morphologique des colloïdes formés ^[205]. Kruus a observé que la vitesse de polymérisation était proportionnelle à la racine carrée de l'intensité acoustique appliquée ^[206]. L'action des ultrasons sur la polymérisation est principalement due à la formation de radicaux qui initient la réaction de polymérisation. Il apparaît cependant que le taux de conversion du polymère diminue au cours du temps. Ce phénomène est attribué à l'augmentation progressive de la viscosité en raison de la formation de particules de polymère en suspension ^[207]. De ce fait, les mouvements au sein du liquide sont restreints et le phénomène de cavitation acoustique devient de plus en plus difficile à obtenir. Les radicaux libres permettant l'initiation de la réaction de polymérisation

ne sont alors plus formés. Les ultrasons peuvent provoquer la dégradation des longues chaînes de polymères. La vitesse de dégradation est plus rapide pour les polymères ayant une grande masse moléculaire. Les ultrasons peuvent donc être utilisés pour homogénéiser la distribution en masse moléculaire des polymères. Ainsi les polymères obtenus en présence d'ultrasons sont généralement caractérisés par une distribution en masse moléculaire plus étroite que ceux obtenus en conditions silencieuses. Le contrôle de la distribution de la masse moléculaire permet ainsi de jouer sur les propriétés physiques des polymères. Nikitenko *et al.* étudient la réaction de polymérisation du diphényléthane en présence d'ultrasons de basses fréquences (20 kHz) [208]. Il apparaît que les ultrasons provoquent également la rupture du cycle aromatique. Cette observation confirme une fois de plus les hautes températures atteintes lors de l'implosion des bulles de cavitation. L'application d'ultrasons peut également permettre la production de radicaux macromoléculaires qui faciliteront l'initiation de la formation de copolymères et le contrôle de leur structure [209].

Les ultrasons peuvent également être utilisés pour la synthèse de polymères composites et de nanotubes. Zhang *et al.* ont observé que les ultrasons facilitent le recouvrement des nanotiges d'argent par du polystyrène [210]. Appliqués à l'encapsulation de nanotubes de carbones, ils permettent une bonne homogénéisation de la solution contenant les nanotubes et l'initiation de la réaction de polymérisation du méthacrylate de méthyle par la formation de radicaux [211].

Les ultrasons de basse fréquence, par leur action d'érosion, peuvent modifier la surface des matières plastiques en augmentant notamment leur rugosité [212]. Les ultrasons permettent par exemple d'augmenter l'adhérence d'un dépôt de cuivre sur du PVC d'environ 13 % par comparaison avec un prétraitement classique (mélange acide sulfurique et acide chromique). L'augmentation de l'adhérence du dépôt est généralement attribuée à l'augmentation de la rugosité de la surface du polymère suite à l'application d'ultrasons. Cependant, cette meilleure adhésion du dépôt peut également s'expliquer par une modification chimique de la surface. Les groupements carboxyles (C-Cl et C-H) peuvent réagir avec les radicaux libres OH^\bullet formés au cours de la sonolyse de l'eau pour former des groupements R-OH, R-COOH et R-CHO à la surface du PVC. Ces groupements sont très réactifs et permettent une meilleure adhésion du dépôt métallique. Touyeras *et al.* ont étudié l'influence de l'application d'ultrasons de hautes fréquences pour l'élaboration d'un dépôt chimique de cuivre sur un substrat non conducteur [213]. Il apparaît que les ultrasons permettent d'augmenter la vitesse de

croissance du dépôt ainsi que l'adhérence de ce dernier de 25 à 30 %, tout en diminuant les contraintes internes.

3) La sonoélectrochimie :

L'intérêt de l'application d'ultrasons en électrochimie est désormais parfaitement reconnu. Ce domaine particulier de la chimie est communément appelé sonoélectrochimie. Ainsi les ultrasons trouvent de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que les dépôts électrochimiques de métaux, les tests de corrosion, l'électrosynthèse, ou le traitement des effluents. Dans ce paragraphe, nous dresserons brièvement un bilan des connaissances dans ce domaine.

a) Action des ultrasons sur les systèmes électrochimiques :

En présence d'ultrasons, nous constatons généralement ^[150] :

- Une amélioration significative du transfert de matière à l'électrode. Les ultrasons, de part leur effet d'agitation, améliorent le transport des ions à travers la couche de diffusion. L'épaisseur de la couche de diffusion est diminuée par l'agitation ultrasonore.
- Un renouvellement continu de l'électrolyte à proximité de l'électrode.
- L'activation continue de la surface de l'électrode grâce aux microjets de liquide formés suite à l'implosion asymétrique des bulles de cavitation. L'activation continue de la surface de l'électrode permettrait également une amélioration du transfert de charge.
- Le dégazage de la surface de l'électrode en prévenant l'accumulation des bulles de gaz qui se forment au cours de la réaction et qui peuvent gêner le passage du courant.

De nombreuses études fondamentales ont été réalisées dans le but de mettre en évidence l'influence des ultrasons sur le transfert de matière. Ces études ont été menées en utilisant des systèmes redox rapides et réversibles (comme par exemple le couple Ferri / Ferrocyanure) comme système témoin. Pour cela, des courbes de polarisations sont enregistrées en régime stationnaire. Celles obtenues en présence d'ultrasons présentent une allure sigmoïdale typique pour une réaction limitée par le phénomène de transfert de matière. Au palier de diffusion, le signal électrique oscille autour d'une valeur moyenne. Certains auteurs ont émis l'hypothèse selon laquelle le courant limite obtenu en présence d'une irradiation ultrasonore est la somme

de deux contributions, l'une stationnaire et l'autre transitoire ^[214, 215]. La contribution stationnaire, qui correspond au courant limite moyen, est attribuée au mouvement convectif global induit par les ultrasons. La composante transitoire, qui correspond aux fluctuations du signal électrique, traduit l'activité cavitationnelle à proximité de l'électrode.

Pour des systèmes réversibles et quasi-réversibles, il est généralement constaté que l'épaisseur de la couche limite de diffusion est fortement diminuée en présence d'une irradiation ultrasonore ^[85]. Il apparaît également que l'intensité du courant limite est toujours plus élevée lorsque l'électrode de travail est proche de la source ultrasonore ^[85, 216]. Cependant, Hardcastle *et al.* démontrent que le positionnement d'une électrode dans une zone de forte activité acoustique, peut engendrer sa détérioration. Il apparaît également que, dans ces conditions, le modèle du transfert de matière par convection-diffusion pur à l'interface n'est plus valide ^[217]. Plusieurs études ont été menées par notre équipe dans le but de comprendre et de caractériser le comportement hydrodynamique en présence d'ultrasons. Mandroyan *et al.* ont étudiés, par tomographie laser, l'influence de l'introduction d'une électrode sur la répartition de l'activité cavitationnelle au sein d'un sonoréacteur ^[172] en plaçant l'électrode directement en face de la sonotrode (configuration de type « face-on » ^[218]). Les essais préliminaires, réalisés en absence d'électrodes, ont révélés la présence d'un « cône » de bulles à la surface du transducteur, traduisant la non-linéarité de la propagation de l'onde ^[219]. L'introduction d'une électrode engendre le confinement du « cône » de bulles entre la surface de la sonotrode et l'électrode ^[172, 220]. Il apparaît également que l'intensité lumineuse globale reste inchangée : la population de bulle ne semble donc pas être influencée par la présence de l'électrode ^[172]. Mandroyan *et al.* ont également évalué la vitesse du flux convectif induit par les ultrasons par PIV (Particle Image Velocimetry) ^[221]. Les résultats obtenus démontrent que le flux convectif global est étroitement lié à l'activité cavitationnelle. Il apparaît en effet que la vitesse du flux convectif augmente avec le nombre de bulles de cavitation. L'introduction d'une électrode perturbe le comportement hydrodynamique. L'électrode constitue une barrière qui réfléchit l'onde ultrasonore et qui s'oppose au flux axial de liquide. Se met alors en place un flux de liquide parallèle à la surface de l'électrode ^[221]. Plusieurs articles, portant sur l'étude de l'influence de différents paramètres sur l'intensité du courant limite en présence d'ultrasons, sont disponibles dans la littérature ^[85, 216, 222]. Il apparaît notamment que le courant limite augmente linéairement avec la racine carrée de la puissance ultrasonore transmise (déterminée par calorimétrie) ^[216, 222]. De même, il semble que le courant limite est proportionnel à $D^{2/3}$. Ce résultat est en parfait accord avec

une précédente étude réalisée par Marken *et al.* [85]. Marken *et al.* ont menés des essais sur différents électrolytes dans le but d'évaluer l'influence de la viscosité sur le courant limite mesuré en présence d'ultrasons [85]. Les résultats obtenus n'ont pas permis de dégager clairement une tendance de variation. Banks *et al.* ont également mené des essais dans le but d'évaluer l'influence de la viscosité de l'électrolyte [216]. Pour cela des essais ont été réalisés en modifiant la viscosité d'électrolytes aqueux par ajout de quantités croissantes de saccharose. Là encore, les essais n'ont pas permis de dégager une réelle tendance.

Il apparaît que, dans certains cas, les améliorations sont dues à la rupture du film passif (qui peut se former en surface) par l'implosion asymétrique de bulles de cavitation à proximité de la surface de l'électrode, surtout pour des distances électrode / sonde très faibles [223].

D'après Jung les ultrasons amélioreraient également la réversibilité des systèmes redox [224]. Cette amélioration de la réversibilité pourrait être attribuée à l'augmentation de la densité du courant d'échange ou à l'augmentation de la vitesse des étapes intermédiaires mettant en jeu des espèces adsorbées. Ainsi les ultrasons auraient probablement des effets sur le transfert de charge. Cette augmentation des cinétiques de transfert de charge a été observée par Zhang et Coury pour des systèmes non aqueux tels que le dioxyde [225]. Cette amélioration est généralement attribuée à l'activation continue de la surface de l'électrode par les ultrasons. Dans ce cas, les ultrasons, de part leur effets mécaniques, empêchent la formation d'une épaisse couche d'oxyde passivante [225]. Les ultrasons peuvent également agir en tant que catalyseur. L'effet catalytique des ultrasons peut alors contribuer à l'augmentation de la réactivité de l'électrode. L'hypothèse selon laquelle les ultrasons amélioreraient le transfert électronique est cependant très controversée. En effet, des essais ont été réalisés en utilisant des solutions très concentrées [226, 227] dans le but d'évaluer l'influence des ultrasons dans le cas d'une réaction électrochimique uniquement limitée par le transfert électronique. Dans ce cas, il apparaît que les ultrasons n'ont aucun effet significatif.

Selon Cataldo *et al.*, les ultrasons augmenteraient également la conductivité des électrolytes en facilitant le transport par migration des espèces en solution [228]. L'auteur attribue cette amélioration du transport par migration aux micro-mélanges induits par l'implosion des bulles de cavitation au cœur de la solution (plus particulièrement aux ondes de choc) ainsi qu'aux températures, localement très élevées, atteintes lors de l'implosion.

b) Électropolymérisation sous ultrasons :

L'application d'ultrasons au cours de réactions d'électropolymérisation induits des effets bénéfiques. À titre d'exemple, il apparaît que le rendement des réactions est considérablement amélioré, particulièrement avec des ultrasons de haute fréquence. De plus, il apparaît que les ultrasons réduisent considérablement le potentiel nécessaire pour maintenir le courant d'électrolyse ^[229].

L'utilisation d'ultrasons de hautes fréquences lors de l'électro oxydation de la diacétone-L-sorbose, permet une augmentation de 30 % du rendement de la réaction ^[230]. Les ultrasons réduisent la taille des particules d'hydroxyde de Nickel qui sont les catalyseurs de la réaction. Ainsi le rendement est amélioré car la surface totale de catalyseur est plus grande. L'augmentation du rendement s'explique également par une amélioration du transfert de matière de la diacétone-L-sorbose du cœur de la solution vers les particules d'hydroxyde de nickel. Toutefois, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, une diminution du rendement est observée. Ceci s'explique par l'augmentation de la viscosité de la solution qui rend plus difficile l'obtention du phénomène de cavitation acoustique.

Lors de l'oxydation de l'acide carboxylique aliphatique dans des conditions bi-phasiques comme le procédé d'électrosynthèse de Kolbe, les intermédiaires réactionnels peuvent être piégés dans une phase organique non conductrice et hydrophobe (comme le décane ou le dodécane) ce qui a pour conséquence d'empêcher la réaction de se poursuivre à la surface de l'électrode. Wadhawan *et al.* ont démontré que l'utilisation d'ultrasons de 20 kHz permet d'empêcher la formation de cette couche organique sur l'électrode par un décapage continu de la surface ^[231].

Les effets positifs d'un champ ultrasonore lors de l'électrodéposition d'un film polymère ne sont pas évidents. Une légère augmentation de la conversion a été observée pour le α -méthylstyrène avec de l'isoprène dans le dichlorométhane ^[150]. Les ultrasons permettent un balayage constant de la surface de l'électrode, celle-ci est comme nettoyée et le film produit est plus mince et uniforme.

Plus récemment, Lackard *et al.* ont étudié l'influence de l'application d'ultrasons de haute fréquence sur l'électrosynthèse de films de polypyrrole ^[232]. Il apparaît que l'application d'ultrasons, bien que n'affectant pas la structure chimique des films obtenus, modifient

considérablement leur morphologie. Les films semblent plus homogènes et moins rugueux lorsqu'ils sont élaborés en présence d'une irradiation ultrasonore.

Selon Banks, l'amélioration des rendements de réaction est due principalement à l'amélioration du flux convectif sur la surface de l'électrode ^[233].

c) **Élaboration de nanoparticules par voie sonoélectrochimique :**

De nombreux papiers récents rapportent l'intérêt de la sonoélectrochimie pour la synthèse de nanoparticules métalliques (Ag, Au, Pt, W, Cu₂O...) ^[234-238]. En effet, la sonoélectrochimie est désormais reconnue pour être une méthode simple, rapide et efficace permettant de produire des nanoparticules dont la taille, la forme et la composition (métal pur ou alliage) peuvent être modulées en fonction de différents paramètres expérimentaux (puissance et fréquence de l'onde ultrasonore, utilisation de courants pulsés, intensité du courant ...). Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules dont la taille peut varier de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Plusieurs procédés sont décrits dans la littérature.

À titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de Gedanken *et al.* qui rapportent la synthèse de nanoparticules d'argent par réduction électrochimique d'une solution aqueuse d'AgNO₃ dans un bac à ultrasons ^[234]. Mancier *et al.* synthétisent quant-à-eux des nanoparticules d'oxyde de cuivre (I) par réduction électrochimique d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre en présence d'acide lactique ^[238]. Au cours de cette étude, l'auteur utilise le transducteur comme électrode de travail. Cette dernière méthode est aujourd'hui l'une des techniques les plus couramment utilisées.

Il apparaît clairement que les ultrasons, de part l'effet d'agitation qu'ils induisent, favorisent la dispersion des nanoparticules formées ^[237]. Il est cependant nécessaire de stabiliser ces nanoparticules à l'aide de ligands dans le but de contrecarrer leur agrégation ^[235].

d) **Action des ultrasons sur la réduction électrochimique des métaux :**

L'application d'ultrasons au cours de l'élaboration d'un revêtement électrolytique est actuellement en plein essor. En plus d'améliorer considérablement le phénomène de transfert de matière, les ultrasons engendrent une modification de la structure du dépôt obtenu, en

modifiant notamment la taille des grains ^[239]. Ce phénomène est généralement attribué à deux processus contradictoires qui sont :

- L'agitation violente induite par les ultrasons qui réduit la polarisation de concentration à l'interface métal / électrolyte et, de ce fait, favorise la formation de gros grains.
- Les vibrations mécaniques à hautes fréquences qui augmentent la densité de nucléation du dépôt ce qui tend à favoriser la formation de grains plus fins.

En général, les dépôts obtenus sous ultrasons présentent une structure plus fine ce qui tend à prouver que le deuxième phénomène est prépondérant.

L'influence de l'application d'ultrasons au cours du procédé d'électrodéposition du cuivre a été étudiée par Chiba *et al.* ^[240]. Il a notamment été constaté une augmentation du rendement de la réaction cathodique ainsi qu'une diminution de la taille des grains formés. La modification de la texture du dépôt résulte de la disparition du gradient de concentration au sein de la couche de diffusion qui s'établit à proximité de la surface de l'électrode ^[240]. Les revêtements obtenus sous ultrasons sont généralement caractérisés par une plus grande dureté ainsi que par une porosité plus faible ^[241, 242], mais également par une augmentation de leur brillance ^[243]. Cette limitation de la formation des pores est due en partie à la désorption de l'hydrogène contenu dans le revêtement par l'action des ultrasons. Un revêtement ayant moins de pores et des grains de plus petite taille, aura une plus grande compacité et donc sera plus brillant. Yang *et al.*, en appliquant des ultrasons lors de l'élaboration d'un dépôt de nickel, ont mis en évidence une augmentation de 30 % de la vitesse de dépôt et une amélioration de 10 % de sa dureté ^[244]. De plus le taux de phosphore du dépôt obtenu sous ultrasons est de 8,59 % au lieu de 10,49 % en conditions silencieuses. Cette diminution du taux de phosphore est une fois de plus attribuée à l'action des bulles de cavitation sur la surface de l'électrode.

Whu *et al.* ont étudiés la tenue à la corrosion d'un dépôt de nickel obtenus en présence d'une irradiation ultrasonore de basse fréquence par comparaison avec un dépôt obtenu en conditions silencieuses ^[245]. Les essais, réalisés en présence d'ions chlorures, montrent que le dépôt obtenu sous irradiation ultrasonore résiste mieux à la corrosion.

Finalement, les ultrasons peuvent également être appliqués dans le domaine du traitement de surface lors de l'étape de décapage dans le but d'améliorer l'efficacité des bains de dégraissage ^[141].

Conclusion

Dans cette première partie, nous avons dressé un état des lieux des connaissances disponibles et exploitables concernant les liquides ioniques et leur emploi en électrochimie. Les principales propriétés physico-chimiques ont été évoquées. Une attention toute particulière a été portée aux propriétés qui influencent directement les mécanismes électrochimiques comme par exemple l'hygroscopicité, la densité, la viscosité, la conductivité électrique et la fenêtre électrochimique. La variation de ces propriétés en fonction de différents paramètres tels que la nature et la forme des ions constitutifs a été discutée dans le but de disposer d'un outil permettant de guider le choix d'un liquide ionique adapté à une application spécifique.

Compte tenu des différentes propriétés physico-chimiques évoquées précédemment, 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, N, N-dialkylpyrrolidinium et tétraalkylammonium. Ces trois familles de liquides ioniques comptent en effet parmi les plus intéressantes pour des applications en électrochimie puisqu'elles sont dotées d'une relativement bonne conductivité électrique, d'une large fenêtre électrochimique ainsi que d'une viscosité modérée.

Plusieurs exemples d'applications des liquides ioniques en électrochimie ont été évoqués. Ces études soulignent généralement quelques difficultés liées à l'utilisation de liquide ionique. Parmi les difficultés les plus fréquemment évoquées nous pouvons citer les fortes viscosités qui s'opposent au phénomène de transfert de matière en le ralentissant considérablement ainsi que leur hygroscopicité prononcée qui rend leur manipulation difficile.

L'utilisation d'ultrasons de puissance en milieu liquide ionique peut contribuer à la résolution de ces différents problèmes. Cependant, il apparaît que les phénomènes mis en jeu en sonoélectrochimie sont complexes et une bonne maîtrise des procédés sous ultrasons nécessite en préalable une bonne connaissance des différents paramètres influents. C'est pourquoi il nous est apparu primordial de faire un état des lieux des connaissances disponibles sur les ultrasons de puissance.

Références bibliographiques

- [1] G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H.-P. Schuchmann, D. Schulz, A. Mues and C. von Sonntag, *Ultrason. Sonochem.* **1998**, *5*, 41-42.
- [2] G. Moutiers and I. Billard, *Techniques de l'ingénieur* **2005**, *AFP4*, 712-729.
- [3] J. D. Wadhawan, U. Schroder, A. Neudeck, S. J. Wilkins, R. G. Compton, F. Marken, C. S. Consorti, R. F. de Souza and J. Dupont, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *493*, 75-83.
- [4] M. H. Fang and L.-S. Wang, *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, *8*, 470-477.
- [5] P. S. Kulkarni, L. C. Branco, J. G. Crespo, M. C. Nunes, A. Raymundo and C. A. M. Afonso, *Chemistry-A European Journal* **2007**, *13*, 8478-8488.
- [6] P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 405-422.
- [7] F. H. Hurley and T. P. Weir, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207-212.
- [8] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear and P. D. Armitage, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2099-2100.
- [9] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc.* **1992**, 965-967.
- [10] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann and H. Natter, *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 3428-3430.
- [11] D. Gerhard, S. C. Alpaslan, H. J. Gores, M. Uerdingen and P. Wasserchied, *Chem. Commun.* **2005**, 5080-5082.
- [12] H. Olivier-Bourbigou and L. J. Magna, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *419*, 182-183.
- [13] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083.
- [14] G. A. Baker, S. N. Baker, S. Pandey and F. V. Bright, *Analyst* **2005**, *130*, 800-808.
- [15] W. Freyland, C. A. Zell, S. Zein El Abedin and F. Endres, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3053-3061.
- [16] P. Giridhar, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan and P. R. V. Rao, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3006-3012.
- [17] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama and M. Goto, *Anal. Sci.* **2003**, *19*, 1097-1098.
- [18] G.-T. Wei, Z. Yang and C. J. Chen, *Anal. Chim. Acta* **2003**, *488*, 183-192.
- [19] M. J. Earle and K. R. Seddon, *Pure and Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391-1398.
- [20] P. Wasserschied and T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, p.
- [21] F. Endres and S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101-2116.

- [22] M. Galinski, A. Lewandowski and I. Stepniak, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567-5580.
- [23] S. I. Nikitenko, C. Cannes, C. Le Naour, P. Moisy and D. Trubert, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9497-9505.
- [24] L. A. S. Ries, F. A. do Amaral, K. Matos, E. M. A. Martini, M. O. De Souza and R. F. De Souza, *Polyhedron* **2008**, *27*, 3287-3293.
- [25] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua and V. Majer, *Green Chem.* **2005**, *8*, 172-180.
- [26] K. R. Seddon, A. Stark and M. J. Torres, *Pure and Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275-2287.
- [27] A. Zhu, J. Wang, L. Han and M. Fan, *Chem. Engin. J.* **2009**, *147*, 27-35.
- [28] B. Mokhtarani, A. Sharifi, H. Reza Mortaheb, M. Mirzaei and M. Mafi, *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 323-329.
- [29] N. D. Khupse and A. Kumar, *J. Solution Chem.* **2009**, *38*, 589-600.
- [30] I. B. Malham and M. Turmine, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 718-723.
- [31] U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza and J. Dupont, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009-1015.
- [32] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre and R. G. Compton, *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, *53*, 2884-2891.
- [33] C. D. Tran, S. De Paoli Lacerda and D. Oliveira, *Appl. Spectros.* **2003**, *57*, 152-157.
- [34] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter and T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192-5200.
- [35] N. Sieffert and G. Wipff, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13076-13085.
- [36] M. G. Freire, M. S. S. Neves, P. J. Carvalho, R. L. Gardas, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, L. Santos and J. A. P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13082-13089.
- [37] M. G. Freire, L. Santos, A. M. Fernandes, J. A. P. Coutinho and I. M. Marrucho, *Fluid Phase Equilibria* **2007**, *261*, 449-454.
- [38] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, E. J. Maginn and J. F. J. Brennecke, *Fluid Phase Equilibria* **2005**, *228*, 303-309.
- [39] P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Graetzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168-1178.
- [40] Solvionic, *Manufacturers data* **2009**.
- [41] H. Tokuda, K. Ishii, M. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2833-2839.
- [42] J. Sun, M. Forsyth and D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8858-8864.
- [43] A. B. Pereiro, J. L. Legido and A. Rodriguez, *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39*, 1168-1175.

- [44] S. Carda-Broch, A. Berthod and A. W. Armstrong, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 375, 191-199.
- [45] A. B. Pereiro and A. Rodriguez, *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, 39, 978-989.
- [46] A. B. Pereiro, P. Verdia, E. Tojo and A. Rodriguez, *J. Chem. Engin. Data* **2007**, 52, 377-380.
- [47] T. M. Aminabhavi and B. Gopalakrishna, *J. Chem. Engin. Data* **1995**, 40, 856-861.
- [48] C. A. Angell, *Pure and Applied Chemistry* **1991**, 63, 1387.
- [49] H. Zhang, L. X. Gao and L. Yang, *Chinese Science Bulletin* **2005**, 50, 2005-2009.
- [50] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. Susan, K. Hayamizu and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19593-19600.
- [51] K. R. Harris, M. Kanakubo and L. A. Woolf, *J. Chem. Engin. Data* **2007**, 52, 2425-2430.
- [52] H. Jin, B. O'Hare, J. Dong, S. Arzhantsev, G. A. Baker, J. F. Wishart, A. J. Benesi and M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 81-92.
- [53] Y. Song, L. Liu, X. F. Zhu, X. L. Wang, H. B. Jia, X. M. Xiao, H. D. Yu and X. L. Yang, *Solid State Ionics* **2008**, 179, 516-521.
- [54] J. Bouteillon and J.-C. Poignet, *Techniques de l'ingénieur* **1996**, K 825.
- [55] D. R. MacFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin and M. Forsyth, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1271-1278.
- [56] A. Jarosik, S. R. Krajewski, A. Lewandowski and P. Radzimski, *J. Molecular Liquids* **2006**, 123, 43-50.
- [57] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte and X. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 1687-1695.
- [58] J. Vila, C. Franjo, J. M. Pico, L. M. Varela and O. Cabeza, *Port. Electrochim. Acta* **2007**, 25, 163-172.
- [59] A. Lewandowski and I. Stepniak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4215-4218.
- [60] V. M. Hultgren, A. W. A. Mariotti, A. M. Bond and A. G. Wedd, *Anal. Chem.* **2002**, 74.
- [61] P. A. Z. Suarez, V. M. Selbach, J. E. Ldullius, S. Einloft, C. M. S. Piatnicki, D. S. Azambuja, R. F. de Souza and J. Dupont, *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 2433.
- [62] M. Lipsztajn and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 1968-1969.
- [63] C. Scordilis-Kelley and R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 873-875.
- [64] T. L. Reichel and J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 977-981.
- [65] J. N. Barisci, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane and R. H. Baughman, *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 22-27.
- [66] H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 594-598.

- [67] L. Xiao and K. E. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E307.
- [68] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156-164.
- [69] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *Green Chem.* **2003**, *5*, 361.
- [70] V. R. Koch, L. A. Dominey, C. Nanjundhia and M. J. Ondrechen, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 798.
- [71] E. Markevich, V. Baranchugov and D. Aurbach, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1331-1334.
- [72] A. Taubert, *Acta Chim. Slov.* **2005**, *52*, 183-186.
- [73] W. Simka, D. Puszczuk and G. Nawrat, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5307-5319.
- [74] C. Lagrost, D. Carrié, M. Vaultier and P. Hapiot, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 745-752.
- [75] M. Matsumiya, M. Terazono and K. Tokuraku, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1178-1183.
- [76] M. Matsumiya, S. Suda, K. Tsunashima, M. Sugiya, S. Kishioka and H. Matsuura, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *622*, 129-135.
- [77] L. Waligora, A. Lewandowski and G. G., *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1414-1419.
- [78] A. C. Herath and J. Y. Becker, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *619*, 98-104.
- [79] A. C. Herath and J. Y. Becker, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4324-4330.
- [80] L. Nagy, G. Gyetvai, L. Kollar and G. Nagy, *J. Biochem. and Biophys. Methods* **2006**, *69*, 121-132.
- [81] M. A. Vorotyntsev, V. A. Zinovyeva, D. V. Konev, M. Picquet, L. Gaillon and C. Rizzi, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 1085-1099.
- [82] O. Fontaine, C. Lagrost, J. Ghilane, P. Martin, G. Trippé, C. Fave, J.-C. Lacroix, P. Hapiot and H. N. Randriamahazaka, *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *632*.
- [83] S. Eisele, M. Schwarz, B. Speiser and C. Tittel, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5304-5306.
- [84] N. G. Tsierkezos, *J. Sol. Chem.* **2007**, *36*, 289-302.
- [85] F. Marken, R. P. Akkermans and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *415*, 55-63.
- [86] B. M. Quinn, Z. Ding, R. Moulton and A. J. Bard, *Langmuir* **2002**, *18*, 1734-1742.
- [87] C. Comminges, R. Barhdadi, M. Laurent and M. Troupel, *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, *51*, 680-685.
- [88] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama and T. Miura, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3317-3322.
- [89] C. A. Brooks and A. P. Doherty, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 867-871.

- [90] R. G. Evans, O. V. Klymenko, P. D. Price, S. G. Davies, C. Hardacre and R. G. Compton, *Chem. Phys. Chem.* **2005**, *6*, 526-533.
- [91] J. Ghilane, C. Lagrost and P. Hapiot, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 7383-7391.
- [92] D. Zigah, A. Wang, C. Lagrost and P. Hapiot, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 2019-2023.
- [93] B. Garcia, S. Lavallee, G. Perron, C. Michot and M. Armand, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4583-4588
- [94] H. Sakaebe, H. Matsumoto and K. Tatsumi, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1048-1054.
- [95] H. Goto, H. Yoneyama, F. Togashi, R. Ohta, A. Tsujimoto, E. Kita and K. Ohshima, *J. of Chemical Education* **2008**, *85*, 1067-1070
- [96] S. Carquigny, J.-B. Sanchez, F. Berger, B. Lakard and F. Lallemand, *Talanta* **2009**, *78*, 199-206.
- [97] J. Jang, J. Ha and K. Kim, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3152-3156.
- [98] K. Sekiguchi, M. Atobe and T. Fuchigami, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 881-885.
- [99] K. Sekiguchi, M. Atobe and T. Fuchigami, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *557*, 1-7.
- [100] J. M. Pringle, J. Efthimiadis, P. C. Hoxlett, D. R. MacFarlane and A. B. Chaplin, *Polymer* **2004**, *45*.
- [101] E. Naudin, H. A. Ho, S. Branchaud, L. Breau and D. Belanger, *Conducting Polymers and Polymer Electrolytes: From Biology to Photovoltaics* **2003**, *832*, 52-58.
- [102] P. Damlin, C. Kvarnström and A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *570*, 113-122.
- [103] J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, K. Wagner, S. B. Hall and D. L. Officer, *Polymer* **2005**, *46*, 2047-2058.
- [104] P. S. Murray, S. F. Ralph, C. O. Too and G. G. Wallace, *Electrochim. Acta* **2006**, *50*, 2471-1476.
- [105] R. Bomparola, S. Caporali, A. Lavacchi and U. Bardi, *Surf. Coat. Tech.* **2007**, *201*, 9485-9490
- [106] T. Murakami, Y. Kogo, K. Waku, H. Hayashi and A. Kishimoto, *Electrochemistry* **2009**, *77*, 645-646.
- [107] A. I. Bhatt and A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *619*, 1-10.
- [108] Y. Katayama, S. Dan, T. Miura and T. Kishi, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, C102-C105.
- [109] K. Murase, K. Nitta, T. Hirato and Y. Hawakura, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 1089-1094.
- [110] Q. X. Liu, S. Z. El Abedin and F. Endres, *Surf. Coat. Techn.* **2006**, *201*, 1352-1356.

- [111] T. Jiang, M. J. C. Brym, G. Dube, A. Lasia and G. M. Brisard, *Surf. Coat. Techn.* **2006**, *201*, 1-9.
- [112] T. Jiang, M. J. C. Brym, G. Dube, A. Lasia and G. M. Brisard, *Surf. Coat. Techn.* **2006**, *201*, 10-18.
- [113] Y. Zhao and T. J. VanderNoot, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1639-1643.
- [114] I. Mukhopadhyay, C. L. Aravinda, D. Borisssov and W. Freyland, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1275-1281.
- [115] Y. Andriyko and G. E. Nauer, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 957-962.
- [116] S. Z. El Abedin, H. K. Farag, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann and F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2333-2339.
- [117] S. Z. El Abedin and F. Endres, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5673-5677
- [118] N. Borisenko, A. Ispas, E. Zschippang, Q. Liu, S. Zein El Abedin, A. Bund and F. Endres, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1519-1528.
- [119] S. Z. El Abedin, A. Y. Saad, H. K. Farag, N. Borisenko, Q. X. Liu and F. Endres, *Electrochim. acta* **2007**, *52*, 2746-2754.
- [120] L. Yu, H. Sun, J. He, D. Wang, X. Jin, X. Hu and G. Z. Chen, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1374-1381.
- [121] S. Z. El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter and F. Endres, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1111-1116.
- [122] S. Z. El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter and F. Endres, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 1535-1543.
- [123] Y. Andriyko, U. Fastner, H. Kronberger and G. E. Nauer, *J. Phys. Science* **2007**, *62*, 529-539.
- [124] S. Z. El Abedin, U. Welz-Biermann and F. Endres, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 941-946.
- [125] W. Freyland, C. A. Zell, S. Z. El Abedin and F. Endres, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3053-3061.
- [126] F. Endres and S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1640-1648.
- [127] F. Endres and S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1649-1657.
- [128] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7921-7925.
- [129] I. Mukhopadhyay and W. Freyland *Chem. Phys. Letters* **2003**, *377*, 223-228.
- [130] S. Z. El Abedin, N. Boressinko and F. Endres, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 510-514.
- [131] A. E. Visser and R. D. Rogers, *J. Solid State Electrochemistry* **2003**, *171*, 109-113.

- [132] M.-O. Sornein, C. Cannes, C. Le Naour, G. Lagarde, E. Simoni and J.-C. Berthet, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10419-10421.
- [133] Y. Ikeda, K. Hiroe, N. Asanuma and A. Shirai, *J. Nuclear Science and Technology* **2009**, *46*, 158-162.
- [134] A. I. Bhatt, N. W. Duffy, D. Collison, I. May and R. G. Lewin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1677-1682.
- [135] N. Tachikawa, Y. Katayama and T. Miura, *Electrochemistry* **2009**, *77*, 642-644.
- [136] C. J. Rao, K. A. Venkatesan, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan and P. R. V. Rao, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4718-4725
- [137] A. Dognon, *La science vivante, P.U.F.*, **1953**.
- [138] J.-L. Laborde, C. Bouyer, J.-P. Caltagirone and A. GERARD, *Ultrasonics* **1998**, *36*, 581-587.
- [139] V. Renaudin, *Thèse de l'université de Savoie* **1994**.
- [140] J.-Y. Chapelon, D. Cathignol, C. Cain, E. Ebbini, J.-U. Kluiwstra, O. A. Sapozhnikov, G. Fleury, R. Berriet, L. Chupin and J.-L. Guey, *Ultrasound in Medicine and Biology* **2000**, *26*, 153-159.
- [141] T. J. Mason and J. P. Lorimer, *Chichester, UK : Ellis Horwood* **1988**.
- [142] J.-L. Laborde, *Thèse de l'université de Bordeaux I* **1998**.
- [143] J. Jordan, R. T. Beyer and R. B. Lindsay, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 353-411.
- [144] F. E. Fox and G. D. Rock, *J. Acous. Soc. Am.* **1941**, *12*.
- [145] D. Royer and E. Dieulesaint, *Techniques de l'ingénieur* **2001**, *AFP3 812*, 1-16.
- [146] Brown and Goodman, *High intensity ultrasonics*, London, **1965**, p.
- [147] L. Venault, *Thèse de l'université de Paris XI* **1998**.
- [148] K. W. Commender and A. Prosperetti, *J. Acous. Soc. Am.* **1989**, *85*, 732-746.
- [149] A. Shima and K. Nakajima, *J. fluid mech.* **1977**, *80*, 369-391.
- [150] T. J. Mason, J. P. Lorimer and D. J. Walton, *Ultrasonics* **1990**, *28*, 333-337.
- [151] T. G. Leighton, *The acoustic bubble*, London, **1997**, p.
- [152] H. Flynn, *J. Acoust. Soc. Am.* **1975**, *57*, 1379-1396.
- [153] H. Flynn, *J. Acoust. Soc. Am.* **1975**, *58*, 1160-1170.
- [154] D. F. Gaitan, L. A. Crum, C. C. Churcha and R. A. Roy, *J. Acoust. Soc. Am.* **1992**, *91*.
- [155] V. S. Moholkar, S. Rekveld and M. M. C. G. Warmoeskerken, *Ultrasonics* **2000**, *38*, 666-670.
- [156] S. Luther, R. Mettin, P. Koch and W. Lauterborn, *Ultrason. Sonochem.* **2001**, *8*, 159-162.

- [157] R. E. Apfel, *J. Acous. Soc. Am.* **1981**, *69*, 1624-1633.
- [158] J. M. Pestman, J. B. F. N. Engberts and F. De Jong, *Recl. Tec. Pays Bas* **1994**, *113*, 533.
- [159] M. Sato, H. Itoh and T. Fujii, *Ultrasonics* **2000**, *38*, 312-315.
- [160] P. R. Gogate and A. B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.* **2005**, *12*, 21-27.
- [161] E. Webster, *Ultrasonics* **1963**.
- [162] R. Esche, *Acustica* **1952**, *2*, 208-228.
- [163] T. Tuziuti, K. Yasui, M. Sivakumar, Y. Iida and N. Miyoshi, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*.
- [164] R. E. Apfel, *J. Acous. Soc. Am.* **1969**, *46*, 93.
- [165] F. A. Angona, *J. Acoust. Soc. Am.* **1970**, *47*, 108.
- [166] R. T. Beyer, *J. Acous. Soc. Am.* **1978**, *63*, 1025-1030.
- [167] W. L. M. Nyborg, *Physical Acoustics 2B*, New York, **1965**, p.
- [168] G. Madelin, D. Grucker, J. M. Franconi and E. Thiaudiere, *Ultrasonics* **2006**, *44*, 272-278.
- [169] V. F. Humphrey, *Progress in Biophysics and Molecular Biology* **2007**, *93*, 195-211.
- [170] H. S. Fogler and M. L. Cadwell, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* **1971**, *67*, 124.
- [171] R. K. Gould, *J. Acous. Soc. Am.* **1974**, *48*, 181-189.
- [172] A. Mandroyan, R. Viennet, Y. Bailly, M. L. Doche and J. Y. Hihn, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *15*, 88-96.
- [173] J. Lightill, *J. Sound Vib.* **1978**, *61*, 391-418.
- [174] W. Lauterborn and C. D. Ohl, *Ultrason. Sonochem.* **1997**, *4*, 65-75.
- [175] E. A. Brujan, G. S. Keen, A. Vogel and J. R. Blake, *Phys. fluids* **2002**, *14*, 85-92.
- [176] K. S. Suslick, *The Chemistry of Ultrasound*, Chicago, **1994**, p. 138-155.
- [177] E. A. Brujan, T. Ikeda and Y. Matsumoto, *Phys. fluids* **2004**, *16*, 2402-2410.
- [178] S. Zhang and J. H. Duncan, *Phys. fluids* **1994**, *6*, 2352-2362.
- [179] L. A. Crum and A. I. Eller, *J. Acous. Soc. Am.* **1970**, *48*, 181-189.
- [180] K. S. Suslick, Y. Didenko, M. M. H. Fang, T., K. J. Kolbeck, W. B. Mcnamara, M. M. Mdeleleni and M. Wong, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* **1999**, *357*, 335-353.
- [181] J. Rae, M. Ashokkumar, O. Eulaerts, C. Von Sonntag, J. Reisse and F. Grieser, *Ultrason. Sonochem.* **2005**, *12*, 325-329.
- [182] P. M. Kanthale, M. Ashokkumar and F. Grieser, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *11*, 18461-18463.
- [183] E. Ciawi, J. Rae, M. Ashokkumar and F. Grieser, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13656-13660

- [184] M. Ashokkumar and F. Grieser, *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 439-448.
- [185] F. Lepoint-Mullie, D. De Pauw and T. Lepoint, *Ultrason. Sonochem.* **1996**, 73-76.
- [186] P. Reisz, D. Berdahl and C. L. Christman, *Environmental Health Perspectives* **1985**, *64*, 233-252.
- [187] A. Henglein, *Ultrasonics* **1987**, *25*, 6-16.
- [188] K. S. Suslick and D. A. Hammerton, *IEEE trans. sonics ultrason.* **1986**, *43*, 143-147.
- [189] C. Petrier, A. Jeunet, J.-L. Luche and G. Reverdy, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3148-3150.
- [190] J.-L. Luche, *Ultrasonics* **1992**, *30*, 156-162.
- [191] A. Kotronarou, G. Mills and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3630-3638.
- [192] P. Kruus, R. C. Burk, M. H. EnteraziI and R. Otson, *Ultrason. Sonochem.* **1997**, *4*, 229-233.
- [193] K. Inazu, Y. Nagata and Y. Maeda, *Chem. Lett.* **1999**, *22*, 57-60.
- [194] J. Cheng, C. D. Vecitis, H. Park, B. T. Mader and M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 8057-8063.
- [195] K. Okitsu, B. Nanzai, K. Kawasaki, N. Takenaka and H. Bandow, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 155-162.
- [196] H. Nakui, K. Okitsu, Y. Maeda and R. Nishimura, *Chemosphere* **2009**, *76*, 716-720.
- [197] Y. Nagata, K. Hirai, K. Okitsu, T. Dohmaru and Y. Maeda, *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 203-204.
- [198] Z. Guo, C. Gu, Z. Zheng, R. Feng, F. Jiang, G. Gao and Y. Zheng, *Ultrason. Sonochem.* **2006**, *13*, 487-492.
- [199] K. Okitsu, K. Kawasaki, B. Nanzai, N. Takenaka and H. Bandow, *Chemosphere* **2008**, *71*, 36-42.
- [200] C. Horst, U. Kunz, A. Rosenplanter and U. Hoffmann, *Chem. Engin. Sci.* **1999**, *54*, 2849-2858.
- [201] L. R. Qadir, E. J. Osburn-Atkinson, K. E. Swider-Lyons, V. M. Cepak and D. R. Rolison, *Chemosphere* **2003**, *50*, 1107-1114.
- [202] G. D. Yadar and M. S. M. M. Ruhuman, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 135-138.
- [203] J. M. Leveque, S. Desset, J. Suptil, C. Fachinger, M. Draye, W. Bonrath and G. Cravotto, *Ultrason. Sonochem.* **2006**, *13*, 189-193.
- [204] J. D. Oxley, T. Prozorov and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11138-11139
- [205] M. Atobe, A.-N. Chowdrury, T. Fuchigami and T. Nonaka, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 77-80.

- [206] P. Kruus and T. J. Patraboy, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3379-3384.
- [207] M. A. Bradley, S. W. Prescott, H. A. S. Schoonbrood, K. Landfester and F. Grieser, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6346-6351.
- [208] S. I. Nikitenko, Y. Kolytyn, D. M. Pickup, E. R. H. Van-Eck and A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 11-15.
- [209] P. D. Price, *Ultrason. Sonochem.* **1996**, *3*, S229-S238.
- [210] J. Zhang, Z. Liu, B. Han, T. Jiang, W. Wu, J. Chen, Z. Li and D. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2200-2204.
- [211] H. Xia, Q. Wang and G. Qiu, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3879-3886.
- [212] Y. Zhao, C. Bao, R. Feng and T. J. Mason, *J. appl. polym. sci.* **1998**, *68*, 1411-1416.
- [213] F. Touyeras, J.-Y. Hihn, M.-L. Doche and X. Roizard, *Ultrason. Sonochem.* **2001**, *8*, 285-290.
- [214] C. Hagan and L. A. Coury, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 399.
- [215] E. L. Cooper and L. A. Coury, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1994-1999.
- [216] C. E. Banks, R. G. Compton, A. C. Fisher and I. E. Henley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3147-3152.
- [217] J. L. Hardcastle, J. C. Ball, Q. Hong, F. Marken and R. G. Compton, *Ultrason. Sonochem.* **2000**, *7*, 7.
- [218] R. G. Compton, J. C. Eklund, F. Marken, T. O. Rebbitt, R. P. Akkermans and D. N. Waller, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2919-2927.
- [219] C. Campos-Pozuelo, C. Granger, C. Vanhille, A. Moussatov and B. Dubus, *Ultrason. Sonochem.* **2005**, *12*, 79-84.
- [220] P. R. Birkin, D. G. Offin, P. F. Joseph and T. G. Leighton, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16997-17005
- [221] A. Mandroyan, M. L. Doche, J. Y. Hihn, R. Viennet, Y. Bailly and L. Simonin, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 97-104.
- [222] B. G. Pollet, J. Y. Hihn, M. L. Doche, J. P. Lorimer, A. Mandroyan and T. J. Mason, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, E131-E138.
- [223] A. Benacene, C. Petrier and G. Reverdy, *New J. chem.* **1995**, *19*, 989-995.
- [224] C. G. Jung, F. Chapelle and A. Fontana, *Ultrason. Sonochem.* **1997**, *4*, 117-120.
- [225] H. Zhang and L. A. Coury, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1552-1558.
- [226] R. Farooq, Y. Wang, F. Lin, S. F. Saukat, J. D. Donaldson and A. J. Chouhdary, *Water Research* **2002**, *36*, 3165-3169.
- [227] M. E. Hyde and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *531*, 19-24.

- [228] F. Cataldo, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *431*, 61-65.
- [229] D. J. Walton, J. Iniesta, M. Plattes, T. J. Mason, J. P. Lorimer, S. Ryley, S. S. Phull, A. Chyla, J. Heptinstall, T. Thiemann, H. Fuji, S. Mataka and Y. Tanaka, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 209-216.
- [230] P. Cognet, A. Ghanem-Lakhal, J. Berlan, A.-M. Wilhelm, H. Delmas and P.-L. Fabre, *Chem. Engin. Sci.* **2000**, *55*, 2571.
- [231] J. D. Wadhawan, F. J. Del Campo, R. G. Compton, J. S. Foord, F. Marken, S. D. Bull, S. G. Davies, D. J. Walton and S. Ryley, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *57*, 135.
- [232] B. Lackard, L. Ploux, K. Anselme, F. Lallemand, S. Lakard, M. Nardin and J. Y. Hihn, *Bioelectrochemistry* **2009**, *75*, 148-157.
- [233] C. E. Banks, N. V. Rees and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *535*, 41-47.
- [234] A. Gedanken, Y. Koltypin, O. Palchik, S. Liu and J. Zhu, *Langmuir* **2000**, *16*, 6396-6399.
- [235] A. Aqil, H. Serwas, J.-L. Delplancke, R. Jérôme, C. Jérôme and L. Canet, *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 1055-1061.
- [236] V. Zina, B. G. Pollet and M. Dabalà, *Electrochim. Acta* **2009**, *Corrected Proof*.
- [237] H. Lei, Y.-J. Tang, J.-J. Wei, J. Li, X.-B. Li and H.-L. Shi, *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14*, 81-83.
- [238] V. Manciera, A.-L. Daltin and D. Leclercq, *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 157-163.
- [239] Barnatt, *Quart. Rev.* **1953**, *7*, 84.
- [240] A. Chiba and W. C. Whu, *Plating Surf. Finish.* **1992**.
- [241] R. Walker, *Ultrason. Sonochem.* **1997**, *4*, 39-43.
- [242] R. Walker, *Chemistry in Britain* **1990**, *26*, 251-254.
- [243] K. Kobayashi, A. Chiba and N. Minami, *Ultrasonics* **2000**, *38*, 676-681.
- [244] L. X. Yang, W. T. Hou and Y. S. Wu, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* **1997**, *75*, 131-133.
- [245] W. C. Whu, A. Chiba and K. Nakanishi, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12*, 794-796.

Partie B :

**Conception du réacteur
et caractérisation des
électrolytes**

Introduction

Comme nous l'avons vu au cours de la revue bibliographique, les liquides ioniques trouvent leurs applications dans de nombreux domaines en électrochimie (électrosynthèse, réduction électrochimique des métaux, des alliages et des semi-conducteurs...). Cependant, le développement de telles applications nécessite en préalable de caractériser leur comportement électrochimique. Pour cela nous nous sommes basés sur des systèmes redox témoins (comme par exemple le couple Fc^+ / Fc) dont les caractéristiques sont bien connues dans les milieux conventionnels. Les essais sont réalisés sur les sites de Besançon et de Marcoule.

Le premier chapitre de cette **partie B** est consacré à la caractérisation électrochimique et physico-chimique des électrolytes. Dans un premier temps, nous avons vérifié la réversibilité de la réaction d'oxydation du ferrocène dans nos liquides ioniques par voltampérométrie cyclique. Cette étude a été complétée par la caractérisation des phénomènes de transport du ferrocène dans ces milieux, par comparaison avec des milieux de référence. La caractérisation et la compréhension des phénomènes de diffusion nécessitent une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques des électrolytes utilisés, en particulier la viscosité. C'est pourquoi nous avons souhaité comparer les résultats obtenus dans les liquides ioniques avec ceux obtenus dans des mélanges synthétiques de viscosité contrôlée : mélanges « eau / PEG », acétonitrile / PEG » et « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] ». Face à la grande disparité des valeurs publiées dans la littérature (en raison notamment de la grande sensibilité des liquides ioniques aux polluants extérieurs tel que l'eau), et à l'absence de données concernant les mélanges synthétiques, nous avons choisi de caractériser systématiquement chacun des électrolytes, en mesurant des paramètres physico-chimiques tels que la densité, le comportement rhéologique, la viscosité, la capacité calorifique ainsi que la fenêtre électrochimique du solvant.

Les données disponibles dans la littérature révèlent un phénomène de diffusion particulièrement lent dans les liquides ioniques. L'utilisation d'ultrasons apparaît comme une solution prometteuse pour accélérer les phénomènes de transport de matière dans ces milieux. L'étude systématique du comportement des liquides ioniques en présence d'ultrasons entraîne de nombreuses difficultés qui sont principalement liées à la conception d'un dispositif expérimental adapté. En effet, les liquides ioniques sont difficiles à utiliser, principalement en

raison de leur haute sensibilité vis-à-vis de divers pollutions externes, mais également en raison de leur coût particulièrement élevé. Ainsi les quantités d'électrolyte impliquées doivent être les plus faibles possible (idéalement de l'ordre de quelques millilitres). De plus, le dispositif expérimental doit permettre un parfait contrôle de l'atmosphère gazeuse ainsi que de la température, qui a tendance à augmenter fortement au cours de la sonication.

Le second chapitre de cette **partie B** est donc consacré à la conception et à la caractérisation d'un micro-sonoréacteur adapté aux essais d'électrochimie en milieu liquides ioniques, sous irradiation ultrasonore. Ce sonoréacteur, comme tout autre dispositif ultrasonore, doit être caractérisé par diverses méthodes dans le but de quantifier les phénomènes mis en jeu. En effet, de nombreuses études ont démontré que l'activité acoustique est étroitement liée au dispositif expérimental utilisé (générateur et sonde ultrasonore, taille et forme du sonoréacteur...) ainsi qu'aux conditions opératoires (nature et propriétés physico-chimiques du liquide, nature des gaz dissous, température, pression...) [1-3]. Cette étape de caractérisation de l'activité ultrasonore au sein du réacteur s'avère particulièrement importante en sonoélectrochimie puisqu'elle permet de mieux comprendre le fonctionnement du dispositif expérimental et d'en optimiser les conditions opératoires. En outre, elle permet de collecter des résultats expérimentaux permettant de comparer le comportement sous ultrasons de différents types de solvants.

Chapitre 1 :

Caractérisation des

électrolytes

Chapitre 1 : Caractérisation des électrolytes

I/ Présentation des électrolytes :

1) Les solvants :

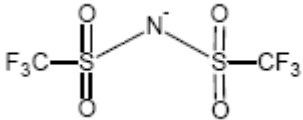
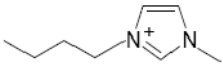
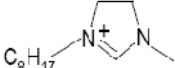
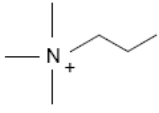
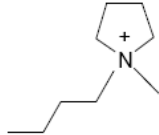
Anion	Cation	Formule	Symbole
 bis(trifluoromethanesulfonyl)amide	 1-butyl-3-méthylimidazolium	$C_{10}H_{15}F_6N_3O_4S_2$	[Bmim] [Tf ₂ N]
	 1-octyl-3-méthylimidazolium	$C_{14}H_{23}F_6N_3O_4S_2$	[Omim] [Tf ₂ N]
	 N-triméthyl-N-propylammonium	$C_8H_{16}F_6O_4S_2N_2$	[N1113] [Tf ₂ N]
	 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium	$C_{11}H_{20}N_2F_6S_2O_4$	[Bmpyr] [Tf ₂ N]

Tableau B.1.1 : Les différents liquides ioniques utilisés

Pour les essais électrochimiques, nous avons utilisé quatre liquides ioniques commercialisés par Solvionic. Ces derniers, qui ont une pureté supérieure à 99 %, sont basés sur la combinaison de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ avec différents cations : 1-butyl-3-méthylimidazolium ($[\text{Bmim}]^+$), 1-octyl-3-méthylimidazolium ($[\text{Omim}]^+$), N-triméthyl-N-propylammonium ($[\text{N1113}]^+$) et 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium ($[\text{Bmpyr}]^+$) (**tableau B.1.1**). Selon le fournisseur, les liquides ioniques achetés contiennent moins de 50 ppm d'eau. Cependant, de par leur caractère hygroscopique, les liquides ioniques captent l'eau de l'atmosphère au cours de leur manipulation. Étant donné la grande sensibilité des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques vis-à-vis de la présence d'eau, ils sont placés pendant 48 h dans une étuve sous vide ($T = 70\text{ °C}$; $P = 3\text{ mbars}$) avant utilisation. La teneur en eau est systématiquement vérifiée par coulométrie Karl-Fisher (831 KF Coulometer, Metrohm) avant chaque essai. Elle n'excèdera jamais 200 ppm dans notre étude.

Dans le but d'établir une comparaison, des essais complémentaires ont été réalisés avec deux types de mélanges synthétiques. Les deux premières séries de mélanges sont élaborées en ajoutant des quantités croissantes de polyéthylène glycol (Acros) dans de l'eau et de l'acétonitrile (Acros). La troisième série est préparée en ajoutant du $[\text{Omim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, qui est le plus visqueux des liquides ioniques testés, à de l'acétonitrile.

2) Préparation des électrolytes :

Deux types d'électrolytes sont utilisés au cours des essais. Les électrolytes aqueux sont préparés par dissolution de ferrocyanure de potassium (3 mM) en présence d'hydroxyde de sodium (0,1 M) comme électrolyte support. Les autres électrolytes (c'est-à-dire les liquides ioniques et les mélanges synthétiques à base d'acétonitrile) sont élaborés par dissolution de ferrocène (3 mM) et du tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (0,1 M) comme électrolyte support.

Pour assurer une bonne dissolution des sels dans nos solvants, nous avons utilisé une agitation mécanique (barreau aimanté). L'agitation est maintenue jusqu'à disparition complète de toutes particules solides visibles. Cependant, Vorotyntsev *et al.* rapportent une possible dissolution incomplète du ferrocène dans les liquides ioniques ^[4]. Pour éviter la présence de ferrocène non dissous dans l'électrolyte, l'échantillon est systématiquement filtré sur de la Celite et du coton. La concentration réelle en ferrocène est déterminée par spectroscopie UV-Visible à 440 nm selon la procédure décrite par Vorotyntsev *et al.* ^[4]. L'absorbance de

solution est reportée sur la courbe d'étalonnage issue des travaux de Vorotyntsev dans le but de déduire la concentration réelle en ferrocène ^[4].

II/ Étude du comportement électrochimique du ferrocène en milieu liquide ionique :

Le couple ferricinium / ferrocène est l'un des systèmes redox les plus fréquemment utilisés comme référence pour les études électrochimiques, de par le caractère réversible de la réaction d'oxydation du ferrocène en cation ferricinium qui ne semble pas être significativement affectée par la nature du solvant, même en milieu liquide ionique. En effet, Matsumiya *et al.* ont observé que la réaction d'oxydation du ferrocène conserve son caractère réversible dans des liquides ioniques basés sur le cation tétraalkylammonium ^[5].

1) Principe :

La voltampérométrie cyclique est une technique qui consiste à effectuer un balayage linéaire de potentiel entre deux potentiels fixés (en faisant successivement un balayage aller puis un balayage retour). Le courant est mesuré pour chaque valeur de potentiel. Toute variation de l'intensité traduit une modification de l'interface électrode / électrolyte. Les réactions d'oxydoréductions sont révélées par des pics de courants négatifs pour les réactions de réduction et positifs pour les réactions d'oxydations. L'intensité du courant faradique est directement liée à la vitesse de balayage en potentiel. Pour une vitesse de balayage de potentiel suffisamment élevée, le courant dû aux processus non-faradiques devient négligeable devant celui des réactions faradiques.

La voltampérométrie cyclique est une technique fréquemment utilisée pour caractériser la réversibilité des systèmes électrochimiques. Nous pouvons alors distinguer les réactions réversibles, quasi-réversibles et irréversibles.

➤ Une réaction électrochimique est dite réversible lorsque la cinétique du transfert électronique est rapide devant la cinétique de transfert de matière. Un voltampérogramme cyclique enregistré dans le cas d'une réaction électrochimique réversible, est caractérisé par :

- Des potentiels des pics (anodiques et cathodiques) totalement indépendants de la vitesse de balayage en potentiel. Un décalage de potentiel peut être dû soit à une mauvaise compensation de la chute ohmique, soit à une cinétique de réaction lente (écart de réversibilité).
- L'écart entre le potentiel du pic anodique et celui du pic cathodique est donné par la relation :

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} = \frac{2,3RT}{nF} \quad (\text{B.1.1})$$

- Le courant de pic est directement proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel. L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant l'évolution du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel doit passer par l'origine. Tout écart est généralement dû à une valeur élevée du courant capacitif ou à un offset du potentiostat.
 - Un rapport des intensités des pics anodiques et cathodiques qui doit être égal à 1.
- Une réaction est dite quasi-réversible lorsque la cinétique de transfert de charge devient du même ordre de grandeur que la cinétique de transfert de matière. Dans ce cas, nous avons :
- Des valeurs de potentiels de pics qui augmentent avec la vitesse de balayage de potentiel.
 - Un écart entre les valeurs de potentiels pour les pics anodiques et cathodiques supérieur à celui déterminé pour un système réversible :

$$\Delta E_p \geq \frac{2,3RT}{nF} \quad (\text{B.1.2})$$

- Comme pour un système parfaitement réversible, l'intensité au pic est directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel.
 - Un rapport des intensités des pics anodiques et cathodiques qui doit être égal à 1.
- Une réaction électrochimique est dite irréversible lorsque la cinétique de transfert de charge est bien plus lente que la cinétique de transfert de matière. Les voltampérogrammes obtenus dans le cas d'un système totalement irréversible présentent :

- ✓ Soit un pic unique de courant pour le balayage aller (dans ce cas, aucun pic n'est observé lors du balayage retour), soit deux pics de courant totalement asymétriques (le pic observé lors du balayage retour est beaucoup moins intense que celui observé lors du balayage aller).

En voltampérométrie cyclique, une mauvaise compensation de la chute ohmique peut laisser apparaître les mêmes effets qu'une cinétique quasi-réversible. Il est donc particulièrement important d'évaluer et de compenser au mieux la chute ohmique lors de l'étude de la cinétique de la réaction électrochimique. C'est pourquoi la résistance de l'électrolyte a été déterminée par spectrométrie d'impédance complexe.

2) Mode opératoire :

Nous utilisons ici un système électrochimique à trois électrodes :

- L'électrode de travail est une électrode tournante (Tacussel EDT101T) couplée à un système d'asservissement (Tacussel CTV101T). Cette dernière est munie d'un embout de Téflon dans lequel est inséré en force un fil de platine ($r = 1 \text{ mm}$, $S = 0,0314 \text{ cm}^2$).
- L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine de 1 mm de diamètre.
- L'électrode de référence, qui est également constituée d'un fil de platine de 1 mm de diamètre, est une quasi-référence. Son potentiel n'est constant que dans un milieu donné. Cependant, cette électrode présente l'intérêt d'être polyvalente et compatible avec les liquides ioniques. De plus, par sa forme, cette électrode perturbe peu la propagation de l'onde ultrasonore et résiste aux ultrasons.

Les électrodes sont reliées à un potentiostat / galvanostat (Autolab modèle PGSTAT-30 pour les essais réalisés à Besançon et EG & G Princeton Applied Research modèle 263 pour ceux conduits à Marcoule).

Avant chaque mesure, l'électrode de travail subit un polissage minutieux à l'aide de suspensions de diamant dont la granulométrie décroît jusqu'au $\frac{1}{4}$ de μm . L'électrode est ensuite rincée à l'éthanol dans un bac à ultrasons pendant 1 min de manière à éliminer toutes les impuretés. Finalement, l'électrode est séchée au sèche-cheveux puis placée dans le réacteur.

Un volume de 7 mL d'électrolyte est introduit dans la cellule électrochimique. Avant chaque mesure, l'électrolyte est désaéré par un barbotage à l'argon pendant 30 minutes, puis

les essais sont conduits en maintenant un ciel d'argon dans le réacteur. La température du milieu réactionnel est maintenue à 20 °C au cours des essais grâce à la circulation d'un fluide caloporteur dans la double enveloppe du réacteur.

Des spectres d'impédances complexes sont tout d'abord enregistrés dans le but de déterminer la résistance de l'électrolyte. Puis nous avons enregistré des courbes de polarisation à différentes vitesses de balayage en potentiel (20, 50, 100, 150 et 200 mV.s⁻¹) en allant d'abord vers des potentiels anodiques puis vers les potentiels cathodiques. Les voltampérogrammes obtenus sont corrigés de la chute ohmique par un traitement informatique des données.

Les essais ont été réalisés avec les quatre liquides ioniques (**tableau B.1.1**) ainsi qu'avec l'acétonitrile qui constitue notre solvant de référence.

3) Résultats et interprétation :

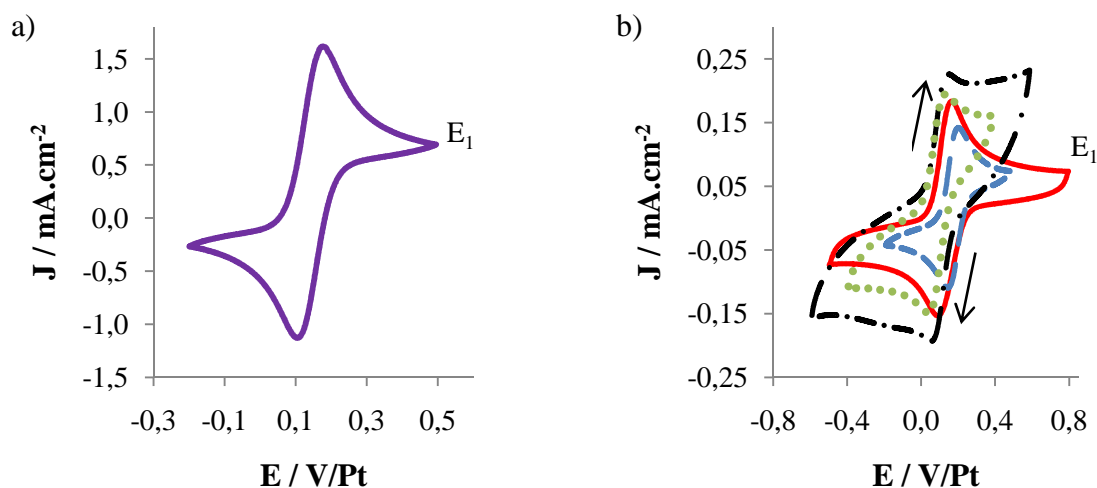


Figure B.1.1 : Voltampérogrammes cycliques caractéristiques du ferrocène (3 mM) (a) dans l'acétonitrile et (b) dans les différents liquides ioniques : (—) [Bmim] [Tf₂N], (- - -) [Omim] [Tf₂N], (— . —) [N1113] [Tf₂N], (. . . .) [Bmpyr] [Tf₂N]. Voltampérogrammes enregistrés à 20 °C sur une électrode de platine ($r = 1 \text{ mm}$; $S = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 200 mV.s⁻¹.

La **figure B.1.1** présente des voltampérogrammes cycliques typiques enregistrés pour du ferrocène dans de l'acétonitrile, ainsi que dans les liquides ioniques choisis pour une vitesse de balayage en potentiel de 200 mV.s⁻¹. Comme attendu, le voltampérogramme obtenu dans l'acétonitrile présente deux pics de courant : l'un anodique, l'autre cathodique, attribués à

l'oxydation du ferrocène puis à la réduction du cation ferricinium formé lors du balayage aller (équation B.1.3). Des tracés similaires sont obtenus pour chacun des liquides ioniques testés.



À partir des voltampérogrammes, nous avons extrait les paramètres permettant d'évaluer la réversibilité du système Fc^+ / Fc (tableau B.1.2).

Electrolyte	V_{balayage} ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	E_{pa} (V/Pt)	E_{pc} (V/Pt)	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	ΔE_{p} (V)	$E_{\text{p}1/2}$ (V/Pt)
CH ₃ CN	0,020	0,177	0,115	0,98	0,062	0,146
	0,050	0,178	0,117	1,00	0,061	0,148
	0,100	0,177	0,116	0,98	0,061	0,147
	0,150	0,175	0,117	0,98	0,058	0,146
	0,200	0,175	0,116	0,99	0,059	0,146
[Bmim] [Tf ₂ N]	0,020	0,170	0,109	1,05	0,061	0,140
	0,050	0,168	0,109	1,03	0,059	0,139
	0,100	0,166	0,106	1,00	0,060	0,136
	0,150	0,167	0,108	1,03	0,059	0,138
	0,200	0,166	0,109	1,03	0,057	0,138
[Omim] [Tf ₂ N]	0,020	0,201	0,138	0,95	0,063	0,170
	0,050	0,199	0,139	0,98	0,060	0,169
	0,100	0,201	0,139	0,95	0,062	0,170
	0,150	0,205	0,142	0,92	0,063	0,174
	0,200	0,200	0,142	0,94	0,058	0,171
[N1113] [Tf ₂ N]	0,020	0,128	0,066	0,97	0,062	0,097
	0,050	0,129	0,073	0,99	0,056	0,101
	0,100	0,128	0,074	0,99	0,054	0,101
	0,150	0,128	0,072	0,99	0,056	0,100
	0,200	0,128	0,069	1,01	0,059	0,099
[Bmpyr] [Tf ₂ N]	0,020	0,118	0,058	0,98	0,060	0,088
	0,050	0,119	0,057	0,98	0,062	0,088
	0,100	0,119	0,059	0,95	0,060	0,089
	0,150	0,117	0,057	0,97	0,060	0,087
	0,200	0,116	0,059	0,96	0,057	0,088

Tableau B.1.2 : Paramètres caractéristiques de la réaction d'oxydation du ferrocène dans CH₃CN, [Bmim] [Tf₂N], [Omim] [Tf₂N], [N1113] [Tf₂N] et [Bmpyr] [Tf₂N]. Valeurs obtenues à 20 °C sur une électrode de platine (r = 1 mm ; S = 0,0314 cm²).

Les résultats obtenus montrent que, comme attendu pour un processus réversible, les potentiels de pics anodiques et cathodiques sont indépendants de la valeur de la vitesse de balayage de potentiel, et ce dans tous les solvants.

L'écart de potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique (ΔE_p) est toujours compris entre 0,054 et 0,063 V, confirmant aussi les prévisions théoriques pour une réaction réversible mettant en jeu un électron ($\Delta E_p^{\text{th}} = 0,058 \text{ V}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Les valeurs de ΔE_p obtenues sont légèrement inférieures à celles trouvées dans la littérature concernant l'acétonitrile (entre 0,060 et 0,100 V)^[6] et un liquide ionique ([N1116] [Tf₂N]) (de l'ordre de 0,100 V)^[5]. Les auteurs attribuent ces fortes valeurs de ΔE_p à la non-compensation de la chute ohmique.

Le rapport des intensités de pics est proche de l'unité à $\pm 5 \%$ près ($I_{p_a} / I_{p_c} = 1$), et l'intensité des pics s'avère constante sur plusieurs cycles. Ce résultat indique qu'aucune réaction chimique n'est couplée au transfert électronique. Il apparaît donc que, quel que soit le solvant utilisé, la forme oxydée du ferrocène est stable sur toute la durée de l'expérience. Le processus de transfert électronique semble également être réversible dans les liquides ioniques. Globalement, les courants échangés lors de la réaction d'oxydation du ferrocène sont beaucoup plus faibles dans les liquides ioniques que dans l'acétonitrile. Ces faibles valeurs de courant sont généralement attribuées aux viscosités élevées de ces milieux.

Finalement, nous avons déterminé le potentiel de demi-pic ($E_{p_{1/2}}$) par l'équation **B.1.4** dans le but de confirmer la réversibilité de la réaction d'oxydation du ferrocène.

$$E_{p_{1/2}} = \frac{E_{p_a} + E_{p_c}}{2} \quad (\text{B.1.4})$$

Pour tous les solvants, il apparaît que le potentiel de demi-pic est indépendant de la vitesse de balayage de potentiel. Ce résultat confirme une fois de plus la réversibilité de la réaction d'oxydation du ferrocène. Cependant, la valeur de $E_{p_{1/2}}$ varie sensiblement d'un milieu à un autre, selon l'ordre croissant : [Bmpyr] [Tf₂N] \approx [N1113] [Tf₂N] < [Bmim] [Tf₂N] \approx CH₃CN < [Omim] [Tf₂N]. La différence entre $E_{p_{1/2}}$ mesuré dans le [Bmpyr] [Tf₂N] et celui mesuré dans le [Omim] [Tf₂N] est d'environ 80 mV. Cette observation indique que la réaction d'oxydation du ferrocène en cation ferricinium devient de plus en plus difficile lorsque l'on passe du [Bmpyr] [Tf₂N] au [Omim] [Tf₂N].

Tsierkezos *et al.* ont également observé cette variation du potentiel de demi-pic pour le ferrocène dans des solvants organiques conventionnels ^[6]. L'auteur attribue cette variation de $E_{p1/2}$ aux interactions de type « donneur / accepteur » de Lewis. En effet, l'oxydation du ferrocène conduit à la formation du cation ferricinium qui est beaucoup plus sensible aux interactions avec les molécules du solvant que sa forme réduite. L'intensité des interactions entre le cation ferricinium (qui agit comme un accepteur d'électrons) et les molécules du solvant (qui agissent ici comme autant de donneurs d'électrons) peut affecter le processus d'oxydation du ferrocène. Cela se traduit expérimentalement par une variation du potentiel de demi-pic. Tsierkezos *et al.* ont montré que l'interaction du cation ferricinium avec les molécules du solvant est étroitement liée aux propriétés de donneur du solvant. Par conséquent, la diminution de $E_{p1/2}$ sera d'autant plus importante que la contribution électronique du solvant sera forte ^[6].

Dans notre cas, l'anion $[Tf_2N]^-$ peut interagir avec le ferricinium en le stabilisant par sa charge négative, entraînant un déplacement du potentiel de demi-pic vers des potentiels plus cathodiques. Cependant, l'influence du cation du liquide ionique semble prépondérante, en lien avec sa nature, sa structure ainsi que la longueur des chaînes alkyles qui lui sont greffées. Les différences observées peuvent en partie être expliquées par un effet d'encombrement stérique autour de la charge du cation. En effet, l'atome d'azote est plus accessible dans le cas d'un cation N, N-dialkylimidazolium que dans le cas de cations tétraalkylammonium et N, N-dialkylpyrrolidinium. De même, le groupement pyrrolidine est plus encombrant que les groupements alkyles greffés sur le cation tétraalkylammonium. La charge du cation est de plus en plus accessible selon l'ordre : $[Bmpyr]^+ < [N1113]^+ < [Bmim]^+ \approx [Omim]^+$. En suivant cette hypothèse, la stabilité du cation ferricinium augmenterait selon l'ordre : $[Omim] [Tf_2N] \approx [Bmim] [Tf_2N] < [N1113] [Tf_2N] < [Bmpyr] [Tf_2N]$. Ceci confirme la variation opposée de $E_{1/2}$ observée expérimentalement. Cependant, d'autres effets peuvent aussi être pris en compte, comme par exemple une possible délocalisation de la charge qui, dans le cas de cations N, N-dialkylimidazolium, aurait pour effet de minimiser l'influence du cation du liquide ionique sur la stabilité du cation ferricinium.

Enfin, le fait d'utiliser une pseudo-référence en platine nous empêche de commenter plus en détail cette variation de potentiel de demi-pic. En effet, le potentiel de ce fil de platine, comme pour toutes les autres pseudo-références, n'est constant que dans un milieu donné.

4) Conclusion :

Dans ce paragraphe, nous avons caractérisé le comportement électrochimique du ferrocène dans l'acétonitrile ainsi que dans quatre liquides ioniques ([Bmim] [Tf₂N], [Omim] [Tf₂N], [N1113] [Tf₂N], [Bmpyr] [Tf₂N]) par voltampérométrie cyclique. Comme attendu, la réaction d'oxydation électrochimique du ferrocène dans l'acétonitrile est un procédé parfaitement réversible mettant en jeu un électron, c'est aussi le cas des quatre liquides ioniques. Les essais réalisés ici démontrent aussi l'intérêt de compenser la chute ohmique dans les liquides ioniques. Malgré l'utilisation d'une pseudo-référence, la comparaison des valeurs de potentiels de demi-pic montre que la réaction d'oxydation du ferrocène est de plus en plus difficile selon l'ordre : [Omim] [Tf₂N] \approx [Bmim] [Tf₂N] < [N1113] [Tf₂N] < [Bmpyr] [Tf₂N]. Pour les liquides ioniques, le cation ferricinium est stabilisé par la charge négative de l'anion [Tf₂N]. Cette stabilisation de Fc⁺ par l'anion est cependant écrantée par le cation : Fc⁺ est d'autant moins stabilisé que la charge du cation du liquide ionique est accessible.

II/ Caractérisation physico-chimique des électrolytes :

La caractérisation des propriétés physico-chimiques des électrolytes est une étape essentielle pour l'étude et la compréhension des phénomènes mis en jeu en électrochimie, notamment lors de l'étude des phénomènes de transport et *a fortiori* en présence d'ultrasons. En effet, la détermination et l'analyse des phénomènes mis en jeu sous ultrasons nécessite une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques du milieu considéré. Dans ce paragraphe, nous déterminons plusieurs paramètres tels que la teneur en eau, la capacité calorifique, la densité, le comportement rhéologique, la viscosité, la fenêtre électrochimique ainsi que le coefficient de diffusion du ferrocène.

1) Principe :

a) Détermination de la teneur en eau :

Le dosage de l'eau est effectué à l'aide d'un coulomètre Karl-Fisher (Metrohm KF 684).

Le titrage coulométrique selon Karl-Fisher est une variante de la méthode classique de dosage de l'eau de Karl-Fisher. Cette dernière fait usage d'une solution méthanolique d'iode,

de dioxyde de soufre et d'une base comme tampon. La réaction chimique ayant lieu au cours de ce dosage peut être résumée par l'équation bilan suivante :



D'après l'équation bilan ci-dessus, la teneur en eau d'un échantillon est proportionnelle à la quantité d'iode consommée. Dans le dosage coulométrique, l'iode nécessaire est produit directement dans l'électrolyte par voie électrochimique. La quantité d'iode formée est liée à la quantité de courant utilisé : le dosage est donc extrêmement précis. L'appareil utilisé ici permet de doser des traces d'eau allant de 10 µg à 10 mg par échantillon avec une précision de l'ordre de 0,1 µg.

La cellule de mesure est une cellule sans diaphragme. Elle est munie d'une électrode génératrice (constituée d'une anode, d'une cathode et d'un tube de séchage doté d'un tamis moléculaire), d'une électrode indicatrice 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.

En raison de la viscosité élevée des liquides ioniques, la seringue est pesée systématiquement avant et après chaque injection de l'échantillon. Cette pesée permet donc de s'affranchir de la quantité de liquide ionique restant dans la seringue. De plus, la dernière goutte restant au bout de l'aiguille est aspirée afin de ne pas la déposer sur le septum au moment de l'introduction ou de l'extraction de la seringue et ceci afin de ne pas fausser les mesures.

Les résultats du dosage ne seront pas commentés puisque l'unique objectif de ce dosage est de vérifier que la teneur en eau de notre échantillon ne dépasse pas 200 ppm.

b) Détermination de la capacité calorifique :

La capacité calorifique de chaque électrolyte est déterminée par analyse thermique différentielle (Differential Scanning Calorimetry, noté DSC). Cette analyse par DSC est une méthode qui permet de déterminer la quantité de chaleur échangée par l'échantillon avec son environnement extérieur en fonction de la température. Pour cela, l'échantillon, contenu dans un creuset, est placé dans un four dont la température varie au cours du temps. L'analyse des thermogrammes obtenus nous permet de déterminer une valeur de capacité calorifique pour chaque valeur de température (**équation B.1.6**).

$$C_p = \frac{BH_g}{H_r m} \quad (\text{B.1.6})$$

Avec « B » une constante de calibrage.

Expérimentalement, la capacité calorifique de chaque électrolyte est déterminée à l'aide d'un appareil Mettler Toledo (DSC Q100). L'échantillon est introduit dans le creuset à l'aide d'une micro-pipette. La quantité d'échantillon effectivement introduite dans le creuset (entre 5 et 15 mg selon la densité de l'échantillon) est déterminée par pesée à l'aide d'une balance de précision ($\pm 10^{-5}$ g). Les thermogrammes sont enregistrés pour une gamme de température comprise entre 5 et 35 °C en fixant une rampe linéaire de température dont la vitesse est fixée à 10 °C.min⁻¹. Avant chaque essai, l'échantillon est porté à 5 °C durant 10 minutes afin de limiter les effets transitoires. La valeur du flux de chaleur à 20 °C est déterminée par un traitement informatique.

Les valeurs de capacités calorifiques sont déterminées systématiquement pour chaque électrolyte. Très importantes dans le cadre de notre étude (particulièrement lors de la caractérisation de l'activité ultrasonore par calorimétrie), ces valeurs ne seront pas commentées plus en détail dans ce chapitre.

c) Détermination de la densité :

La densité de nos électrolytes est déterminée par pesée.

Pour cela, l'électrolyte est placé dans une fiole jaugée de 10 mL. La fiole est pesée avant et après introduction de l'électrolyte.

d) Caractérisation du comportement rhéologique des électrolytes :

Le comportement rhéologique des différents électrolytes est caractérisé à l'aide d'un rhéomètre à cylindres rotatifs de type Couette. Pour cela, l'électrolyte est placé entre deux cylindres coaxiaux : un cylindre intérieur (de rayon r_0) qui tourne à une vitesse angulaire ω et un cylindre extérieur (de rayon r_1) qui reste immobile (**figure B.1.2**). L'entrefer ($e = r_1 - r_0$) est supposé suffisamment faible pour que le modèle théorique du cisaillement plan puisse s'appliquer.

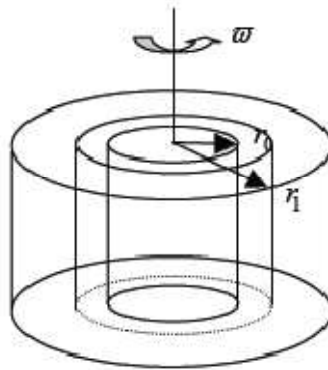


Figure B.1.2 : Principe de fonctionnement d'un rhéomètre à cylindres rotatifs de type Couette.

Le comportement rhéologique du fluide est caractérisé à l'aide de rhéogrammes. Il s'agit d'un graphique représentant l'évolution de la contrainte de cisaillement « τ_{cis} » en fonction de la vitesse de cisaillement « $\dot{\gamma}$ ». Dans le cas où l'entrefer ($e = r_1 - r_0$) est suffisamment faible (c'est-à-dire quand les rayons des deux cylindres sont proches, $r_0 \approx r_1$). τ et $\dot{\gamma}$ sont définis par :

$$\dot{\gamma} = \frac{r_0 \omega}{e} \quad (\text{B.1.7})$$

Et

$$\tau_{\text{cis}} = \frac{C}{2\pi r_0} \quad (\text{B.1.8})$$

Expérimentalement, l'échantillon est placé entre les deux cylindres coaxiaux (l'un statique, l'autre rotatif) à l'aide d'une pipette Pasteur. L'ensemble du système est thermostaté à 20 °C à l'aide d'un cryothermostat. Des rhéogrammes sont enregistrés en imposant une contrainte variable au rotor (la contrainte imposée varie de 0 à 40 Pa). La vitesse de cisaillement du liquide est alors évaluée à partir des vitesses angulaires mesurées pour le cylindre rotatif.

e) Détermination de la viscosité des électrolytes :

La viscosité de nos électrolytes est déterminée à l'aide d'un capillaire d'Östwald dont le principe de fonctionnement est schématisé sur la **figure B.1.3**.

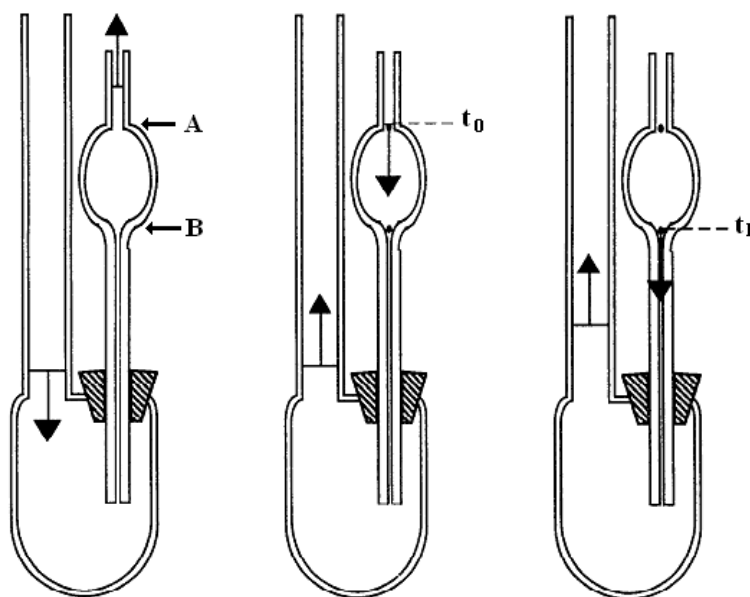


Figure B.1.3 : Principe de fonctionnement d'un capillaire d'Östwald.

Expérimentalement, nous introduisons 15 mL d'électrolyte au sein du réservoir de gauche. Une poussée est produite par l'embouchure du réservoir de gauche afin de forcer le fluide à remonter le long du capillaire, jusqu'à ce que le niveau de liquide soit au dessus du repère « A » du petit réservoir de droite. On laisse ensuite le fluide s'écouler librement par gravité et on chronomètre le temps $\Delta t = t_1 - t_0$ nécessaire pour vider le petit réservoir de droite (jusqu'au repère « B »).

La viscosité dynamique est obtenue en faisant le produit de cet intervalle de temps Δt avec une constante « K_{cell} » dépendant des caractéristiques géométriques du tube et la masse volumique ρ du fluide dans les conditions de l'expérience :

$$\eta_d = K_{\text{cell}} \rho \Delta t \quad (\text{B.1.9})$$

f) Détermination de la fenêtre électrochimique :

La fenêtre électrochimique de chaque solvant est déterminée par voltampérométrie linéaire. Un volume de 7 mL de solvant contenant uniquement l'électrolyte support est placé dans le réacteur, puis désaéré par de l'argon pendant 30 minutes. Les électrodes sont

préparées selon la procédure décrite au **paragraphe B.1.2**. Des voltampérogrammes sont alors enregistrés en régime stationnaire ($1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Le système électrochimique est le même que celui préalablement utilisé lors de l'étude de la réversibilité de la réaction d'oxydation du ferrocène dans les liquides ioniques.

g) Détermination du coefficient de diffusion du ferrocène :

Le coefficient de diffusion du ferrocène est déterminé dans chaque milieu par voltampérométrie cyclique. Pour cela, on enregistre des voltampérogrammes à différentes vitesses de balayages de potentiel (20, 50, 100, 150 et $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), qui sont ensuite post-traités en utilisant trois méthodes de calcul : la méthode directe, la semi-différentiation et la semi-intégration.

La méthode directe consiste à déterminer le coefficient de diffusion à partir de la représentation graphique de l'évolution de la densité de courant au pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel, conformément à l'équation de Randles-Sevcik (**équation B.1.10**).

$$J_p = \pm 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} v_{\text{balayage}}^{1/2} C^0 \quad (\text{B.1.10})$$

Par la méthode dite de « semi-différentiation », le coefficient de diffusion est déterminé à partir de la représentation graphique de l'évolution de la hauteur de pic, déterminée sur les courbes de semi-différentiation, en fonction de la vitesse de balayage de potentiel (**équation B.1.11**). L'avantage de cette méthode est que la détermination de la hauteur des pics est plus facile et plus précise qu'avec la méthode directe.

$$e_p = \frac{n^2 F^2 S v_{\text{balayage}} C^0 D^{1/2}}{4RT} \quad (\text{B.1.11})$$

Les courbes obtenues par semi-intégration présentent des plateaux relativement bien définis, comparables à ce qui est observé en voltampérométrie stationnaire. Dans ce cas, le coefficient de diffusion est donné par la **relation B.1.12** :

$$m^* = n F S C^0 D^{1/2} \quad (\text{B.1.12})$$

Le même volume d'électrolyte est introduit dans le réacteur, puis est désaéré par un barbotage d'argon de 30 minutes. Les électrodes sont préparées selon la procédure présentée

au **paragraphe 2** de la **partie B.1**. Les voltampérogrammes sont enregistrés dans les mêmes conditions que pour l'étude de la réversibilité de la réaction d'oxydation du ferrocène dans les liquides ioniques (**paragraphe 2** de la **partie B.1**).

2) Résultats et interprétation :

a) Caractérisation du comportement rhéologique des électrolytes :

Des rhéogrammes de l'acétonitrile et du [Bmim] [Tf₂N] ont été enregistrés en imposant des contraintes comprises entre 0 et 0,5 Pa (**figure B.1.4**).

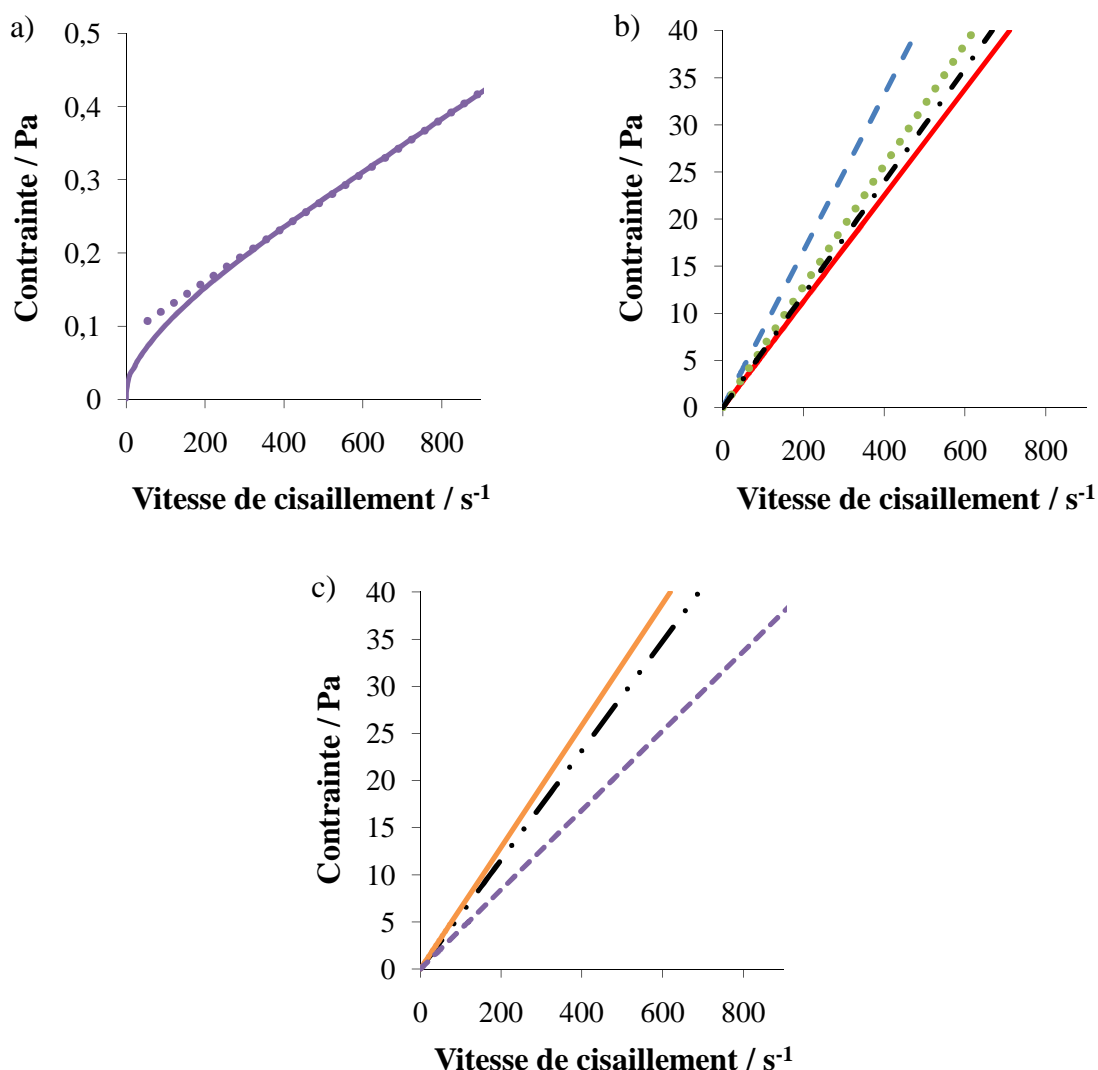


Figure B.1.4 : Rhéogrammes caractéristiques des différents électrolytes. Essais réalisés en présence de l'espèce électroactive et de l'électrolyte support à 20 °C pour des contraintes de cisaillement variant entre 0 et 40 Pa. (a) (—) Acétonitrile ; (b) Liquides ioniques : (—) [Bmim] [Tf₂N], (— —) [Omim] [Tf₂N], (— . —) [N1113] [Tf₂N] et (•••••) [Bmpyr] [Tf₂N] ; (c) Mélanges synthétiques : (— . . —) « acétonitrile / PEG », (—) « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] » et (•••••) « eau / PEG ».

Il existe plusieurs catégories rhéologiques de fluide : les fluides Newtoniens (pour lesquels la contrainte de cisaillement est directement proportionnelle à la vitesse de cisaillement) et les fluides non-Newtoniens (pour lesquels il n'existe pas de relations de proportionnalité directe). Tous les liquides ioniques ainsi que les mélanges synthétiques testés présentent, pour la gamme de contrainte de cisaillement explorée, un comportement de type Newtonien alors que l'acétonitrile révèle un comportement non-Newtonien ; le rhéogramme obtenu présente l'allure typique pour un liquide rhéofluidifiant.

b) Détermination de la viscosité des électrolytes :

Les mesures de viscosité sont résumées dans le **tableau B.1.3** et les valeurs obtenues pour les liquides ioniques sont plus de cent fois supérieures à celle mesurée pour l'acétonitrile. À titre d'exemple, le [Bmim] [Tf₂N], qui est le moins visqueux des liquides ioniques testés, possède une viscosité de 55,7 mPa.s, 150 fois plus élevée que celle de l'acétonitrile dans les mêmes conditions.

Une revue bibliographique indique que nos valeurs sont globalement plus faibles que celles publiées dans la littérature. L'écart ainsi observé étant toujours plus important dans le cas des liquides ioniques (entre 10 et 30 %) que dans le cas de l'acétonitrile (approximativement 5 %). De telles différences sont fréquemment rencontrées dans la littérature ^[13], notamment pour les liquides ioniques, dont les propriétés physico-chimiques sont extrêmement sensibles aux conditions opératoires ainsi qu'à la présence possible de polluants extérieurs tels que des traces d'eau ou d'halogénures ^[14]. Selon notre fournisseur, le [Bmim] [Tf₂N] et le [Bmpyr] [Tf₂N] ont des viscosités à 20 °C de 69 et 85 mPa.s ^[7] alors qu'elles ne sont respectivement que de 52 et 70 mPa.s pour Bonhote *et al.* ^[8] et pour Matsumiya *et al.* ^[9]. Les valeurs référencées dans la littérature sont déterminées pour des liquides ioniques supposés purs et secs (c'est-à-dire pour des teneurs en eau inférieures à 50 ppm) et pratiquement aucun auteur ne donne d'informations précises concernant la teneur en halogénures (Solvionic, garantit lui une teneur en halogénure inférieure à 1 % dans les produits ^[7]).

Dans notre cas, la viscosité des liquides ioniques est déterminée en présence d'un sel conducteur, et la teneur en eau a été mesurée entre 150 et 200 ppm (ces conditions correspondent exactement à nos conditions expérimentales ultérieures). La teneur en halogénure est du même ordre de grandeur que celle annoncée par le fournisseur ^[7].

Solvant		Espèce électroactive	ρ / (g.cm ⁻³)	η_d / (mPa.s)	η_d / (mPa.s) ^{Ref.}
[Bmim] [Tf ₂ N]		Fc	1.43	55.7	69 ^[7] 52 ^[8] 48 ^[9]
[Omim] [Tf ₂ N]			1.32	81.0	93 ^[7]
[N1113] [Tf ₂ N]			1.44	61.1	72 ^[7]
[Bmpyr] [Tf ₂ N]			1.41	62.7	85 ^[7] 70 ^[9]
CH ₃ CN			0.78	0.37	0.34 ^[6] 0.36 ^[10] 0.39 ^[11]
CH ₃ CN + PEG	50 mg.g ⁻¹		0.79	0,72	
	123 mg.g ⁻¹		0,82	1,77	
	236 mg.g ⁻¹		0,85	5,41	
	341 mg.g ⁻¹		0,88	13,71	
	438 mg.g ⁻¹		0,91	34,111	
	457 mg.g ⁻¹	0,92	48,12		
	473 mg.g ⁻¹	0,93	59,79		
[Omim] [Tf ₂ N] + PEG	492 mg.g ⁻¹	0,94	75,80		
	509 mg.g ⁻¹	0,94	88,67		
	637 mg.g ⁻¹	1.01	1,57		
	880 mg.g ⁻¹	1,20	2,44		
	904 mg.g ⁻¹	1,21	3,18		
	946 mg.g ⁻¹	1,27	5,64		
	959 mg.g ⁻¹	1,30	12,64		
	972 mg.g ⁻¹	1,30	25,78		
979 mg.g ⁻¹	1,31	27,01			
Eau		0,99	1,00	1,00 ^[12]	
Eau + PEG	40 mg.g ⁻¹	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	0,99	1,00	
	100 mg.g ⁻¹		1,00	2,22	
	196 mg.g ⁻¹		1,01	5,31	
	304 mg.g ⁻¹		1,01	15,62	
	390 mg.g ⁻¹		1,01	45,51	
		1,03	104,67		

Tableau B.1.3 : Valeurs expérimentales de masse volumique et de viscosité dynamique à 20 °C en présence de l'espèce électroactive et du sel support par comparaison avec des valeurs publiées dans la littérature.

Sur la **figure B.1.5.a**, relative aux mélanges synthétiques, nous constatons que l'ajout de polyéthylène glycol dans des électrolytes à base d'eau ou d'acétonitrile permet d'augmenter la viscosité sur une plage relativement étendue. L'augmentation de la viscosité semble plus

rapide dans le cas de l'eau que dans le cas de l'acétonitrile. De même, il apparaît que l'ajout d'une quantité croissante de [Oimim] [Tf₂N] dans de l'acétonitrile permet d'augmenter significativement la valeur de la viscosité de l'électrolyte (**figure B.1.5.b** et **B.1.5.c**). La **figure B.1.5.c** démontre que la viscosité augmente exponentiellement avec le rapport molaire [Oimim] [Tf₂N] / acétonitrile. Cette croissance exponentielle de la viscosité avec la teneur en liquide ionique, déjà observée au cours de précédentes études, est attribuée à l'intensification des interactions de type Van-der-Waals et hydrogènes s'établissant entre les ions constitutifs du liquide ionique ^[15].

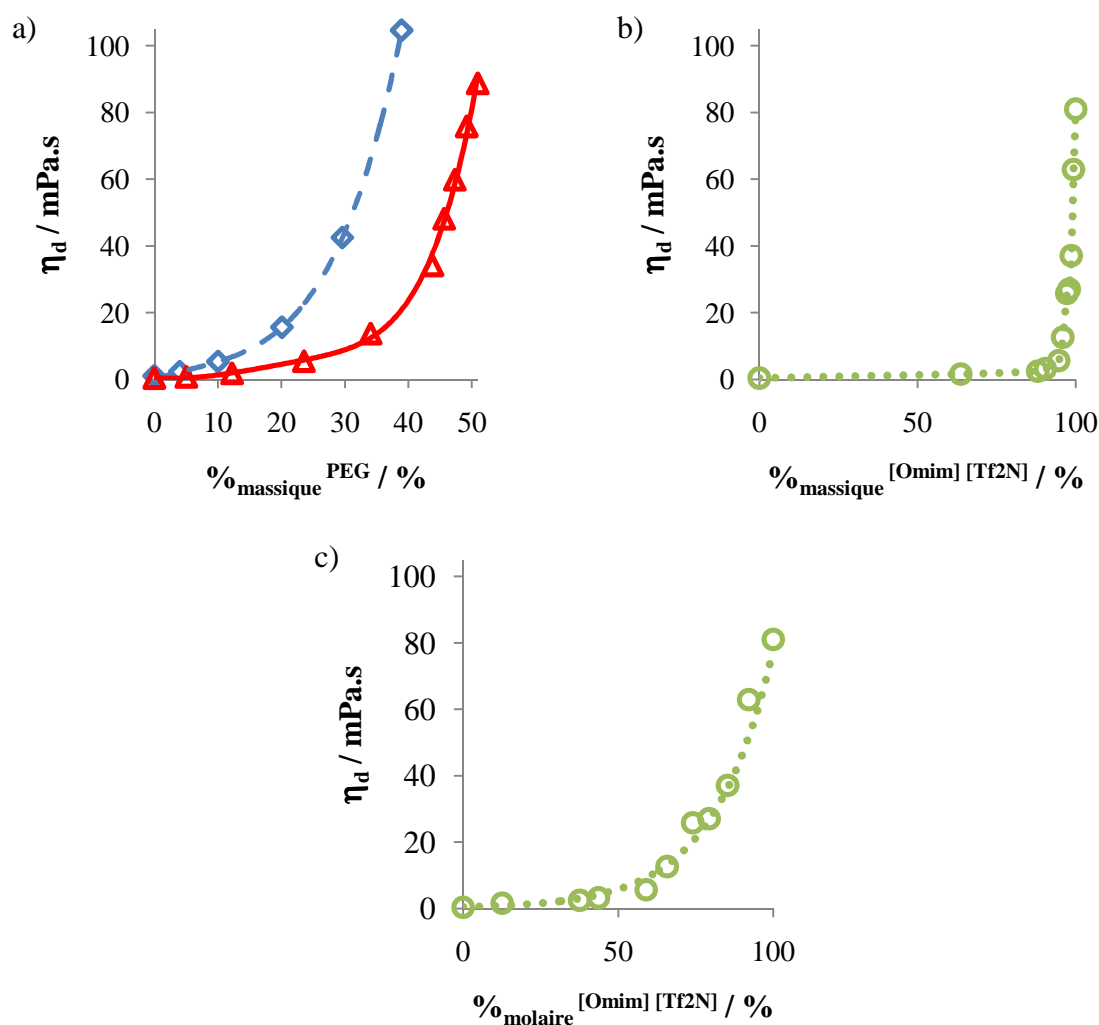


Figure B.1.5 : (a) Évolution de la viscosité dynamique des mélanges synthétiques « eau / PEG » et « acétonitrile / PEG » en fonction du rapport massique en polyéthylène glycol. (b) et (c) Évolution de la viscosité dynamique des mélanges synthétiques « acétonitrile / [Oimim] [Tf₂N] » en fonction du rapport massique en [Oimim] [Tf₂N] puis en fonction du rapport molaire.

Les trois types de mélanges synthétiques permettent de balayer une gamme de viscosités allant de celle d'un solvant conventionnel jusqu'à des viscosités légèrement supérieures aux liquides ioniques étudiés. Ces mélanges seront donc utiles pour mieux comprendre l'influence de la viscosité sur les phénomènes de transport.

c) Détermination de la fenêtre électrochimique :

Les voltampérogrammes stationnaires (1 mV.s^{-1}) de la **figure B.1.6** permettent d'évaluer l'étendue de la fenêtre électrochimique des liquides ioniques dans les conditions de leur future utilisation (quantité d'eau résiduelle inférieure à 200 ppm).

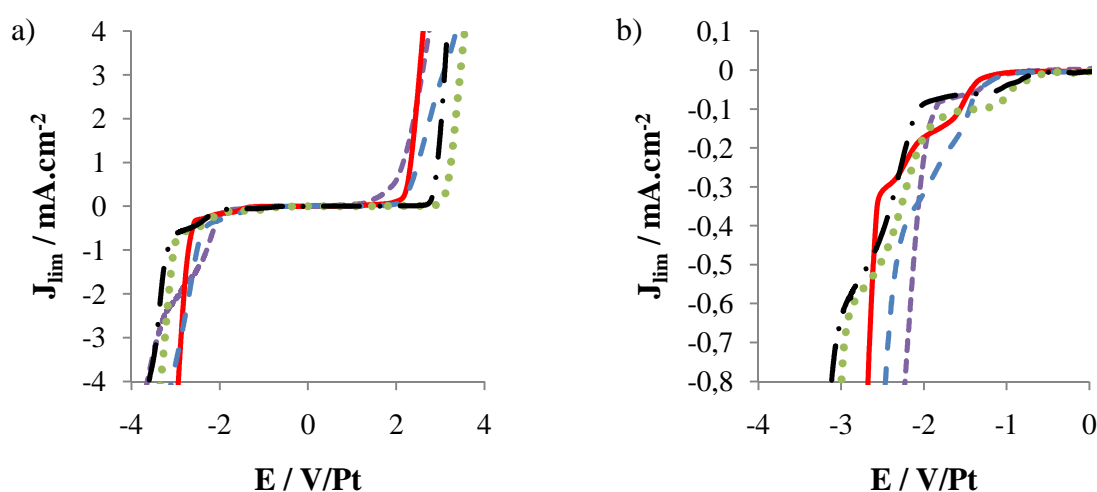


Figure B.1.6 : Voltampérogrammes stationnaires (1 mV.s^{-1}) enregistrés à $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sur une électrode de platine ($r = 1 \text{ mm}$, $S = 0,0314 \text{ cm}^2$) pour : (—) [Bmim] [Tf₂N], (— —) [Omim] [Tf₂N], (— . —) [N1113] [Tf₂N], (•••••) [Bmpyr] [Tf₂N] et (•••••) l'acétonitrile.

Tous les liquides ioniques testés ont une fenêtre électrochimique qui est légèrement plus étendue que celle mesurée pour l'acétonitrile (**figure B.1.6.a**). Le [Bmim] [Tf₂N], l'[Omim] [Tf₂N], le [N1113] [Tf₂N] et le [Bmpyr] [Tf₂N] ont des fenêtres électrochimiques qui sont respectivement de 4,7, 5,0, 5,8 et 6,1 V.

Un zoom sur la partie cathodique (**figure B.1.6.b**) permet de mettre en évidence plusieurs chutes de courant pour des potentiels très négatifs traduisant la présence de systèmes électrochimiques parasites. À titre d'exemple, dans le cas du [Bmim] [Tf₂N], deux chutes de courant sont observées pour des potentiels de -1,6 V/Pt et de -2,3 V/Pt. Ces chutes de courant,

déjà évoquées dans la littérature pour différents liquides ioniques, sont généralement attribuées à la réduction électrochimique de l'eau avec la formation d'hydroxyde et d'hydrogène (équation B.1.13) [16, 17].



d) Détermination du coefficient de diffusion du ferrocène :

Le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive est déterminé dans chaque milieu par voltampérométrie cyclique en utilisant trois méthodes de calcul : la méthode directe, la semi-différentiation et la semi-intégration. L'utilisation de ces différentes techniques de traitement des voltampérogrammes ainsi que la détermination systématique des concentrations réelles en ferrocène dans nos électrolytes (par la méthode présentée par Vorotyntsev *et al.* [4]) nous permet d'obtenir des valeurs très précises du coefficient de diffusion.

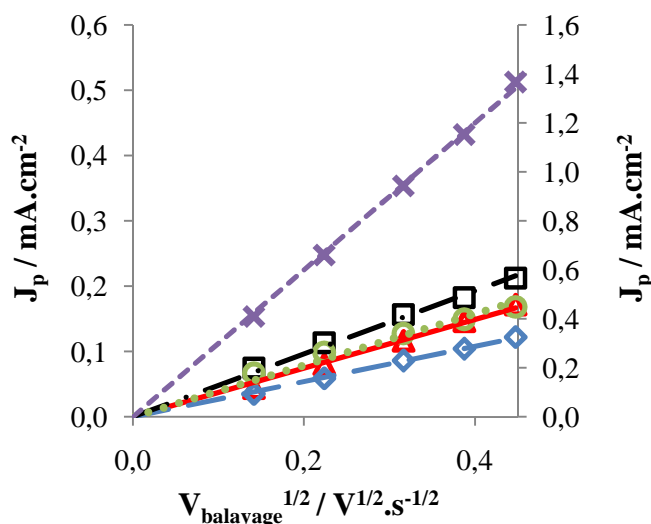


Figure 7 : Évolution de la densité de courant au pic d'oxydation du Fc en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel. Valeurs issues de l'exploitation des voltampérogrammes cycliques enregistrés à 20 °C sur une électrode de platine ($r = 1 \text{ mm}$, $S = 0,0314 \text{ cm}^2$) pour : (▲) du [Bmim] [Tf₂N] ; (◆) ; du [Omim] [Tf₂N] ; (■) du [N1113] [Tf₂N] ; (●) du [Bmpyr] [Tf₂N] et (×) de l'acétonitrile.

Des voltampérogrammes cycliques sont enregistrés pour tous les électrolytes testés en faisant varier la vitesse de balayage de potentiel (20, 50, 100, 150 et 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$). L'évolution de la densité de courant au pic d'oxydation est représentée en fonction de la racine carrée de

la vitesse de balayage de potentiel (**figure B.1.7**). Quel que soit le couple redox étudié ainsi que le solvant utilisé, la densité de courant au pic est directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel. De plus, les droites obtenues passent par l'origine. Ces résultats prouvent que, pour tous les solvants employés, la réaction électrochimique mise en jeu est réversible et contrôlée par la diffusion. Dans ces conditions, le coefficient de diffusion est déterminé à partir de l'équation de Randles-Sevick (**équation B.1.10**).

Les voltampérogrammes obtenus sont ensuite post-traités en utilisant deux méthodes de calcul : la semi-différentiation et la semi-intégration.

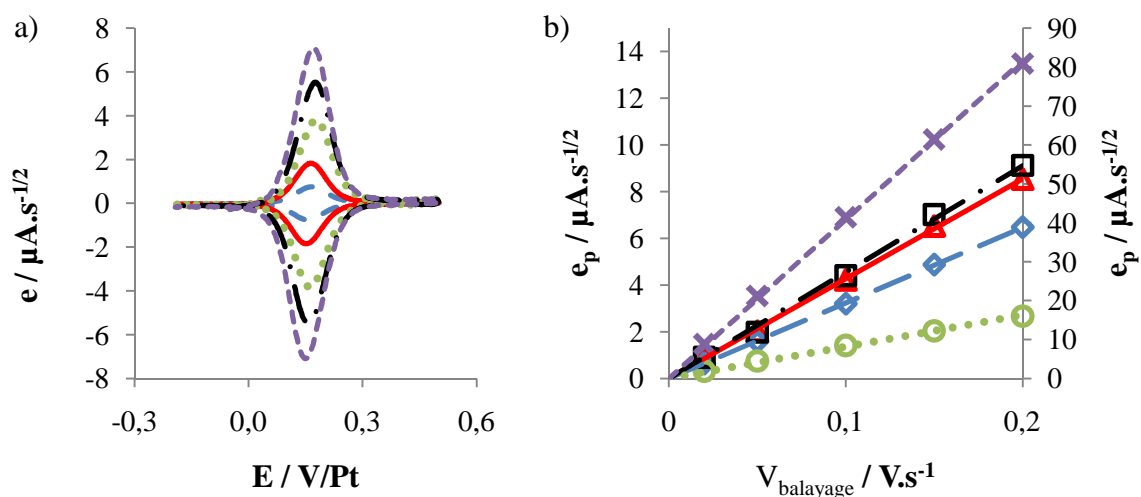


Figure B.1.8 : (a) Courbes typiques obtenues par semi-différentiation des voltampérogrammes cycliques du Fc (3 mM) dans [Oimim] [Tf₂N] à différentes vitesses de balayage de potentiel : (— —) 20, (—) 50, (•••••) 100, (— . —) 150 et (•••••) 200 mV.s⁻¹. (b) Évolution de la hauteur du pic de convolution en fonction de la vitesse de balayage de potentiel pour : (▲) du [Bmim] [Tf₂N] ; (◆) ; du [Oimim] [Tf₂N] ; (■) du [N1113] [Tf₂N] ; (○) du [Bmpyr] [Tf₂N] et (X) de l'acétonitrile.

En semi-différentiation, les voltampérogrammes présentent des pics parfaitement symétriques par rapport à l'axe des abscisses (**figure B.1.8.a**). La détermination de leur hauteur est donc plus facile et plus précise qu'avec la méthode conventionnelle (analyse directe des voltampérogrammes). Pour tous les milieux explorés, l'intensité du pic de semi-différentiation augmente linéairement avec l'augmentation de la vitesse de balayage de potentiel (**figure B.1.8.b**). Ce résultat est en parfait accord avec les prévisions théoriques. Le

coefficient de diffusion est par conséquent déterminé par l'intermédiaire de l'équation **B.1.11**.

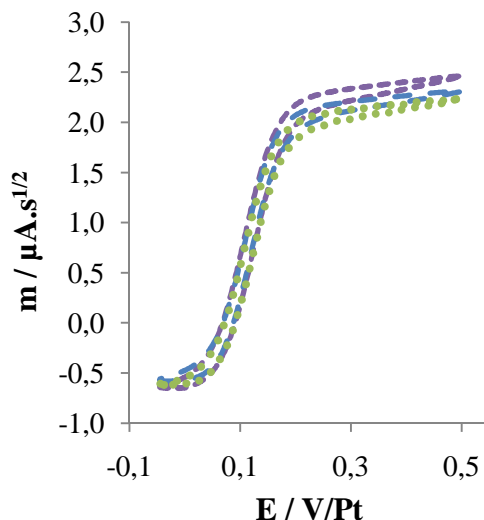


Figure B.1.9 : Exemple de courbes obtenues par semi-intégration des voltampérogrammes cycliques pour du [Omim] [Tf₂N] contenant 3 mM de Fc à différentes vitesses de balayage de potentiel : (—) 20, (•••••) 100 et (•••••) 200 mV.s⁻¹.

Finalement, un exemple typique de courbe obtenue par semi-intégration est présenté sur la **figure B.1.9**. Il apparaît clairement que les voltampérogrammes convolués présentent tous un plateau relativement bien défini. L'absence d'hystérésis indique qu'aucune modification significative de la surface de l'électrode n'intervient au cours du tracé du voltampérogramme. La valeur limite du courant convolué « m^{*} » semble être indépendante de la valeur de la vitesse de balayage de potentiel. Le coefficient de diffusion est déterminé à partir de cette valeur limite du courant convolué (**équation B.1.12**).

Les valeurs de coefficient de diffusion du ferrocène obtenues par les différentes méthodes sont regroupées dans le **tableau B.1.4**. Ces valeurs sont utilisées dans le but de calculer une valeur moyenne du coefficient de diffusion pour chaque électrolyte. Seule cette valeur moyenne sera considérée dans la suite de l'étude.

Solvant		Espèce électroactive	$10^{11} \cdot D$ / (m ² .s ⁻¹) ^a	$10^{11} \cdot D$ / (m ² .s ⁻¹) ^b	$10^{11} \cdot D$ / (m ² .s ⁻¹) ^c	$10^{11} \cdot D_{\text{moyen}}$ / (m ² .s ⁻¹)	$10^{11} \cdot D$ / (m ² .s ⁻¹) ^{Ref.}
[Bmim] [Tf ₂ N]		Fc	2.23	2.33	2.18	2.25	2.90 ^[9] 1.70 ^[4]
[Omim] [Tf ₂ N]			1.23	1.33	1.16	1.24	
[N1113] [Tf ₂ N]			3.04	2.65	3.58	3.09	
[Bmpyr] [Tf ₂ N]			2.39	2.32	2.74	2.48	3.3 ^[9]
CH ₃ CN			198	213.0	215.0	208.6	205 ^[5] 224 ^[6] 240 ^[18] 230 ^[19]
CH ₃ CN + PEG	50 mg.g ⁻¹		164.0	144.0	164.0	157,3	
	123 mg.g ⁻¹		177,0	208,0	202,0	195,7	
	236 mg.g ⁻¹		131,0	142,0	146,0	139,7	
	341 mg.g ⁻¹		66,0	54,7	81,7	67,5	
	438 mg.g ⁻¹		52,2	47,4	76,5	58,7	
	457 mg.g ⁻¹	41,2	38,5	43,6	41,1		
	473 mg.g ⁻¹	49,2	38,4	43,1	43,6		
	492 mg.g ⁻¹	42,5	36,5	40,7	39,9		
	509 mg.g ⁻¹	38,4	28,2	45,2	37,3		
CH ₃ CN + [Omim] [Tf ₂ N]	637 mg.g ⁻¹	44,0	47,5	44,6	46,0		
	880 mg.g ⁻¹	7,3	7,9	7,3	7,5		
	904 mg.g ⁻¹	7,3	6,9	6,6	6,8		
	946 mg.g ⁻¹	3,2	2,9	3,2	3,1		
	959 mg.g ⁻¹	3,4	3,3	3,1	3,2		
	972 mg.g ⁻¹	2,7	2,6	2,7	2,7		
	979 mg.g ⁻¹	2,3	2,3	2,3	2,3		
	986 mg.g ⁻¹	1,8	1,8	2,0	1,9		
993 mg.g ⁻¹	1,4	1,6	1,6	1,6			
Eau		[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	53,4	52,6	56,7	54,2	65,0 ^[20]
Eau + PEG	40 mg.g ⁻¹		43,1	48,8	44,6	45,5	
	100 mg.g ⁻¹		39,1	40,2	35,6	38,3	
	196 mg.g ⁻¹		31,0	31,5	32,9	31,8	
	304 mg.g ⁻¹		29,8	32,8	30,1	30,9	
	390 mg.g ⁻¹		30,6	33,8	31,8	32,1	

Tableau B.1.4 : Valeurs expérimentales de coefficient de diffusion mesurées à 20 °C en présence de l'espèce électroactive et du sel support (obtenues par ^a la méthode directe par ^b semi-différentiation et ^c par semi-intégration) par comparaison avec des données de la littérature.

L'incertitude sur la détermination du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive est plus importante dans le cas des liquides ioniques (environ 15 %) que pour l'eau et l'acétonitrile (environ 5 %). Malgré les très faibles valeurs de coefficient de diffusion mesurées dans ces milieux, l'utilisation de plusieurs techniques d'exploitation des voltampérogrammes nous permet d'avoir une bonne précision sur les mesures. Ces dernières seront confortées par des valeurs de coefficient de diffusion hydrodynamique (**paragraphe C.I.3.a**).

Les valeurs de coefficients de diffusion apparaissent cent fois plus faibles dans les liquides ioniques que dans l'acétonitrile (**tableau B.1.4**). Ce résultat est cohérent avec le modèle de Stokes-Einstein, qui suppose que le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la viscosité dynamique du milieu considéré. Dans le cas d'une particule sphérique dans un milieu homogène, qui est le cas le plus fréquemment rencontré, ce modèle peut s'exprimer par la **relation B.1.13**.

$$\frac{\eta_d D}{T} = \frac{k_B}{6\pi r_s} \quad (\text{B.1.13})$$

Les valeurs de coefficient de diffusion obtenues sont du même ordre de grandeur que celles généralement rencontrées dans la littérature quoique légèrement plus faibles.

Quelques écarts apparaissent cependant. À titre d'exemple, les valeurs publiées pour le coefficient de diffusion du ferrocène dans le [Bmim] [Tf₂N] varient entre $1,70 \cdot 10^{-11}$ [4] et $2,90 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [9]. Ces variations des valeurs de coefficient de diffusion entre les différents auteurs reflètent une nouvelle fois la grande sensibilité des liquides ioniques aux divers polluants extérieurs tels que l'eau, qui joue un rôle primordial. Schröder *et al.* ont observé une augmentation significative de la valeur du coefficient de diffusion avec l'augmentation de la teneur en eau du liquide ionique [21]. Notre valeur de D_{Fc} dans du [Bmim] [Tf₂N] ($2,25 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), déterminée pour une teneur en eau résiduelle comprise entre 150 et 200 ppm, est néanmoins inférieure à celle rapportée par Matsumiya *et al.* [9] ($2,90 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pour du [Bmim] [Tf₂N] avec moins de 50 ppm d'eau.

Les rayons de Stokes du ferrocène ont été déterminés par l'**équation B.1.13** pour les quatre liquides ioniques ainsi que pour l'acétonitrile (**tableau B.1.5**).

Solvant	$\eta_d / (\text{mPa}\cdot\text{s})$	$10^{11} \cdot D_{\text{moyen}} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$r_s / (\text{nm})$
[Bmim] [Tf ₂ N]	55.7	2.25	0,171
[Omim] [Tf ₂ N]	81.0	1.24	0,086
[N1113] [Tf ₂ N]	61.1	3.09	0,114
[Bmpyr] [Tf ₂ N]	62.7	2.48	0,138
CH ₃ CN	0.37	208.6	0,278

Tableau B.1.5 : Valeurs expérimentales de viscosité dynamique, de coefficient de diffusion et de rayon de Stokes pour différents électrolytes contenant du ferrocène comme espèce électroactive. T = 20 °C ; [Fc] = 3 mM.

Il apparaît que les rayons de Stokes, déterminés dans le [Bmim] [Tf₂N], le [Bmpyr] [Tf₂N] et le [N1113] [Tf₂N] sont plus petits que la longueur de la liaison Fe-C dans le ferrocène (0,206 nm) ! Il semble donc que l'équation simplifiée **B.1.13**, qui décrit le mouvement d'une particule sphérique dans un milieu homogène ne puisse pas s'appliquer aux liquides ioniques. Cet écart peut aussi provenir d'une surévaluation du coefficient de diffusion du ferrocène due à une mauvaise détermination de la quantité réelle d'espèce effectivement présente en solution. En ce qui nous concerne, cette explication ne peut être retenue puisque nous avons pris le soin de mesurer systématiquement la concentration par spectrophotométrie UV-Visible. La procédure utilisée est celle détaillée par Vorotyntsev *et al.* ^[4]. Selon Brooks *et al.*, cette surestimation de D_{Fc} pourrait également provenir de la contribution de l'auto-échange électronique (théorie de Dahms-Ruff) entre la forme oxydée et la forme réduite de l'espèce électroactive considérée ^[22] (cf **paragraphe A.1.III.1**). Dans ce cas, le coefficient de diffusion réel serait donné par la **relation B.A.14** :

$$D_{\text{phys}} = D_{\text{app}} - D_{\text{SE}} \quad (\text{B.1.14})$$

Avec :

$$D_{\text{SE}} = \frac{k_{\text{ex}} C^0 \vartheta^2}{6} \quad (\text{B.1.15})$$

Pour du ferrocène dissous dans un solvant organique conventionnel, la constante de vitesse d'échange d'électronique « k_{ex} » est de l'ordre de $1.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et la distance intermoléculaire au moment de l'échange d'électron « ϑ » est d'environ 2.10^{-10} m . En utilisant ces valeurs, et pour une concentration en ferrocène de 3 mM , nous obtenons un D_{SE} de $2,0.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ alors que le coefficient de diffusion du ferrocène dans les liquides ioniques est de l'ordre de $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Il apparaît donc clairement que la contribution de l'auto-échange d'électrons reste négligeable par rapport au coefficient de diffusion réel du ferrocène dans les liquides ioniques et ne permet pas d'expliquer l'incohérence des valeurs de rayon de Stokes.

La viscosité joue un rôle important dans les phénomènes de diffusion. Pour mieux comprendre l'influence de ce paramètre, particulièrement dans les liquides ioniques, nous avons choisi de comparer les résultats obtenus dans des solvants purs (eau, acétonitrile et les quatre liquides ioniques) à ceux obtenus dans des mélanges synthétiques de viscosité contrôlée (mélanges « eau / PEG », « acétonitrile / PEG » et [Omim] [Tf₂N] / PEG).

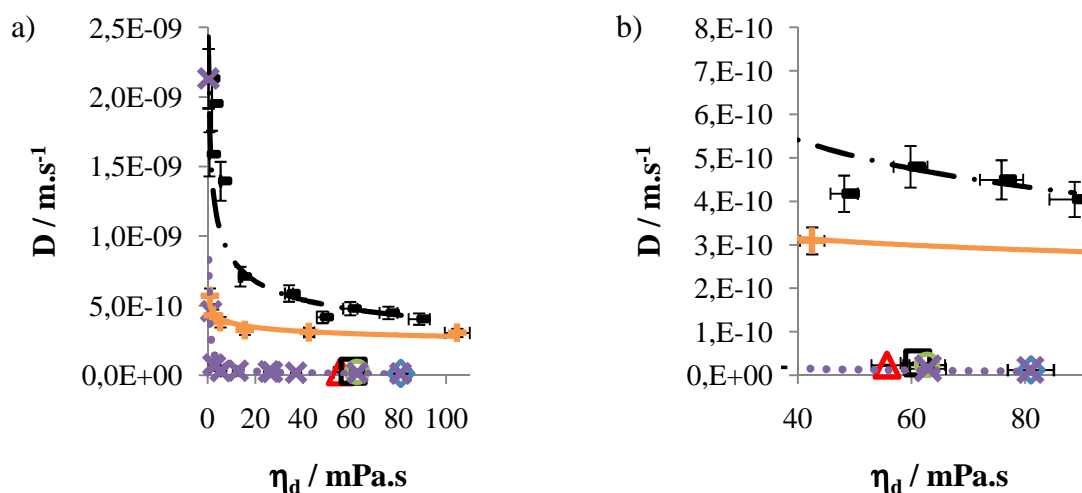


Figure B.1.10 : (a) Évolution du coefficient de diffusion du Fe^{II} en fonction de la viscosité dynamique de l'électrolyte pour : (Δ) [Bmim] [Tf₂N] ; (\diamond) ; [Omim] [Tf₂N] ; (\square) [N1113] [Tf₂N] ; (\circ) [Bmpyr] [Tf₂N] ; (—) mélanges « acétonitrile / PEG » ; (X) mélanges « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] » et (+) mélanges « eau / PEG ». (b) Zoom sur les viscosités élevées.

L'évolution du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ pour les électrolytes aqueux et Fc pour les autres, en fonction de la viscosité dynamique de l'électrolyte est présentée **figure B.1.10**. Il apparaît que, quel que soit le mélange synthétique

étudié, le coefficient de diffusion décroît lorsque la viscosité dynamique augmente. Ce résultat est cohérent puisque les fortes viscosités ont tendance à s'opposer au phénomène de transfert de matière. La variation semble cependant ne pas suivre la loi de Stokes-Einstein qui prédit une variation linéaire de D avec η_d^{-1} pour des fluides parfaitement homogènes. Il semblerait alors que nos mélanges synthétiques se comportent comme des fluides vitreux pour lesquels le phénomène de relaxation visqueuse ne peut plus être négligé. Dans ce cas, la relation entre le coefficient de diffusion et la viscosité dynamique est de la forme ^[23] :

$$D \propto \eta_d^{-\xi} \quad (\text{B.1.16})$$

Avec « ξ » un facteur correctif dû à la micro-viscosité traduisant une modification locale de la viscosité du milieu en raison de la structuration du fluide. Ce paramètre, généralement compris entre 0 et 1 ($0 < \xi < 1$), est étroitement lié à la nature du milieu ainsi qu'à l'espèce considérée. Les courbes de tendance (**figure B.1.10**) conduisent à des valeurs de ξ de l'ordre de 0,127 pour les mélanges « eau / PEG », de 0,321 pour les mélanges « acétonitrile / PEG » et de 0,851 pour les mélanges « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] ». Ces faibles valeurs de ξ sont probablement dues à la structuration du milieu qui le rend hétérogène.

Seuls les mélanges « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] » semblent bien simuler le comportement des liquides ioniques purs, puisque les coefficients de diffusion sont comparables. À viscosité équivalente, les valeurs de D sont environ 12 fois plus importantes pour les mélanges « acétonitrile / PEG » que pour les mélanges « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] ». Ces essais révèlent que les faibles valeurs de coefficient de diffusion mesurées dans les liquides ioniques ne sont pas uniquement dues à un effet de la viscosité ^[22, 23]. Il semblerait que, comme pour des liquides vitreux, l'effet de la relaxation moléculaire sur l'écart à la loi de Stokes-Einstein n'est pas négligeable. Cette relaxation moléculaire, qui est particulièrement lente dans les liquides ioniques en raison des interactions fortes existant entre les ions constitutifs, freine sa réorganisation structurelle ce qui provoque un ralentissement du phénomène de diffusion du ferrocène. Il est également probable que la solvation joue un rôle non négligeable. L'interaction entre le ferrocène et les ions constitutifs du liquide ionique (qui sont généralement très volumineux) pourrait alors contribuer à ralentir le phénomène de diffusion.

3) Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons caractérisé les électrolytes par diverses méthodes. Plusieurs propriétés physico-chimiques ont été déterminées (capacité calorifique, densité, viscosité, fenêtre électrochimique, coefficient de diffusion de l'espèce électroactive). Une attention particulière a été portée à la viscosité ainsi qu'au coefficient de diffusion qui sont des paramètres importants pour le développement de nouvelles applications en électrochimie.

Les liquides ioniques testés ici ont tous des viscosités qui sont au moins cent fois plus importantes que celle de l'acétonitrile. Ces fortes viscosités s'opposent au phénomène de diffusion, ce qui se traduit expérimentalement par des valeurs de coefficient de diffusion particulièrement faibles. Nous avons constaté au cours de cette étude que la viscosité, bien qu'influençant considérablement le phénomène de diffusion, n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. En effet, la structuration du milieu, par un phénomène de relaxation moléculaire, induit un ralentissement du transfert de matière. Il semblerait également probable que la solvatation joue un rôle non négligeable. L'interaction du soluté avec les ions constitutifs du liquide ionique, qui sont généralement très volumineux, pourrait également ralentir le phénomène de diffusion.

Chapitre 2 :

**Conception et caractérisation
du micro-sonoréacteur**

Chapitre 2 :

Conception et caractérisation du micro-sonoréacteur

I/ Description du dispositif expérimental :

1) Conception du micro-sonoréacteur :

Une première tentative d'adaptation de sonoréacteurs utilisés classiquement pour la sonoélectrochimie au printemps 2005 à Marcoule a fait apparaître de très nombreuses difficultés qui se sont révélées rédhibitoires pour la poursuite des essais. Le savoir-faire et l'expérience du laboratoire dans le domaine de la caractérisation de sonoréacteurs ont conduit au développement d'un nouveau dispositif expérimental spécialement adapté aux essais d'électrochimie sous irradiation ultrasonore en milieu liquide ionique. Pour permettre en outre sa portabilité sur les deux sites de Besançon et de Marcoule, le cahier des charges suivant a été établi pour guider sa conception :

- Ne nécessiter qu'un volume réduit d'électrolyte (idéalement entre 5 et 7 ml) du fait du coût élevé des liquides ioniques.
- Assurer une bonne transmission des ondes ultrasonores à l'électrolyte, particulièrement à 20 et 40 kHz.
- Anticiper les besoins des essais d'électrochimie en proposant un accès pour un système à 3 électrodes.
- Intégrer un ciel gazeux contrôlable.
- Isoler électriquement le transducteur ultrasonore du milieu réactionnel afin d'éviter toute réaction électrochimique parasite.
- Protéger l'électrolyte de toutes pollutions extérieures en raison notamment de la grande sensibilité des liquides ioniques à divers types de polluants (eau...).
- Accepter tous les transducteurs disponibles à Marcoule et à Besançon (dont le diamètre varie entre 6 et 25 mm).

La solution qui a été choisie repose sur une technologie originale inspirée des travaux de J. Klima et C. Bernard (**figure B.2.1**)^[24].

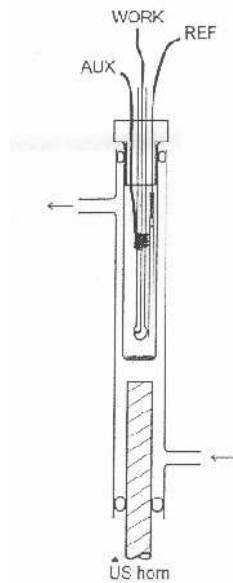


Figure B.2.1 : Sonoréacteur développé par J. Klima et B. Bernard ^[24].

Elle consiste en une double enveloppe dans laquelle circule le liquide réfrigérant. La particularité de ce réacteur réside dans la déportation du transducteur au sein du fluide caloporteur. Ce dernier est soumis à une surpression variable qui permet de limiter les pertes d'énergie par cavitation et assure une meilleure transmission des ondes ultrasonores à la cellule réactionnelle. Deux versions successives de réacteur ont été testées :

a) Première génération :

Le réacteur est constitué d'une cellule cylindrique en verre de 25 mm de diamètre munie d'orifices latéraux permettant la circulation d'un gaz inerte (**figure B.2.2**). La cellule est surmontée d'un bouchon (de type GL25) accueillant un système électrochimique à 3 électrodes. L'électrode de travail fait face à la sonde ultrasonore. Cette configuration est connue dans la littérature comme étant de type « face-on » ^[25].

Le circuit réfrigérant est constitué d'une enveloppe externe en verre terminée à chaque extrémité par un filetage sur lequel vient se fixer un bouchon (de type GL 45) percé en son centre d'un trou de 25 mm de diamètre. Le réacteur et le transducteur viennent s'insérer dans cette enveloppe. Ils sont maintenus en place grâce à des joints de compression. Ces derniers

assurent également l'étanchéité de l'ensemble. La distance entre la surface de la sonde ultrasonore et le fond du sonoréacteur est fixée à 1 cm, ce qui assure une bonne transmission des ondes à 20 et 40 kHz puisque cette distance est inférieure à une demi-longueur d'onde (respectivement 3,7 cm et 1,8 cm). Cette condition n'est plus totalement remplie à 60 kHz puisque cette distance est du même ordre de grandeur que la demi-longueur d'onde (1,2 cm). Compte tenu de la divergence du faisceau (**annexe 1**) et de la distance séparant la surface de la sonde au bord inférieur du réacteur, la déviation du faisceau d'onde est de l'ordre de 0,6 mm. Cette déviation négligeable justifie donc le choix du diamètre du sonoréacteur. Le circuit de refroidissement débouche sur un système de régulation de pression constitué d'une pompe, d'un manomètre et d'une vanne pointeau (**tableau B.2.1**). Dans notre cas, la surpression ne dépassera pas 1,5 bars. D'après les calculs théoriques issus de l'**annexe 2** cette surpression est suffisante pour avoir un effet tant sur le seuil de Blake que sur le seuil de diffusion rectifiée. Ces deux seuils se retrouvent augmentés.

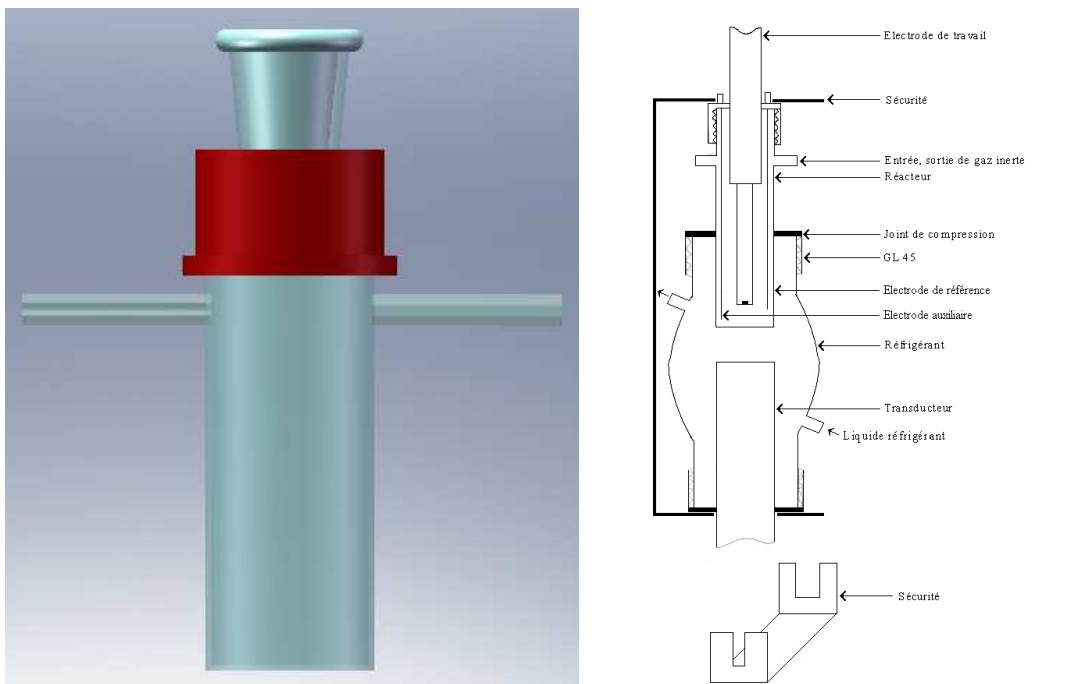


Figure B.2.2 : La première génération de réacteur.

Site	Cryothermostat	Pompe
Besançon	Julabo FL1703 (cryothermostat avec pompe intégrée)	
Marcoule	Hubert cc240	Ismatec MCP-Z IP 65

Tableau B.2.1 : Les différents dispositifs de régulation de la pression du fluide caloporteur.

L'application d'une surpression impose de prendre quelques précautions : il est en effet nécessaire de prévoir un système garantissant la sécurité de l'expérimentateur et préservant le sonoréacteur. Nous avons conçu une pièce métallique en forme de « U » sur laquelle nous avons fait deux encoches (**figures B.2.2**). Cette pièce a pour rôle de maintenir le système en compression. Elle vient se fixer, d'une part, sur la partie basse du système réfrigérant, et d'autre part, sur le bouchon du réacteur. Cette pièce métallique élimine tout risque d'éjection de la cellule mais augmente les risques de bris de verre. L'ensemble est alors placé dans une enceinte rigide protectrice qui présente également l'avantage d'apporter une isolation phonique au montage.

b) Seconde génération :

La seconde génération de sonoréacteur repose sur le même principe que la précédente version : il s'agit d'un réacteur à double enveloppe dans laquelle circule un liquide réfrigérant sous pression (**figure B.2.3**). Sa particularité est que l'enveloppe externe est solidaire avec le réacteur, ce qui permet d'empêcher localement la déformation du système sous l'effet de la surpression.

La partie supérieure du réacteur est constituée d'un couvercle de verre muni de 5 orifices permettant d'accueillir le système d'électrodes ainsi que la boucle de circulation gazeuse.

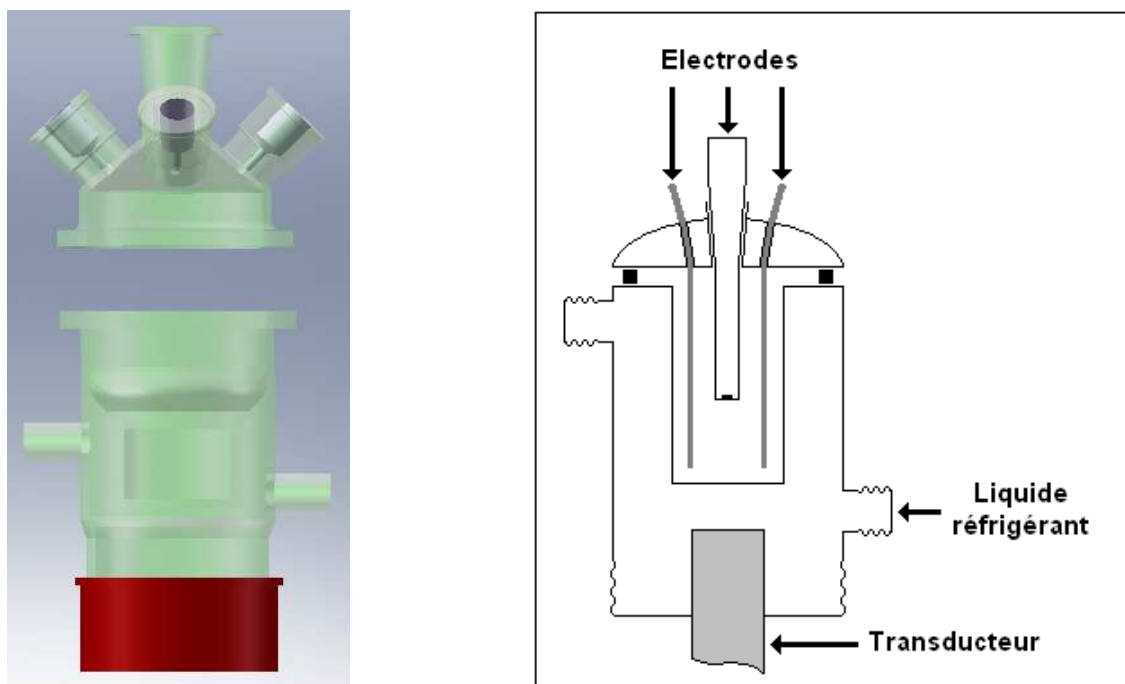


Figure B.2.3 : Sonoréacteur de seconde génération.

2) Dispositif ultrasonore :

L'ensemble des dispositifs ultrasonores à basses fréquences utilisé au cours de cette étude utilise le même principe de fonctionnement. Il s'agit de générateurs électriques couplés à des transducteurs piézoélectriques. Le transducteur permet de convertir l'énergie électrique fournie par le générateur en une énergie mécanique. Les vibrations produites par les céramiques sont amplifiées par un guide d'onde. La sonde émettrice est terminée par un embout de titane, ce qui garantit une parfaite compatibilité avec les différents milieux réactionnels généralement utilisés en sonoélectrochimie. Il est possible de faire varier la puissance électrique délivrée par le générateur en modulant l'amplitude de vibration par un potentiomètre. Le générateur s'accorde automatiquement à la fréquence de l'ensemble acoustique. Au cours du fonctionnement, les céramiques subissent un échauffement important qui est dû à des pertes d'énergies sous forme de chaleur lors de la conversion de l'énergie électrique fournie par le générateur en énergie mécanique (le rendement de transmission est inférieur à 100 %). Il est donc nécessaire de refroidir les céramiques au cours des essais par un flux d'air comprimé de manière à ce que ces dernières n'atteignent pas la température

critique (température de Curie). Au cours de cette étude, nous avons utilisé différents dispositifs ultrasonores dont les caractéristiques techniques sont regroupées dans le **tableau B.2.2**.

Site	Fréquence / (kHz)	Appareillage	Puissance électrique maximale / (W)	Diamètre de la sonde émettrice / (mm)
Marcoule	20	Vibracell VCX 600	600	18
	20	Sinaptec Nexus 198	300	25
Besançon	40	Sodeva MW800 GSIP	800	25
	60	Sinaptec Nexus 198	50	25

Tableau B.2.2 : Caractéristiques techniques des différents générateurs ultrasonores utilisés au cours de cette étude.

II/ Caractérisation du sonoréacteur :

L'activité acoustique au sein du micro-sonoréacteur a été caractérisée par plusieurs méthodes. Dans un premier temps, des méthodes globales (calorimétrie, dosimétrie de Fricke) ont été employées dans le but de quantifier l'activité ultrasonore dans l'ensemble du volume réactionnel. Ces essais ont été complétés par une méthode locale (mesures électrochimiques de transfert de matière) qui permet de caractériser l'activité acoustique à la surface de l'électrode irradiée et dépend de sa position dans le sonoréacteur.

1) Calorimétrie :

a) Principe :

Les ultrasons engendrent une forte élévation de température au sein du milieu irradié, ce qui peut être utilisé pour quantifier la puissance acoustique transmise au milieu réactionnel. Cette méthode offre l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre. Elle permet de comparer rapidement différents dispositifs ultrasonores (constitués de différents types de réacteurs et / ou de différentes sondes ultrasonores). Cette méthode est devenue un standard en sonochimie ^[1, 26], même s'il est abusif de considérer que la puissance thermique mesurée

correspond uniquement à l'absorption de l'onde par le milieu réactionnel ^[27]. En effet, la chaleur dissipée au sein du liquide a plusieurs origines comme par exemple la propagation de l'onde dans le milieu, les dissipations visqueuses, la cavitation ou l'échauffement de la céramique. En se limitant à de très courtes durées d'essais, on peut considérer le système comme adiabatique. En supposant que toute l'énergie mécanique transmise au liquide est transformée en chaleur, nous pouvons alors déterminer la puissance thermique transmise au liquide par un bilan de conservation de chaleur.

Pour cela, il suffit de déterminer la pente à l'origine sur la courbe de variation de la température avec le temps (**figure B.2.4**) obtenu sous ultrasons. La puissance thermique transmise (assimilée à la puissance ultrasonore transmise) est alors calculée par la relation suivante ^[28] :

$$P_t = m.C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (\text{B.2.1})$$

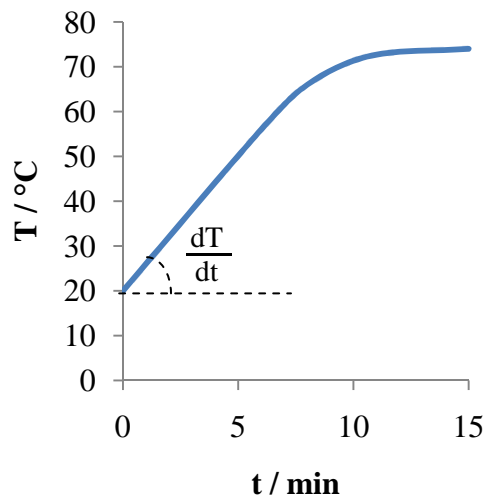


Figure B.2.4 : Principe de la mesure de la puissance transmise par calorimétrie.

On définit également le rendement du dispositif comme étant le rapport entre la puissance thermique transmise à la solution et la puissance électrique délivrée par le générateur.

$$\text{Rendement} = 100 \cdot \frac{P_{\text{transmise}}}{P_e} \quad (\text{B.2.2})$$

Cette méthode simple souffre cependant de plusieurs imperfections. Pour notre dispositif en particulier, le volume réactionnel est constamment entouré d'un fluide caloporteur qui subit lui aussi un échauffement suite au passage de l'onde ultrasonore. Le réacteur ne peut donc plus être raisonnablement considéré comme un système totalement adiabatique. Margulis *et al.* ont récemment proposé d'améliorer cette technique en prenant en compte les échanges thermiques avec l'environnement extérieur [29, 30]. Il est cependant difficile dans notre cas d'évaluer précisément la part de chaleur dissipée au sein du volume réactionnel et celle dissipée au sein du fluide caloporteur. Toutefois, il apparaît que, si nous prenons la précaution de stopper la circulation du fluide caloporteur au cours de nos essais, tout en maintenant une surpression constante, la température au cœur du volume réactionnel augmente rapidement et le relevé de température présente l'allure attendue dans les premiers instants de fonctionnement (c'est-à-dire une croissance linéaire avec le temps d'irradiation). La puissance transmise ainsi déterminée peut alors être utilisée comme une grandeur étalon permettant la comparaison entre les différents dispositifs ultrasonores utilisés.

Afin de faciliter la comparaison des résultats expérimentaux obtenus sur les différents sites sur lesquels nous avons fait des essais (Besançon et Marcoule), il est nécessaire d'introduire la notion d'intensité transmise au réacteur. Cette grandeur, qui permet de s'affranchir du diamètre de la sonde émettrice, rend possible la comparaison directe des valeurs obtenues avec les différentes sondes ultrasonores (dont le diamètre varie entre 18 et 25 mm).

$$I_{\text{transmise}} = \frac{P_{\text{transmise}}}{\Omega} \quad (\text{B.2.3})$$

b) Mode opératoire :

Nous avons introduit 7 mL de liquide au sein du réacteur. La température du fluide caloporteur est fixée à 20 °C. Avant chaque mesure, l'échantillon est dégazé par un barbotage d'argon pendant 30 minutes. La puissance électrique délivrée par le générateur ainsi que la surpression appliquée au liquide réfrigérant (ΔP) sont fixées aux valeurs souhaitées. La circulation du liquide réfrigérant ainsi que le flux d'argon sont ensuite arrêtés (en prenant soin de maintenir le fluide caloporteur sous pression). L'évolution de la température induite par l'application d'ultrasons est alors suivie pendant 90 secondes à l'aide d'un thermocouple.

L'évolution de la température est représentée en fonction du temps. Nous obtenons une droite dont nous déterminons le coefficient directeur par régression linéaire. Connaissant ce dernier, nous déterminons la puissance thermique transmise au volume réactionnel.

Les essais ont été réalisés pour les deux générations de sonoréacteur. Pour chaque génération, les paramètres que nous avons souhaité faire varier sont :

- La nature du liquide : eau, acétonitrile, 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ou [Bmim] [Tf₂N],
- La valeur de la surpression appliquée au liquide réfrigérant : de 0 à 1,5 bars,
- La fréquence de l'onde ultrasonore : 20, 40 et 60 kHz,
- La puissance électrique délivrée par le générateur ainsi que le marque du générateur (deux générateurs de 20 kHz).

Chaque essai est réalisé trois fois dans le but d'évaluer la reproductibilité des mesures. Quelles que soient les conditions expérimentales, les résultats obtenus montrent que le système étudié peut, en première approximation, être considéré comme adiabatique sur toute la durée de l'expérience puisque les droites obtenues ont toutes des coefficients de corrélation supérieurs à 0,97.

c) Choix du dispositif expérimental :

➤ Validation de la conception du sonoréacteur :

Chaque dispositif ultrasonore possède ses propres caractéristiques de fonctionnement qui sont liées en grande partie à leur conception. Il paraît donc nécessaire de caractériser systématiquement les dispositifs afin de déterminer leurs conditions optimales d'utilisation ^[1], ^[2]. Cette étape de caractérisation est d'autant plus importante dans notre cas puisque nous développons notre propre sonoréacteur.

La première partie de cette étude a consisté à caractériser les deux versions de sonoréacteurs afin de mieux cerner leur comportement et de valider leur conception. Pour cela, des essais ont été réalisés sur le site de Marcoule avec de l'eau, pour une fréquence ultrasonore de 20 kHz (générateur Vibracell) et pour une surpression appliquée au liquide réfrigérant variant de 0 à 1,5 bars.

Des mesures ont tout d'abord été effectuées sans appliquer de surpression au fluide caloporteur. La **figure B.2.5** représente l'évolution de l'intensité transmise en fonction de la

puissance électrique délivrée par le générateur. Quel que soit le sonoréacteur utilisé, l'intensité transmise au milieu augmente linéairement avec la puissance électrique délivrée par le générateur (**figure B.2.5.a**). Il apparaît également que l'intensité transmise est toujours plus faible dans le cas du sonoréacteur de première génération. La différence observée entre les deux générations de réacteur est d'autant plus marquée que la puissance électrique est élevée. La reproductibilité des essais semble, dans ces conditions, être acquise à environ 5 % près quel que soit le sonoréacteur utilisé.

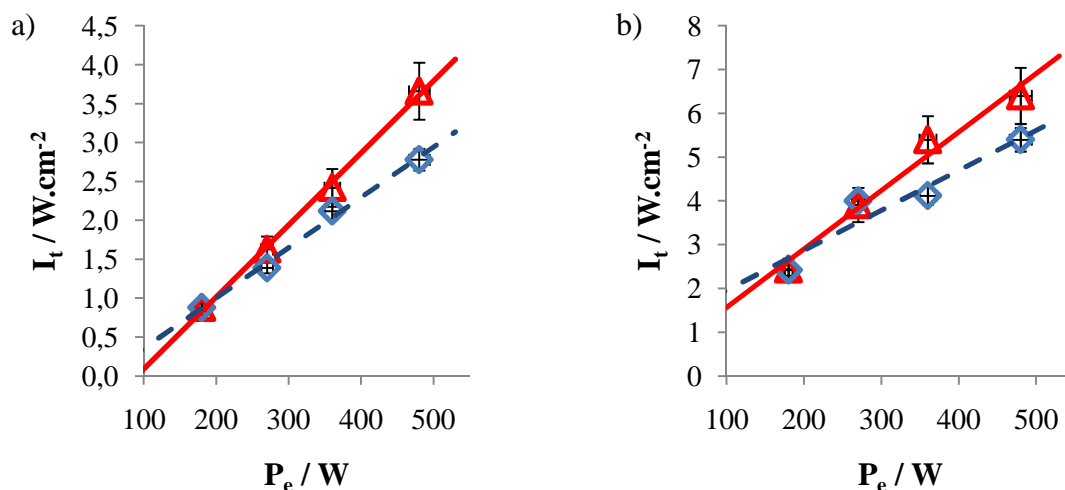


Figure B.2.5 : Comparaison de l'évolution de l'intensité transmise en fonction de la puissance électrique délivrée par le générateur pour les deux générations de micro-sonoréacteur : (\diamond) première génération et (\triangle) seconde génération. Résultats obtenus sur le site de Marcoule à 20 kHz (générateur Vibracell équipé d'une sonde émettrice de 18 mm de diamètre) pour : (a) $\Delta P = 0$ bar puis (b) $\Delta P = 1,5$ bars.

Des essais complémentaires ont été effectués en appliquant de légères surpressions au fluide caloporteur (comprise entre 0 et 1,5 bars). À titre d'exemple, la **figure B.2.5.b** présente les résultats obtenus en maintenant une surpression de 1,5 bars. Dans le cas du réacteur de première génération, l'intensité transmise ne varie plus tout à fait linéairement avec la puissance électrique. Ceci est probablement dû aux déformations plus ou moins importantes du système suite à l'application de la surpression au fluide caloporteur. En effet, les essais ont révélé une grande difficulté pour maintenir la géométrie du système constante. Cette déformation du système affecte considérablement la reproductibilité des essais. En effet, pour

une surpression de 1,5 bars, l'erreur commise lors de la détermination des intensités transmises atteint 15 % avec cette génération de réacteur.

Avec la seconde version de micro-sonoréacteur, nous avons choisi de réduire le nombre de degrés de liberté du système en soudant le réacteur à la double enveloppe. Cette solution offre l'avantage d'empêcher toute déformation du système sous l'effet de la surpression. La distance entre la sonde ultrasonore et la surface du liquide ainsi que l'orientation de l'onde par rapport au réacteur sont maintenues constantes au cours des différents essais. Les résultats obtenus démontrent l'intérêt de cette seconde génération de sonoréacteur. En effet, la reproductibilité des mesures est d'environ 5 %, quelles que soient les conditions expérimentales. Pour cette version de sonoréacteur et pour toute la gamme de surpression explorée, l'intensité transmise semble de nouveau augmenter linéairement avec la puissance électrique (**figure B.2.5.b**). Ce point sera discuté plus en détail dans le **paragraphe B.2.II.1.d**. Pour la suite de l'étude, seule la seconde génération de sonoréacteur sera utilisée.

➤ **Choix de la surpression :**

Comme nous l'avons vu dans le **paragraphe B.2.I.1**, la configuration de notre réacteur entraîne de nombreuses pertes énergétiques. En effet, une part non négligeable de l'onde ultrasonore est perdue au sein de la double enveloppe. Ces pertes d'énergie sont principalement dues à l'atténuation de l'onde lors de sa propagation, mais aussi au phénomène de cavitation acoustique qui a lieu au sein du liquide réfrigérant. Une légère surpression (inférieure à 1,5 bars) est appliquée au fluide caloporteur dans le but d'augmenter son seuil de cavitation. Des calculs, effectués pour des bulles ayant un rayon initial de l'ordre de 2 μm , ont montré que pour l'eau, une surpression de 1,5 bars est suffisante pour doubler la valeur du seuil selon Blake (**annexe 2**). Il est à noter que la surpression agit également sur la croissance des bulles par diffusion rectifiée. Là encore, la valeur seuil peut être augmentée par l'application d'une surpression. Des calculs, effectués pour une bulle ayant un rayon initial de l'ordre de 2 μm dans de l'eau, montrent que l'application d'une surpression de 1,5 bars permet de multiplier la valeur de ce seuil par 1,5 (**annexe 2**). L'augmentation du seuil de cavitation doit diminuer le phénomène de cavitation acoustique et donc permettre une meilleure transmission de l'onde au volume réactionnel.

Expérimentalement, en augmentant la valeur de la surpression au fluide caloporteur, nous observons visuellement un confinement progressif de l'activité cavitationnelle dans une zone

qui est de plus en plus proche de la surface de la sonde. Il apparaît donc clairement que l'application d'une surpression affecte le phénomène de cavitation acoustique. Il est à noter que le phénomène de cavitation, bien que de plus en plus confiné, ne disparaît pas totalement au sein de la double enveloppe. Ce point confirme les résultats d'Angona, qui a exploré une gamme de surpression beaucoup plus importante ^[31].

Afin de mieux cerner l'influence de la surpression, nous avons choisi de déterminer systématiquement le rendement de fonctionnement de notre dispositif ultrasonore. L'évolution de ce rendement est représentée en fonction de la surpression sur la **figure B.2.6**. D'une manière générale, nous constatons que le rendement de fonctionnement du système augmente linéairement avec la surpression. Ce résultat tend à prouver que la surpression permet de réduire les pertes d'énergie au sein de la double enveloppe. Dans le cas de l'eau (**figure B.2.6.a**), il apparaît que l'évolution est beaucoup plus rapide pour le générateur Sodeva (40 kHz) que pour les autres générateurs. À 40 kHz (générateur Sodeva), le rendement est multiplié par 8,5 suite à l'application d'une surpression de 1,5 bars alors qu'à 20 kHz, le rapport n'est que de 2,2. À l'opposé, le générateur de 60 kHz (Sinaptec) ne semble pas être réellement affecté par l'application de la surpression puisque les rendements sont, pour toute la gamme de surpression explorée, sensiblement constants. Ce résultat révèle un comportement singulier de ce générateur. Pour l'acétonitrile et le [Bmim] [Tf₂N] (**figures B.2.6.b** et **B.2.6.c**), nous constatons une évolution similaire du rendement avec la surpression, quel que soit le générateur utilisé. Le générateur de 60 kHz semble finalement bénéficier de l'effet de la surpression même si c'est dans une moindre mesure.

Bien que les résultats obtenus laissent penser que l'application d'une surpression encore plus importante pourrait permettre d'optimiser un peu plus la transmission des ondes au volume réactionnel, nous avons choisi de nous limiter à 1,5 bars. Cette valeur de surpression représente un bon compromis entre la qualité de la transmission de l'onde et la préservation du micro-sonoréacteur.

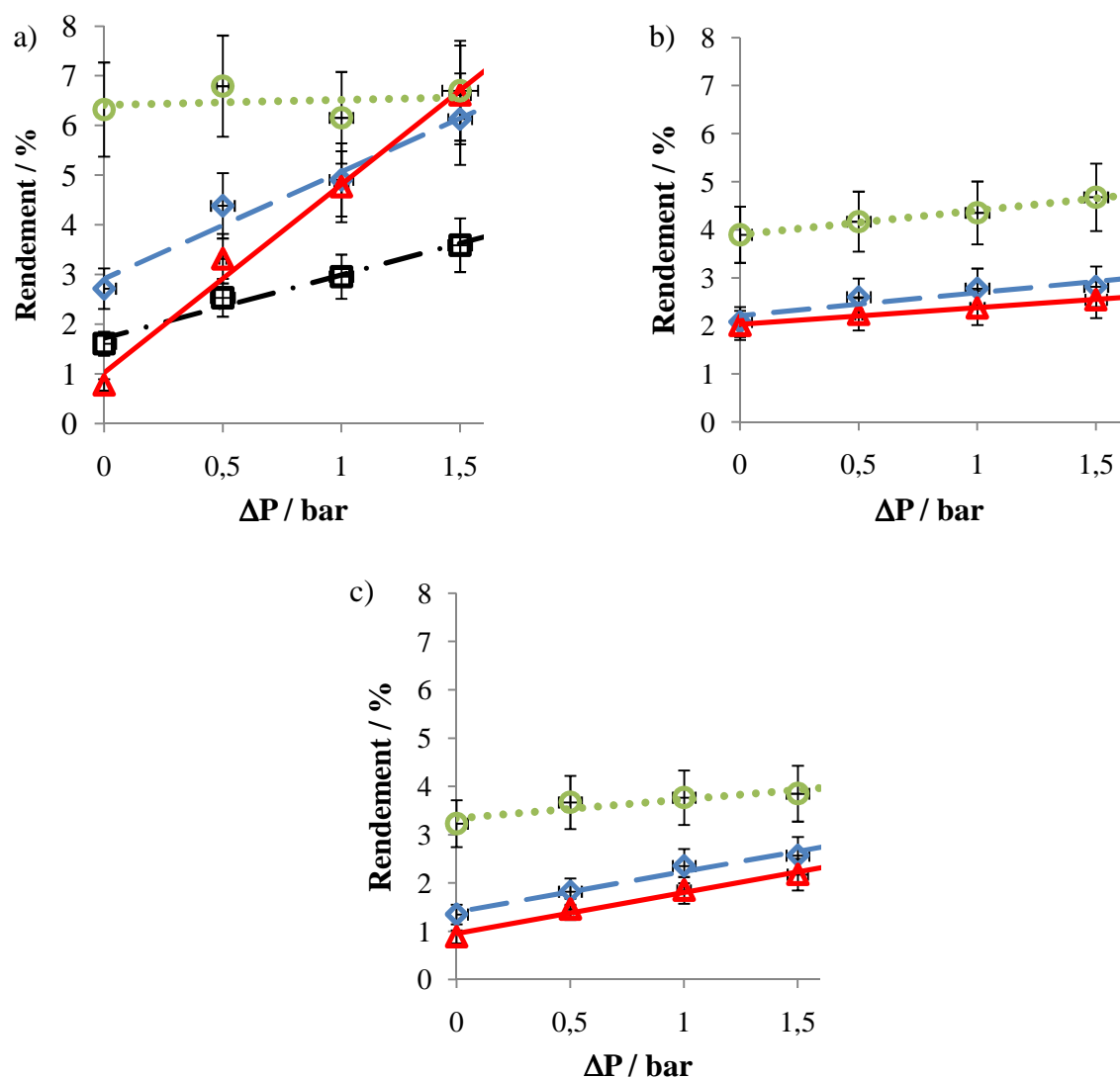


Figure B.2.6. : Comparaison de l'évolution du rendement de fonctionnement en fonction de la surpression appliquée au liquide réfrigérant pour différentes fréquences : (\square) 20 kHz (générateur Vibracell) ; (\diamond) 20 kHz (générateur Sinaptec) ; (\triangle) 40 kHz (générateur Sodeva) ; (\circ) 60 kHz (générateur Sinaptec). (a) Eau ; (b) Acétonitrile ; (c) [Bmim][Tf₂N]

d) Résultats et interprétation :

Des essais ont été menés dans le but de comprendre l'influence des paramètres ultrasonores (puissance et fréquence de l'onde) ainsi que la nature du liquide sur la transmission de puissance. Pour cela, des essais sont réalisés à trois fréquences (20, 40 et 60 kHz) ainsi que dans trois milieux différents : eau, acétonitrile et [Bmim][Tf₂N].

➤ **Influence de la puissance électrique délivrée par le générateur :**

Les résultats obtenus à 20 kHz indiquent que, quels que soient le milieu étudié et la valeur de la surpression appliquée au fluide caloporteur, l'intensité transmise au volume réactionnel augmente avec la puissance électrique délivrée par le générateur (**figure B.2.7**). Compte tenu des incertitudes de mesures (environ 5 %), la variation est linéaire pour toutes les conditions opératoires.

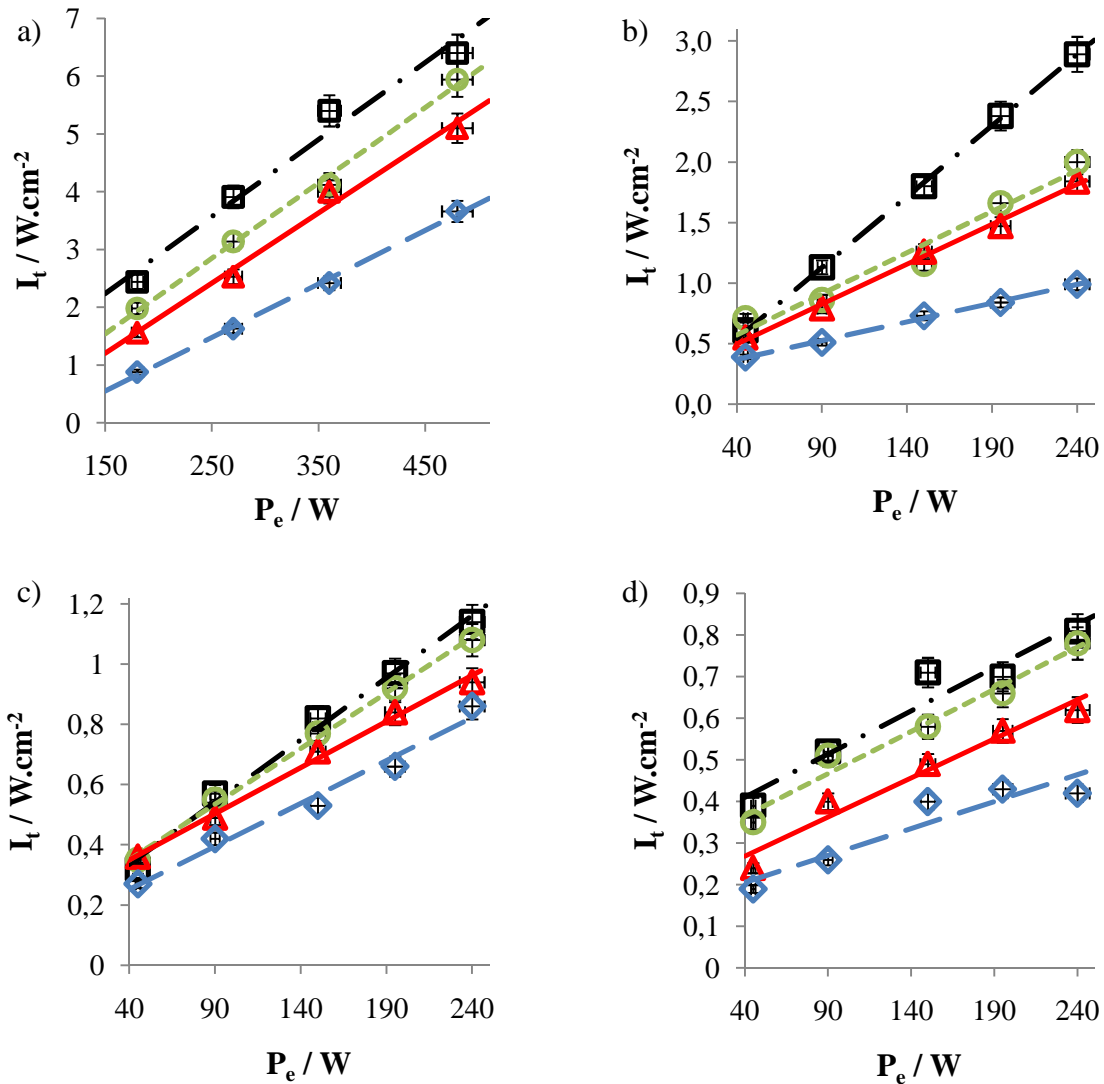


Figure B.2.7 : Comparaison de l'évolution de l'intensité transmise en fonction de la puissance électrique pour différentes valeurs de surpression appliquée au fluide caloporteur : (\diamond) 0 bar ; (\triangle) 0,5 bar ; (\circ) 1 bar et (\square) 1,5 bars. Essais réalisés à 20 kHz, tout d'abord sur le site de Marcoule (générateur Vibracell) pour de l'eau (a) puis sur le site de Besançon (générateur Sinaptec) pour de l'eau (b), de l'acetonitrile (c) puis du [Bmim] [Tf₂N] (d).

Les rendements de fonctionnement, calculés à partir des valeurs de puissance transmise, semblent être relativement indépendants de la puissance électrique délivrée par le générateur. Les valeurs mesurées à 20 kHz (comprises entre 0,8 et 8,0 %) sont globalement plus faibles que celles déterminées pour des sonoréacteurs conventionnels (environ 20 %) ^[31]. À titre d'exemple, au cours de ses travaux de thèse, Audrey Mandroyan a déterminé des rendements à 20 kHz compris entre 6 et 12 % ^[31]. Ces derniers ont été calculés à partir de valeurs de puissance transmises tirées d'essais effectués dans de l'eau sur le site de Besançon à l'aide du générateur Sinaptec (20 kHz) muni de sa sonde émettrice de 25 mm de diamètre et d'un sonoréacteur cylindrique conventionnel. Les faibles valeurs déterminées dans le cadre de notre étude pourraient être en partie expliquées par les pertes d'énergies au sein de la double enveloppe, et plus particulièrement au phénomène de cavitation acoustique dans le liquide réfrigérant qui subsistent malgré la surpression.

Les mêmes observations sont faites à 40 kHz (générateur Sodeva) (**figure B.2.8**). L'intensité transmise augmente avec la puissance électrique délivrée par le générateur. Là encore, compte tenu de l'incertitude de mesure (environ 5 %), la variation semble quasi-linéaire sur la gamme de puissance électrique explorée et pour toutes les conditions opératoires. Dans le cas de l'eau, l'intensité transmise semble cependant atteindre une sorte de seuil pour des puissances électriques supérieures à 140 W. Ce phénomène, déjà observé par Audrey Mandroyan ^[31], semble traduire une limite de la capacité du générateur à transmettre une puissance à un fluide.

Le rendement de fonctionnement du système est de nouveau très faible (entre 0,6 et 8,0 %). Nos rendements sont une nouvelle fois plus faibles que ceux déterminés par Audrey Mandroyan dans le cadre des travaux de thèse (compris entre 40 et 60 %) ^[31]. Les très faibles valeurs de rendement déterminées à partir de nos valeurs expérimentales reflètent de nouveau les pertes d'énergies au sein de notre système et plus particulièrement celles qui ont lieu au sein de la double enveloppe.

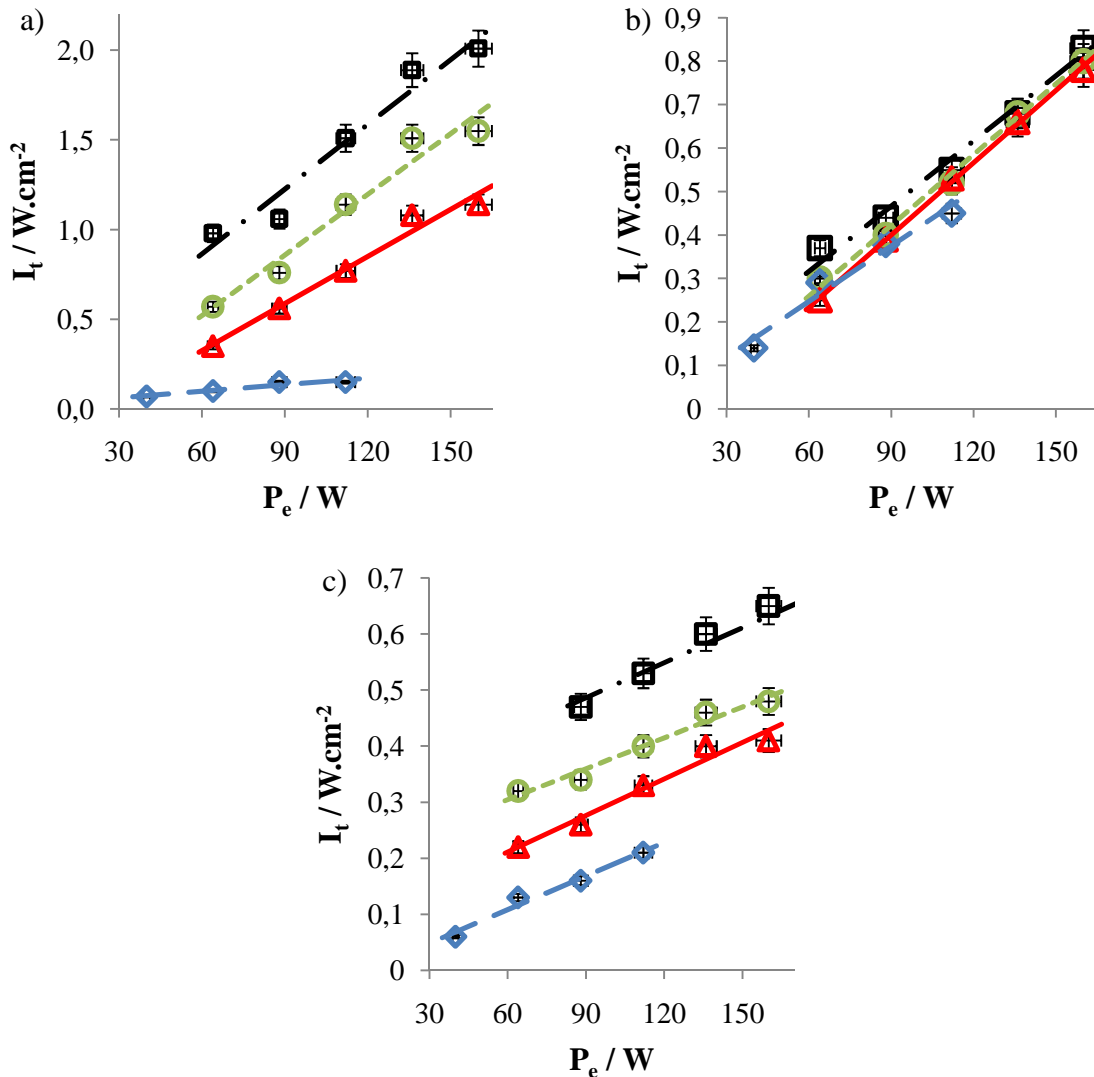


Figure B.2.8 Comparaison de l'évolution de l'intensité transmise à 40 kHz en fonction de la puissance électrique pour différentes valeurs de surpression appliquée au fluide caloporteur : (\diamond) 0 bar ; (\triangle) 0,5 bar ; (\circ) 1 bar et (\square) 1,5 bars. Essais réalisés sur le site de Besançon à 40 kHz (générateur Sodeva) pour (a) de l'eau, (b) de l'acetonitrile puis (c) du [Bmim] [Tf₂N].

À 60 kHz (générateur Sinaptec), contrairement à ce qu'il se passe pour les deux autres fréquences étudiées, la variation de l'intensité transmise avec la puissance électrique n'est plus linéaire (**figure B.2.9**). L'évolution chaotique de l'intensité transmise en fonction de la puissance électrique, déjà observée au cours de travaux de thèse d'Audrey Mandroyan ^[3], révèle un dysfonctionnement du générateur. Il apparaît en effet que ce dernier fonctionne de façon discontinue. Ce fonctionnement discontinu du générateur est lié à une limite

technologique de mise en mouvement du guide d'onde dont la masse apparaît élevée par rapport aux déplacements mis en jeu. Le comportement singulier du générateur implique des incertitudes de mesures plus importantes qu'aux autres fréquences. Dans notre cas, elles sont de l'ordre de 15 %. Le rendement de fonctionnement est une nouvelle fois très faible, entre 2,3 et 11,0 %, contre 16 à 90 % dans un sonoréacteur classique ^[3].

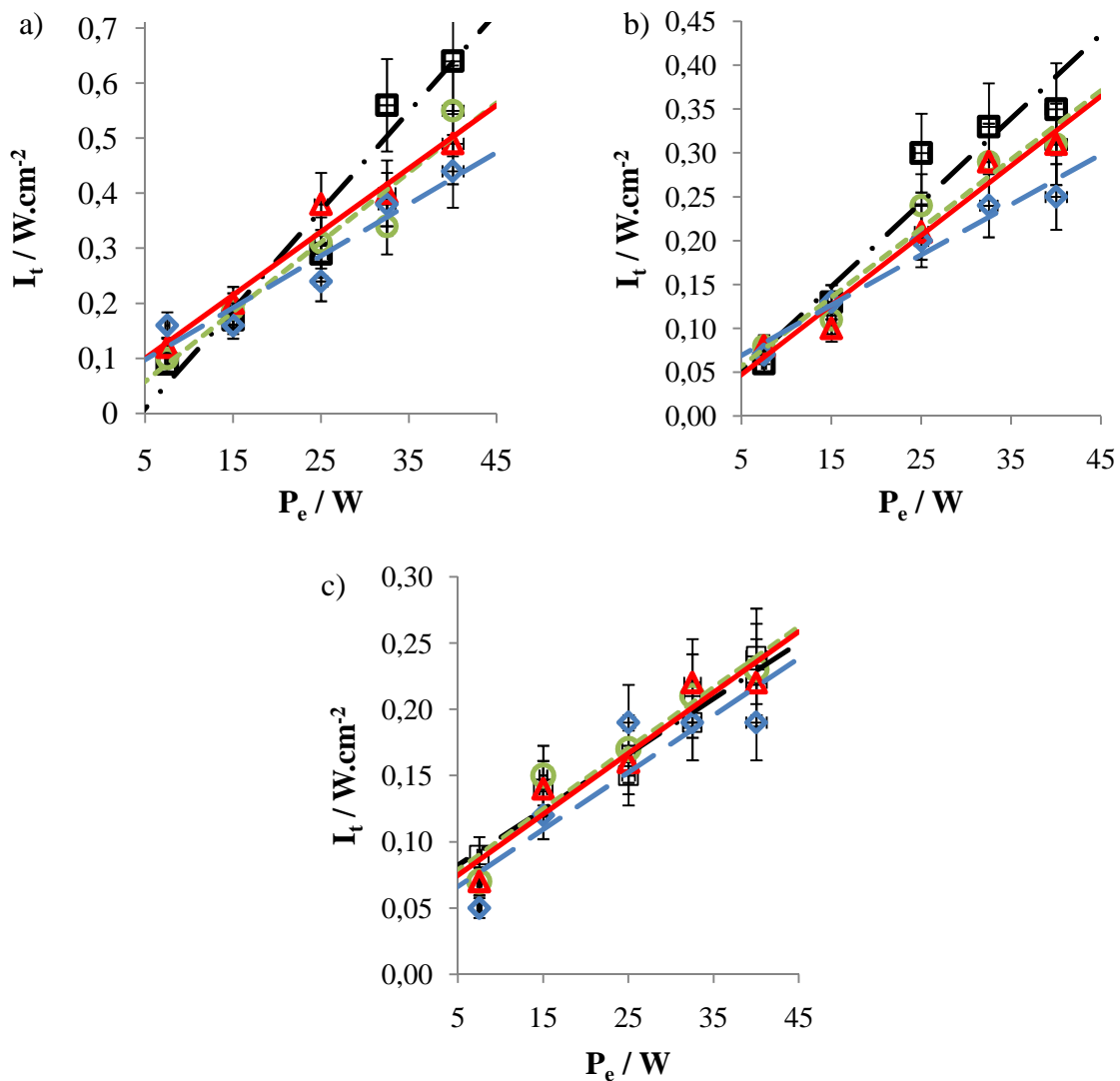


Figure B.2.9 : Comparaison de l'évolution de l'intensité transmise à 60 kHz en fonction de la puissance électrique pour différentes valeurs de surpression appliquée au fluide caloporteur : (\diamond) 0 bar ; (\triangle) 0,5 bar ; (\circ) 1 bar et (\square) 1,5 bars. Essais réalisés sur le site de Besançon à 60 kHz (générateur Sinaptec) pour de l'eau (a), de l'acetonitrile (b) puis du [Bmim] [Tf₂N] (c).

Il faut remarquer qu'à 60 kHz, la longueur d'onde dans le liquide réfrigérant ($\lambda = 2,4$ cm dans de l'eau) est suffisamment réduite pour que la distance embout / base de la cellule interne soit du même ordre de grandeur que la demi-longueur d'onde, ce qui est susceptible d'entraîner des réflexions et donc des pertes d'énergie au sein de la double enveloppe.

Les essais réalisés ici montrent toute l'importance de cette étape de caractérisation du sonoréacteur par calorimétrie. Cette technique permet en effet d'accéder à une grandeur étalon (intensité transmise) permettant la comparaison des résultats obtenus avec les différents dispositifs ultrasonores et/ou différents fluides. Cette grandeur sera particulièrement utile dans notre cas.

➤ Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore :

Dans le but de mieux cerner l'influence de la fréquence de l'onde ultrasonore, nous avons choisi de représenter sur un même graphique les valeurs d'intensité transmise, obtenues aux différentes fréquences, en fonction de la puissance électrique délivrée par le générateur (**figure B.2.10**).

D'une manière générale, il apparaît que l'intensité transmise diminue lorsque la fréquence de l'onde ultrasonore augmente. En présence d'une surpression de 1,5 bars, il apparaît que les intensités transmises mesurées à 40 kHz (Sodeva) sont cependant du même ordre de grandeur que celles mesurées à 20 kHz avec le générateur Sinaptec.

Il est cependant très difficile de commenter plus en détail l'influence de la fréquence. Les résultats obtenus dépendent en effet fortement de la technologie employée pour la conception du dispositif ultrasonore et par conséquent du fabricant. Il apparaît en effet que les différents générateurs disponibles dans le commerce ne permettent pas tous de travailler avec la même gamme de puissance électrique. Les deux générateurs de 20 kHz (Sinaptec et Vibracell), utilisés dans le cadre de cette étude, illustrent bien cela (**figure B.2.11**). En effet, le générateur Vibracell permet de fournir une puissance électrique maximale de 600 W alors que le générateur Sinaptec est limité à 300 W.

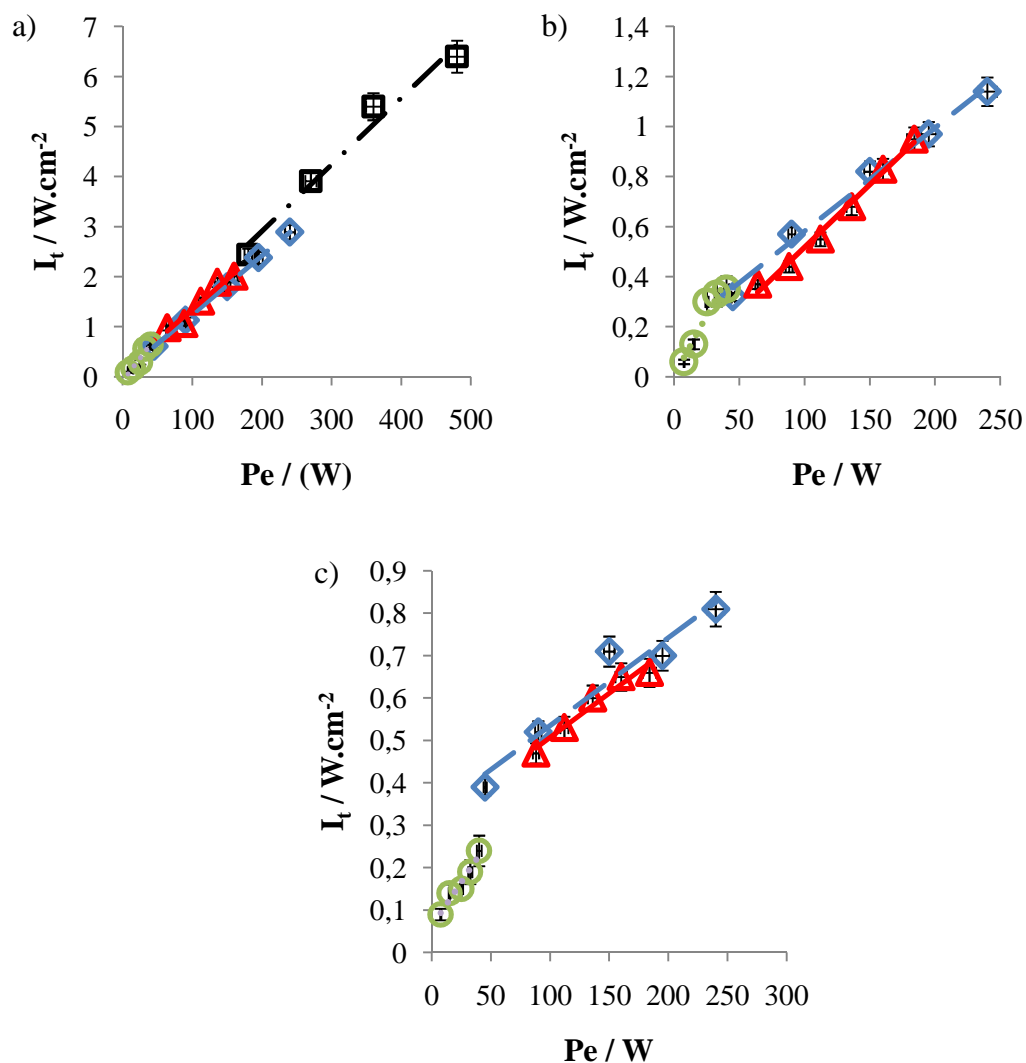


Figure B.2.10 : Comparaison de l'évolution de l'intensité transmise en fonction de la puissance électrique pour différentes fréquences : (\square) 20 kHz (générateur Vibracell) ; (\diamond) 20 kHz (générateur Sinaptec) ; (\triangle) 40 kHz (générateur Sodeva) ; (\circ) 60 kHz (générateur Sinaptec).
 (a) Eau, $\Delta P = 1,5$ bars ; (b) Acetonitrile, $\Delta P = 1,5$ bars ; (c) [Bmim][Tf₂N], $\Delta P = 1,5$ bars.

En outre, les différents générateurs ultrasonores n'ont pas tous le même rendement de fonctionnement. Afin d'illustrer cela, nous avons représenté l'évolution de la puissance transmise en fonction de la puissance électrique pour les deux générateurs de 20 kHz (**figure B.2.11**). Il apparaît que, malgré une gamme de puissance électrique deux fois plus large, le générateur Vibracell ne permet pas d'atteindre des puissances transmises beaucoup plus élevées. Il apparaît en effet que, sans appliquer de surpression au fluide caloporteur, le

générateur Sinaptec présente un rendement moyen de fonctionnement de l'ordre de 2,7 % alors qu'il n'est que d'environ 1,6 % pour le générateur Vibracell. La même différence est observée quel que soit la surpression appliquée.

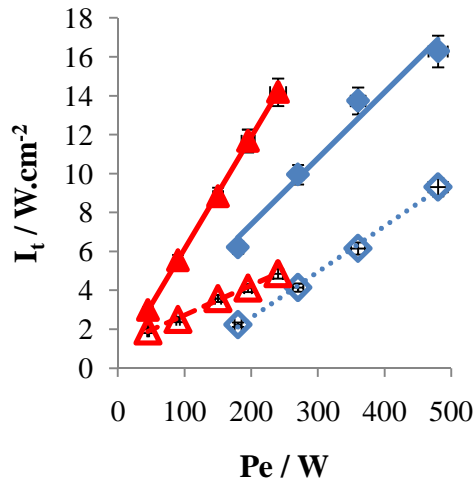


Figure B.2.11 : Comparaison des puissances transmises mesurées dans de l'eau à 20 kHz avec le générateur Vibracell (\square) et avec le générateur Sinaptec (\diamond).

Ce résultat prouve une fois de plus l'intérêt de cette étape de caractérisation du sonoréacteur par calorimétrie. Par cette technique, nous disposons d'une grandeur permettant de comparer les différents résultats pour une quantité d'énergie apportée identique en s'affranchissant des paramètres opératoires du dispositif ultrasonore utilisé.

➤ **Influence de la nature du liquide :**

Les résultats obtenus avec les différents liquides montrent que pour des conditions expérimentales fixées, l'intensité transmise décroît selon l'ordre : eau, acétonitrile et [Bmim] [Tf₂N] (**figure B.2.12**). Cette dépendance de l'intensité transmise à la nature du liquide est contradictoire avec le principe même de la calorimétrie. Celle-ci considère en fait que l'ensemble de l'énergie transmise au fluide se dissipe sous forme de chaleur, quels que soient les phénomènes mis en jeu (absorption de l'onde ou cavitation). Les faibles valeurs de puissance transmises sont donc liées directement à un problème de transmission de l'onde au sein du liquide contenu dans la cellule interne. En effet, les grandes variations de vitesse de propagation des ondes ultrasonores peuvent induire des problèmes de couplage, véritable

réflexion des ondes ultrasonores par le milieu, qui réduit considérablement la puissance transmise au milieu pour une puissance électrique donnée.

Dans le cas du [Bmim] [Tf₂N], la viscosité élevée du liquide (55,7 mPa.s à 20 °C) entraîne une forte réflexion des ondes ultrasonores et donc des pertes supplémentaires dans le liquide réfrigérant ou directement dans vers le générateur ultrasonore qui fonctionne de manière réversible. Moins critique pour l'appareillage à basses fréquences qu'à hautes fréquences, ce phénomène n'en est pas moins présent dans notre cas.

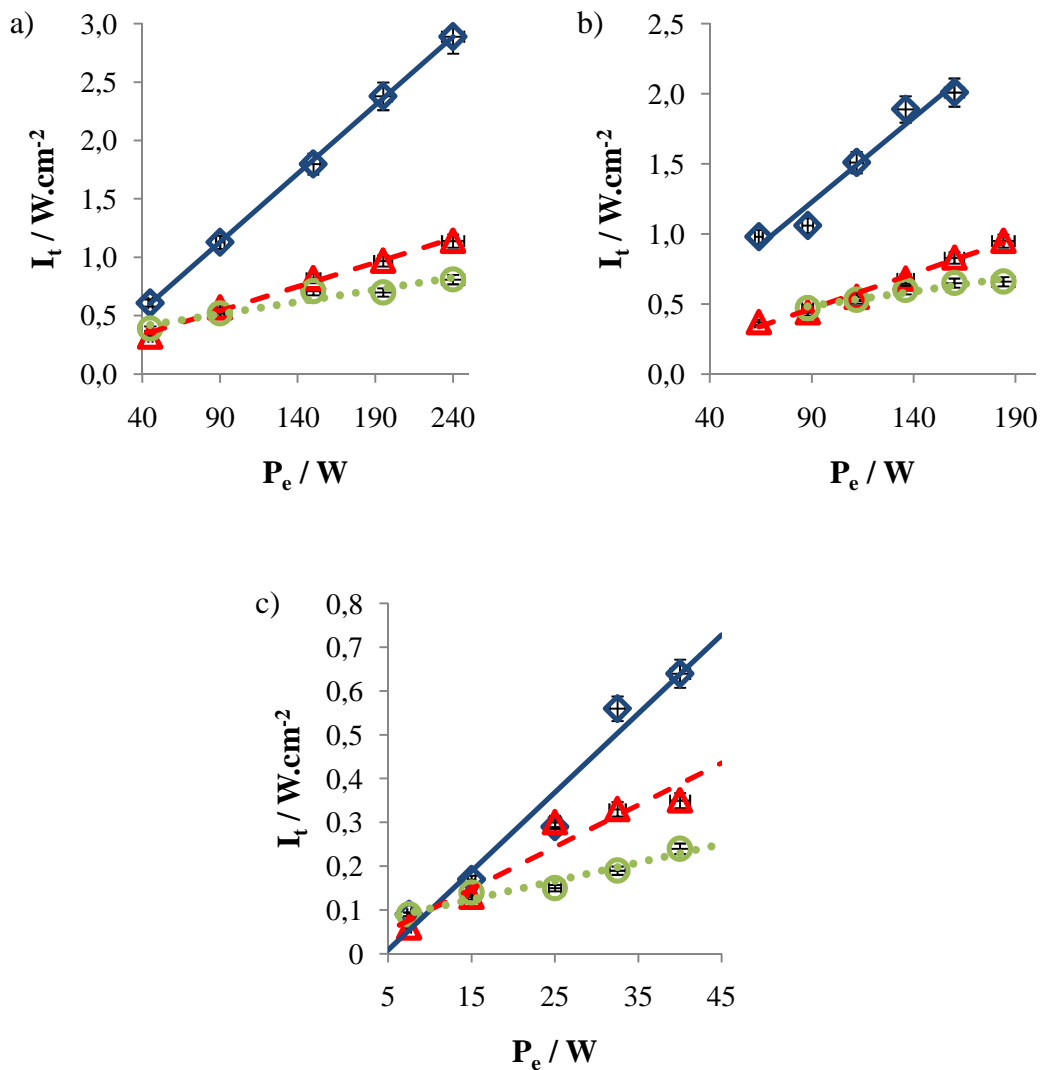


Figure B.2.12 : Comparaison de l'évolution des intensités transmises en fonction de la puissance électrique pour différents liquides : (\diamond) eau ; (\triangle) acétonitrile et (\circ) [Bmim] [Tf₂N]. Valeurs mesurées en appliquant une surpression de 1,5 bars au liquide réfrigérant à : (a) 20 kHz (Sinaptec), (b) 40 kHz (Sodeva) puis (c) 60 kHz (Sinaptec).

Concernant l'acétonitrile, c'est sa forte tension de vapeur (97 mbar à 20 °C) qui permet d'expliquer la mauvaise transmission d'intensité. En effet, Chivate et al. ont observé une nette augmentation de la taille des bulles de cavitation stables dans les milieux présentant une pression de vapeur élevée ^[33]. L'augmentation de la taille des bulles de cavitation stable est attribuée au phénomène de coalescence ainsi qu'à la vaporisation continue du liquide ^[33]. Dans ce cas, c'est la présence d'une cavitation importante qui va expliquer ces problèmes de couplage ultrasonore en créant des conditions telles que la réflexion des ondes ultrasonores soit très importante. En effet, dans le cas de la présence d'un nuage de bulles de cavitation stable important, les ondes ultrasonores sont diffusées dans toutes les directions de l'espace, y compris vers le générateur ultrasonore.

e) Conclusion :

Dans ce paragraphe, nous avons caractérisé les deux générations de micro-sonoréacteur par calorimétrie. Ces essais ont permis de valider la seconde génération qui offre une bonne reproductibilité des essais (environ 5 %) comparé à la première génération (reproductibilité de 15 %). Le sonoréacteur décrit ici présente des rendements de fonctionnement plus faibles que ceux généralement déterminés pour des dispositifs plus conventionnels. Ces faibles valeurs de rendement traduisent d'importantes pertes d'énergie dans le système, notamment au sein de la double enveloppe. Les conditions d'utilisation du micro-sonoréacteur ont alors été optimisées. Pour cela, différentes surpressions (comprises entre 0 et 1,5 bars) ont été appliquées au fluide caloporteur dans le but d'augmenter son seuil de cavitation. Conformément aux prévisions théoriques, l'application de la surpression permet d'optimiser la transmission de l'onde. Pour la suite des essais, la surpression est fixée à 1,5 bars, ce qui représente un bon compromis entre l'optimisation de la transmission de l'onde et la préservation du réacteur.

Nous avons ensuite mis en évidence l'influence des paramètres ultrasonores sur la transmission de puissance. Il apparaît que l'intensité transmise est d'autant plus grande que la puissance électrique délivrée par le générateur est importante. L'effet de la fréquence est difficile à observer puisque tous les générateurs ne délivrent pas la même gamme de puissance électrique. De même, il apparaît que tous les générateurs n'ont pas le même rendement de fonctionnement. Cependant, d'une manière générale, il apparaît que l'intensité transmise au milieu de propagation décroît lorsque la fréquence de l'onde ultrasonore augmente.

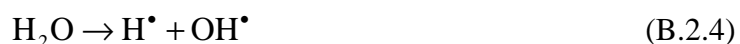
Finalement, nous avons étudié l'influence de la nature du liquide. Nous avons constaté que l'intensité transmise varie considérablement d'un milieu à l'autre. Les résultats montrent que l'intensité transmise décroît selon l'ordre : eau, acétonitrile et [Bmim] [Tf₂N]. Les phénomènes mis en jeu sont complexes et traduisent des problèmes de couplage inhérent à ce type de dispositif. Tous les résultats prouvent l'intérêt de la caractérisation du sonoréacteur par calorimétrie. Par cette technique, nous avons accès à une grandeur, l'intensité transmise, permettant la comparaison ultérieure des différents résultats obtenus. Cette intensité transmise sera pour nous considérée comme une grandeur étalon tout au long de l'étude.

2) Dosimétrie de Fricke :

a) Principe :

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les ultrasons induisent, de par l'implosion des bulles de cavitation, des effets chimiques au sein du milieu de propagation (**Paragraphe A.II.2.a**). À titre d'exemple, l'irradiation ultrasonore d'une solution aqueuse provoque la sonolyse de l'eau qui engendre la formation d'espèces radicalaires ou moléculaires qui peuvent être très réactives. L'évaluation de la quantité de radicaux libres formée en présence d'ultrasons est un moyen supplémentaire permettant de caractériser l'activité ultrasonore, et plus particulièrement l'activité cavitationnelle, au sein d'un réacteur. Plusieurs méthodes de dosimétrie ont été développées (dosimétrie de Fricke ^[34-36], iodométrie ^[36, 37]...). Toutes ces méthodes sont basées sur le pouvoir oxydant des radicaux libres ou des molécules formés. Bien que le seuil de détection de la dosimétrie de Fricke ($4,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) soit plus élevé que celui de l'iodométrie ($3,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) ^[36], elle reste plus simple à mettre en œuvre car les solutions sont plus stables dans le temps que pour l'iodométrie. C'est pourquoi nous avons choisi de caractériser l'activité cavitationnelle en utilisant la méthode de Fricke dans l'eau pour apporter un complément d'information par rapport à la calorimétrie.

Au moment de l'implosion des bulles de cavitation, les énergies libérées sont très importantes et permettent la formation de radicaux libres soit par la sonolyse de l'eau (**équation B.2.4**), soit par une dissociation homolytique (**équation B.2.5**) ^[36].



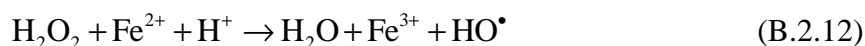
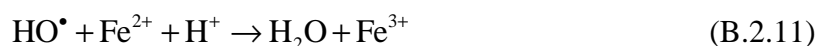
Les radicaux H^\bullet (équation B.2.6) ainsi que les atomes d'oxygène formés (équation B.2.7), réagissent à leur tour avec des molécules d'eau, sous l'action des hautes températures locales, pour donner des radicaux OH^\bullet .



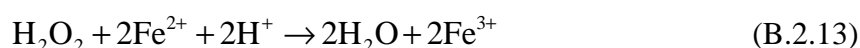
Les espèces radicalaires ainsi formées peuvent se recombiner pour former des molécules de peroxyde d'hydrogène (équation B.2.8), des molécules d'eau (équation B.2.9) ainsi que des molécules de dihydrogène (équation B.2.10).



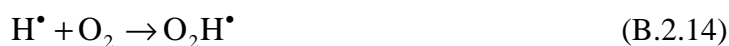
En dosimétrie de Fricke, une solution acide contenant des cations Fe^{2+} est soumise à une irradiation ultrasonore^[34]. Les cations Fe^{2+} sont alors oxydés en cations Fe^{3+} par les radicaux libres (équation B.2.11) ainsi que par le peroxyde d'hydrogène (équation B.2.12). La dosimétrie de Fricke consiste à suivre l'évolution de la concentration en cations Fe^{3+} au cours de la sonolyse par spectrophotométrie UV-Visible à 304 nm.

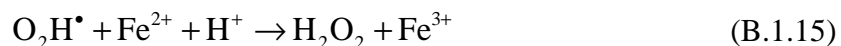


L'équation bilan totale (équation B.2.13) résulte de la combinaison des deux équations bilans précédentes.



D'autres radicaux libres, formés au cours de la sonolyse (équation B.2.14), sont susceptibles d'oxyder les cations Fe^{2+} (équation B.2.15).





À partir des équations **B.1.11**, **B.1.12** et **B.1.15**, nous pouvons définir un rendement global d'énergie^[36] :

$$G(\text{Fe}^{3+}) = G(\text{HO}^\bullet) + 2G(\text{H}_2\text{O}_2) + 3G(\text{O}_2\text{H}^\bullet) \quad (\text{B.2.16})$$

Où : G est le rendement d'énergie de l'espèce considérée (mol.J⁻¹).

Le rendement d'énergie G (en mol.J⁻¹) est calculé à partir de l'équation **B.2.17**^[35].

$$G(\text{Fe}^{3+}) = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{E_t} \cdot V \quad (\text{B.2.17})$$

$E_{\text{transmise}}$ est l'énergie transmise au milieu de propagation. Elle s'exprime en Joules et est calculée à partir de la puissance transmise.

$$E_t = P_t \cdot t \quad (\text{B.2.18})$$

Par conséquent, la dosimétrie de Fricke est une méthode complémentaire à la calorimétrie. Elle permet d'évaluer le rapport entre la production chimique induite et l'énergie transmise au volume réactionnel.

b) Mode opératoire :

Nous avons introduit 7 mL de solution de Fricke dans le sonoréacteur. La surpression appliquée au fluide caloporteur ainsi que la puissance électrique délivrée par le générateur sont fixées pour atteindre l'intensité transmise souhaitée. Le fluide caloporteur maintient la température du milieu réactionnel à 20 °C au cours de la sonication. Les essais sont conduits sous atmosphère d'argon. On suit l'évolution de l'absorbance de la solution à 304 nm (correspondant au maximum d'absorption de l'ion Fe^{3+} sur un spectre UV-Visible) au cours de la sonication, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Hitachi U-2001 pour Besançon et Shimadzu UV-2501PC pour Marcoule). La courbe d'étalonnage, réalisée à l'aide de solutions contenant du Chlorure de Fer (III), permet d'évaluer la quantité d'ions Fe^{3+} en solution. Les concentrations en Fe^{3+} des solutions étalons sont comprises entre 50 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ et 250 $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

La résultante est l'évolution de la concentration des ions Fe^{3+} en fonction du temps d'irradiation. Les courbes obtenues présentent une croissance linéaire pendant les premières minutes de sonication puis atteignent un seuil après un temps de sonication supérieur à 15 minutes. Nous prenons la dernière concentration en ions Fe^{3+} de la partie linéaire pour calculer le rendement $G(\text{Fe}^{3+})$ (équation B.2.18).

Il a été constaté qu'à puissance ultrasonore constante, un dégazage de la solution par de l'argon avant irradiation permet d'améliorer la cinétique d'oxydation des ions Fe^{2+} [36]. Cette amélioration du rendement est attribuée aux plus hautes températures qui sont atteintes lors de l'implosion des bulles de cavitation sous une atmosphère saturée en Argon. Ces hautes températures favorisent la production de radicaux libres et par conséquent la réaction d'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} . Nous avons choisi de dégazer systématiquement l'échantillon par un barbotage d'argon de 30 minutes avant chaque sonication, comme préconisé par Iida *et al.* [36].

Les essais ont été réalisés uniquement avec la seconde génération de sonoréacteur. Les paramètres que nous avons souhaités faire varier sont la valeur de la surpression appliquée au liquide réfrigérant, la fréquence de l'onde ultrasonore (20, 40 et 60 kHz) ainsi que la puissance électrique délivrée par le générateur.

Chaque essai est réalisé trois fois dans le but d'évaluer la reproductibilité des mesures.

c) Résultats et interprétations :

La courbe d'étalonnage obtenue permet de valider la technique (figure B.2.13). Nous obtenons en effet une droite, passant par l'origine, dont le coefficient de corrélation est proche de 0,9996. De plus, il apparaît que la valeur de la pente ($2236,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) est très proche de la valeur publiée par Iida *et al.* ($2197 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) [36]. Cette droite peut donc être utilisée pour la suite du dosage.

Les essais réalisés avec le générateur de 60 kHz (Sinaptec) semblent de nouveau révéler un fonctionnement marginal du générateur. À cette fréquence, l'écart type sur la mesure est de 20 % alors que, dans les mêmes conditions, elle n'est que 10 % pour les générateurs de 20 kHz (Sinaptec) et 40 kHz (Sodeva). Quelles que soient les conditions opératoires, les valeurs de rendements sonolytiques sont toujours comprises entre $0,8\cdot 10^{-10}$ et $21,1\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$. Ce résultat est en parfait accord avec ceux disponibles dans la littérature. À titre d'exemple, Koda

et al. ont déterminé, à 40 kHz, des rendements sonolytiques de l'ordre de $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ [38]. Mandroyan *et al.* ont également déterminé des rendement sonolytiques du même ordre de grandeur à 20, 40 et 60 kHz en utilisant un sonoréacteur conventionnel [3, 39].

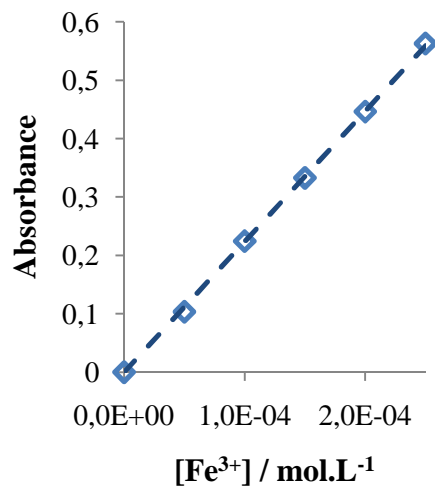


Figure B.2.13 : Droite d'étalonnage.

➤ Influence de la puissance ultrasonore :

Des essais ont été réalisés dans le but d'évaluer l'influence de la puissance électrique délivrée par le générateur sur le rendement de production d'espèces radicalaires. Pour cela, nous avons représenté l'évolution du rendement sonolytique ainsi que de l'intensité transmise en fonction de la puissance électrique (**figure B.2.14**). Quelles que soient les conditions expérimentales, le rendement sonolytique décroît lorsque la puissance électrique augmente. Ce phénomène, déjà observé au cours des travaux de thèse d'Audrey Mandroyan [3], est attribuable à un changement de la nature des bulles de cavitation. En effet, Sato *et al.* ont constaté que la formation des radicaux libres se fait préférentiellement lors de l'implosion de bulles de cavitation stables [40]. Il semble donc que l'augmentation de la puissance électrique délivrée par le générateur favorise la formation de bulles de cavitation transitoires au détriment du phénomène de cavitation stable. Il est également probable que les fortes puissances électriques favorisent la coalescence des bulles de cavitation [41].

À 20 kHz (**figure B.2.14.a**), le rendement sonolytique et l'intensité transmise (déterminée par calorimétrie) ne varient pas de la même façon avec la puissance électrique. En effet, alors

que l'intensité transmise augmente quasi-linéairement avec la puissance électrique, le rendement sonolytique décroît de façon quasi-exponentielle. Il ne semble donc pas y avoir de relation de proportionnalité entre l'intensité transmise au volume réactionnel et le rendement sonolytique.

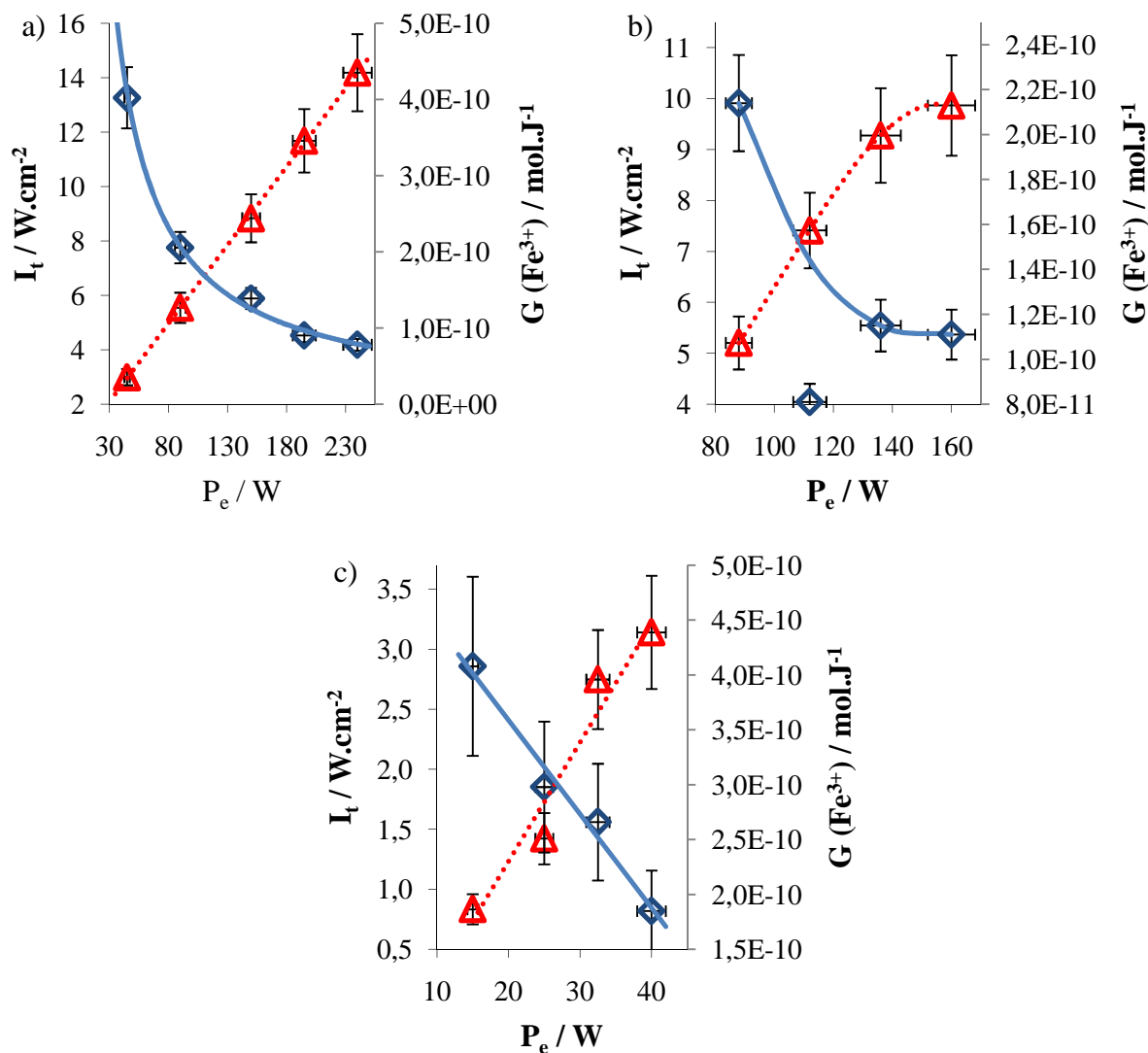


Figure B.2.14 : Comparaison de l'évolution de l'intensité transmise (\blacktriangle), déterminée par calorimétrie, et du rendement sonolytique (\blacklozenge), déterminé par dosimétrie de Fricke, en fonction de la puissance électrique délivrée par le générateur. Résultats obtenus à 20 °C en appliquant une surpression de 1,5 bars au liquide réfrigérant. (a) 20 kHz (Sinaptec) ; (b) 40 kHz (Sodeva) ; (c) 60 kHz (Sinaptec).

À 40 kHz (**figure B.2.14.b**), il apparaît que, comme ce qui a été précédemment observé en calorimétrie, le rendement sonolytique varie fortement aux faibles valeurs de puissance

électrique pour atteindre rapidement un plateau. Ce phénomène est attribué aux limites de transmission ultrasonore à l'interface solide/liquide lorsque la cavitation acoustique est plus importante [3, 39, 42].

À 60 kHz (**figure B.2.14.c**), le rendement sonolytique semble varier quasi-linéairement avec la puissance électrique délivrée par le générateur. Dans ce cas, comme dans le cas du générateur de 40 kHz, il semble y avoir une relation de proportionnalité entre le rendement sonolytique et la puissance électrique délivrée par le générateur, aux incertitudes de mesure près. Nous rappelons que le sonoréacteur a été conçu pour des fréquences de 20 et 40 kHz, et que ses performances décroissent à 60 kHz.

La **figure B.2.15** présente l'évolution du rendement sonolytique en fonction de l'**intensité transmise** déterminée par calorimétrie. Nous constatons que tous les points expérimentaux (obtenus à différentes fréquences ainsi que pour différentes surpressions appliquées au fluide caloporteur) forment un nuage de points relativement bien corrélé. Il semble que, quelles que soient les conditions expérimentales, le rendement sonolytique décroît de façon quasi-exponentielle avec l'intensité transmise. La fréquence de l'onde et l'application d'une légère surpression au liquide réfrigérant n'affecteraient donc pas significativement le rendement de formation des espèces radicalaires et il apparaît tout à fait judicieux d'utiliser l'intensité transmise comme point d'entrée dans notre système. Tout ceci sera discuté plus en détail dans les paragraphes suivants.

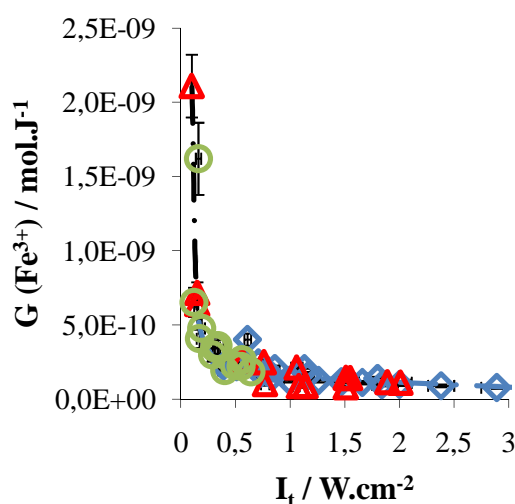


Figure B.2.15 : Comparaison de l'évolution du rendement sonolytique en fonction de l'intensité transmise pour différentes fréquences et pour toutes les valeurs de supression. (\diamond) 20 kHz (générateur Sinaptec) ; (\triangle) 40 kHz (générateur Sodeva) ; (\circ) 60 kHz (générateur Sinaptec).

➤ **Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore :**

Nous avons souhaité mettre en évidence l'influence de la fréquence de l'onde. Pour cela, nous avons choisi de représenter l'évolution du rendement sonolytique en fonction de l'intensité transmise (**figure B.2.16**). À première vue, il est très difficile de juger de l'influence de la fréquence de l'onde ultrasonore puisque les générateurs ne délivrent pas tous la même puissance électrique. Cependant, l'étalonnage préalable de notre système par calorimétrie rend possible la comparaison des résultats obtenus aux différentes fréquences. À intensité transmise équivalente, les rendements sonolytiques varient peu lorsque l'on passe de 20 à 60 kHz (**figure B.2.16.a**). Ce résultat semble être en désaccord avec les résultats de la littérature ^[38, 43]. Toutefois, il est important de noter que les études portant sur l'influence de la fréquence de l'onde ultrasonore ont toutes été réalisées sur une gamme de fréquence beaucoup plus étendue que celle possible dans notre sonoréacteur.

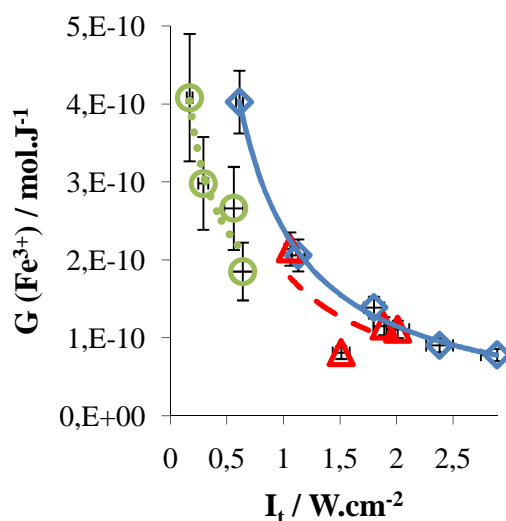


Figure B.2.16 : Comparaison de l'évolution du rendement sonolytique en fonction de l'intensité transmise pour différentes fréquences : (\diamond) 20 kHz (Sinaptec) ; (\triangle) 40 kHz (Sodeva) ; (\circ) 60 kHz (générateur Sinaptec). Valeurs mesurées (a) sans appliquer de surpression au fluide caloporteur puis (b) en appliquant une surpression de 1,5 bars.

d) Conclusion :

Les essais réalisés ici nous ont permis de caractériser les effets chimiques induits par les ultrasons en utilisant la méthode de Fricke. Pour cela, nous avons déterminé le rendement sonolytique de la réaction. Il apparaît que nos valeurs expérimentales de rendement sont du

même ordre de grandeur que celles généralement déterminées à basses fréquences en utilisant des sonoréacteurs conventionnels.

Les résultats obtenus révèlent une fois de plus un dysfonctionnement du générateur de 60 kHz (Sinaptec). Le fonctionnement singulier de ce générateur induit une mauvaise répétabilité des essais par rapport aux autres fréquences.

Il apparaît clairement que le rendement sonolytique diminue lorsque la puissance électrique augmente. Ce résultat laisse penser que l'augmentation de la puissance électrique favorise le phénomène de cavitation transitoire au détriment de la cavitation stable qui est connue pour être le siège de réactions radicalaires. Il est également probable que de fortes puissances favorisent la coalescence des bulles de cavitation.

Les résultats obtenus à 40 kHz révèlent la présence d'un seuil au-delà duquel le rendement sonolytique ne semble plus être affecté par l'augmentation de la puissance électrique délivrée par le générateur. Ce phénomène, déjà observé en calorimétrie, est attribué à une limite de transmission de puissance par le générateur.

Les essais réalisés révèlent que le rendement sonolytique n'est pas, pour la gamme explorée, significativement influencé par la fréquence de l'onde ultrasonore.

3) Mesures électrochimiques de transfert de matière à l'électrode :

a) Principe :

La mesure électrochimique de transfert de matière est la dernière méthode qui sera utilisée pour caractériser l'activité ultrasonore au sein du sonoréacteur. Contrairement aux techniques utilisées précédemment (calorimétrie et dosimétrie de Fricke), l'électrochimie permet d'évaluer localement l'activité ultrasonore. Il s'agit ici de caractériser le comportement hydrodynamique du fluide en présence d'ultrasons. En effet, les ultrasons, de par leurs interactions avec le milieu de propagation, vont fortement perturber les écoulements hydrodynamiques au sein du réacteur, notamment par les courants acoustiques, les effets thermiques ainsi que par le phénomène de cavitation.

Expérimentalement, des courbes de polarisation sont enregistrées en régime pseudo-stationnaire (c'est-à-dire pour des vitesses de balayage de potentiel relativement faibles ; $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) pour des couples redox rapides et réversibles. Dans ces conditions, les voltampérogrammes obtenus en conditions silencieuses comme en présence d'ultrasons

présentent un palier de courant (**figure B.2.17**). Le potentiel pour lequel le palier est atteint correspond au potentiel pour lequel la réaction redox ayant lieu à la surface de l'électrode est limitée par le phénomène de diffusion-convection ^[20] : le courant limite correspondant est appelé courant limite de diffusion.

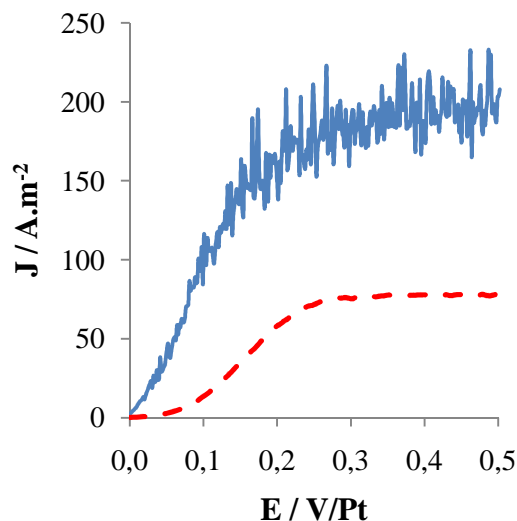


Figure B.2.17 : Voltampérogrammes stationnaires du ferrocène (3 mM) dans de l'acétonitrile.

Ces voltampérogrammes sont enregistrés en régime pseudo-stationnaire (2 mV.s^{-1}) sur une électrode de platine ($r = 1 \text{ mm}$; $S = 0,0314 \text{ cm}^2$) en condition silencieuse avec une électrode tournant à $5\,000 \text{ tr.min}^{-1}$ (- - - -) puis sur électrode fixe en présence d'ultrasons ($f = 40 \text{ kHz}$; $I_t = 0,9 \text{ W.cm}^{-2}$; $\Delta P = 1,5 \text{ bars}$) (———).

Sur les voltampérogrammes enregistrés en présence d'ultrasons, le courant limite de diffusion présente des oscillations (**figure B.2.17**). Selon Cooper *et al.* ^[44] et Zhang *et al.* ^[45], en présence d'ultrasons, le courant limite de diffusion est la somme de deux contributions :

- L'une transitoire, qui correspond aux oscillations du courant sur le palier de diffusion-convection. Généralement, ces perturbations du signal électrique sont attribuées aux perturbations de la couche de diffusion qui sont générées lors de l'implosion asymétrique des bulles de cavitation à proximité de la surface de l'électrode.
- L'autre stationnaire, qui correspond à un courant limite moyen de diffusion obtenu pour un écoulement convectif régulier à la surface de l'électrode.

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. De cette valeur de densité de courant limite, nous déterminons le coefficient de transfert de matière « k_d », qui traduit la conductance au déplacement d'une espèce électroactive du sein de la solution vers la surface de l'électrode.

$$k_d = \frac{J_{\text{lim}}}{nFC^0} \quad (\text{B.2.20})$$

Afin de faciliter la comparaison des différents résultats obtenus, nous introduisons la notion de nombre adimensionnel de Sherwood. Ce nombre adimensionnel permet de caractériser l'efficacité du transfert de matière par diffusion-convection indépendamment des caractéristiques géométriques de l'électrode (rayon hydrodynamique de l'électrode, surface active...), ainsi que des caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte (nature du solvant, nature de l'espèce électroactive, concentration...).

$$\text{Sh} = \frac{k_d r_p}{D} \quad (\text{B.2.21})$$

b) Mode opératoire :

Pour que la réaction électrochimique soit limitée par le phénomène de transfert de matière, nous choisissons de ne travailler qu'avec des électrolytes faiblement concentrés en espèces électroactives (3 mM) (**tableau B.2.3**). De plus, nous ajoutons systématiquement un sel support en excès (NaOH pour l'eau et [N1114] [BF₄] pour l'acétonitrile et le [Bmim] [Tf₂N] à une concentration de 0,1 M). L'intérêt du sel support est d'augmenter la conductivité électrique de la solution pour s'affranchir du phénomène de migration lors du transport.

Dans ces conditions, en fixant une vitesse de balayage de potentiel suffisamment faible, la réaction est limitée par la diffusion-convection, et l'épaisseur de la couche limite ne dépend alors plus que de la convection de l'écoulement.

Solvant	Espèce électroactive	Concentration / (mol.L ⁻¹)	Électrolyte support	Concentration / (mol.L ⁻¹)
Eau	[Fe(CN) ₆] ³⁻	3.10 ⁻³	NaOH	0,1
Acétonitrile	Fc	3.10 ⁻³	[N4444] [BF ₄]	0,1
[Bmim] [Tf ₂ N]	Fc	3.10 ⁻³	[N4444] [BF ₄]	0,1

Tableau B.2.3 : Composition des électrolytes utilisés.

Le système électrochimique est le même que pour la précédente étude.

Avant chaque mesure, l'électrode de travail subit un polissage minutieux à l'aide de suspensions de diamant jusqu'au ¼ de µm. Cette dernière est ensuite rincée à l'éthanol puis placée dans un bac à ultrasons pendant 1 minute. Finalement, l'électrode est séchée au sèche-cheveux puis placée dans le sonoréacteur.

7 mL d'électrolyte sont introduits dans le sonoréacteur. Avant chaque mesure, l'électrolyte est dégazé par un barbotage à l'argon pendant 30 minutes. La surpression appliquée au fluide caloporteur ainsi que la puissance électrique délivrée par le générateur sont fixées aux valeurs souhaitées. Le fluide caloporteur maintient la température du milieu réactionnel à 20 °C au cours de la sonication. Les essais sont conduits en maintenant une atmosphère d'argon.

Les courbes de polarisation sont enregistrées en régime pseudo-stationnaire, c'est-à-dire pour des vitesses de balayage de potentiel de 2 mV.s⁻¹.

Nous avons fait varier la nature de l'électrolyte, la valeur de la surpression appliquée au liquide réfrigérant, la fréquence de l'onde ultrasonore (20, 40 et 60 kHz) ainsi que la puissance électrique délivrée par le générateur.

c) Résultats et interprétations :

Les essais réalisés montrent tout d'abord que, quelles que soient les conditions expérimentales, le transfert de matière est amélioré en présence d'ultrasons. En effet, les courants échangés sont toujours plus importants en présence d'une irradiation ultrasonore qu'en conditions silencieuses avec une électrode fixe. Quel que soit l'électrolyte, les

voltampérogrammes obtenus en présence d'ultrasons présentent l'allure typique d'une courbe de polarisation enregistrée en régime pseudo-stationnaire : le courant augmente avec la différence de potentiel jusqu'à atteindre une valeur limite lorsque la réaction est limitée par le transfert de matière à l'électrode. Comme attendu, au palier de diffusion-convection, le signal électrique oscille autour d'une valeur moyenne. Ces oscillations du signal, couramment observées en sonoélectrochimie, traduisent l'activité cavitationnelle à proximité de l'électrode (**figure B.2.17**).

➤ Influence de la puissance ultrasonore :

Nous avons vu qu'il était très difficile de comparer entre eux des résultats obtenus avec différents dispositifs ultrasonores. Cette comparaison est rendue possible par l'utilisation de l'intensité transmise (préalablement déterminée par calorimétrie) comme grandeur étalon. Nous avons donc représenté l'évolution du nombre de Sherwood en fonction de l'intensité transmise, pour chacune des fréquences (20, 40 et 60 kHz) (**figures B.2.18, B.2.19 et B.2.20**).

La **figure B.2.18.a** présente les résultats obtenus dans de l'eau en présence d'ultrasons de 20 kHz (Sinaptec). Nous constatons ici que, compte tenu de l'incertitude de mesure (environ 10 %), le nombre de Sherwood semble être indépendant de l'intensité transmise (au-delà de $0,5 \text{ W.cm}^{-2}$). Ce résultat, valable quelle que soit la surpression appliquée au fluide caloporteur, semble être en désaccord avec la littérature. En effet, de nombreux articles rapportent une croissance linéaire de l'intensité limite avec la racine carrée de l'intensité transmise ^[30, 46]. Cependant, il est très important de noter que la gamme d'intensité transmise explorée est, dans notre cas, réduite à l'intervalle $0 - 3 \text{ W.cm}^{-2}$, contre $0 - 120 \text{ W.cm}^{-2}$ dans la littérature. Le nombre de Sherwood au plateau augmente avec la valeur de la surpression. Ce phénomène ne peut pas *a priori* être simplement attribué des différences d'absorption de l'onde puisque ce paramètre a déjà été pris en compte lors de l'étalonnage par calorimétrie. L'influence de la surpression est observée pour tous les milieux testés à cette fréquence.

Le même comportement est observé dans l'acétonitrile, et ce, quelle que soit la surpression appliquée au fluide caloporteur (**figure B.2.18.b**). Là encore, sur la gamme de puissance explorée, le nombre de Sherwood semble être totalement indépendant de l'intensité transmise. Notons que la gamme de I_t est réduite à $1,2 \text{ W.cm}^{-2}$. Une différence de comportement est observée pour le [Bmim] [Tf₂N] lorsqu'une surpression de 1,5 bars est appliquée au liquide réfrigérant (**figure B.2.18.b**). Dans ces conditions, le nombre de Sherwood augmente avec

l'intensité transmise. Cependant, il tend rapidement vers un plateau pour les fortes valeurs d'intensité transmise.

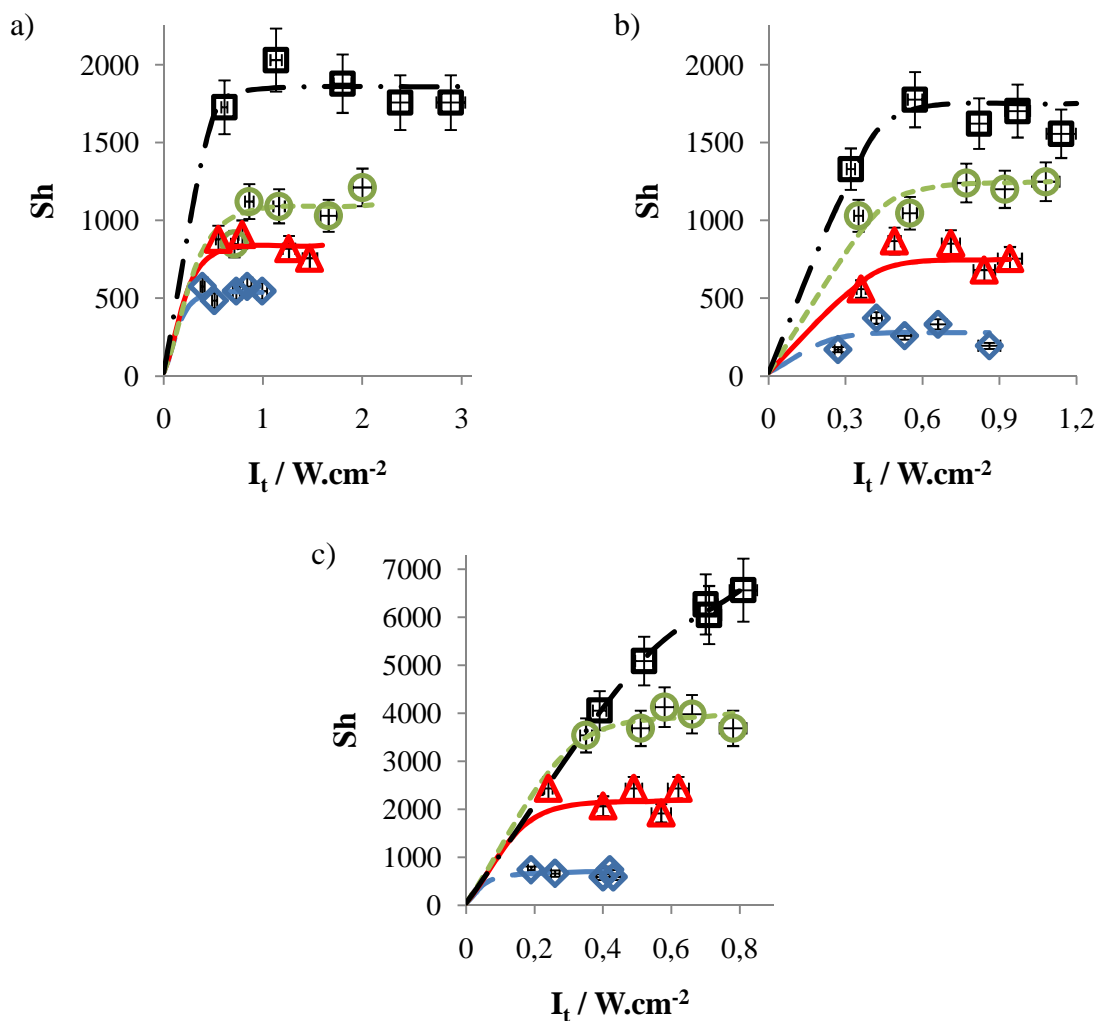


Figure B.2.18 : Comparaison de l'évolution du nombre de Sherwood en fonction de l'intensité transmise pour différentes valeurs de surpression appliquée au fluide caloporteur : (\diamond) 0 bar ; (\triangle) 0,5 bar ; (\circ) 1 bar et (\square) 1,5 bars. Valeurs mesurées à 20 °C pour une fréquence de 20 kHz dans (a) de l'eau ; (b) de l'acétonitrile et (c) du [Bmim] [Tf₂N].

Les mêmes observations peuvent être faites à 40 kHz (Sodeva) (**figure B.2.19**). Le nombre de Sherwood augmente avec l'intensité transmise jusqu'à atteindre un plateau. La hauteur du plateau augmente de nouveau avec la valeur de la surpression. Dans le cas de l'eau et du [Bmim] [Tf₂N], nous constatons que le plateau n'est visible que lorsqu'une surpression supérieure à 1 bar est appliquée au fluide caloporteur (**figure B.2.19.a**), cela confirme bien que le plateau est lié à la gamme d'intensité transmise.

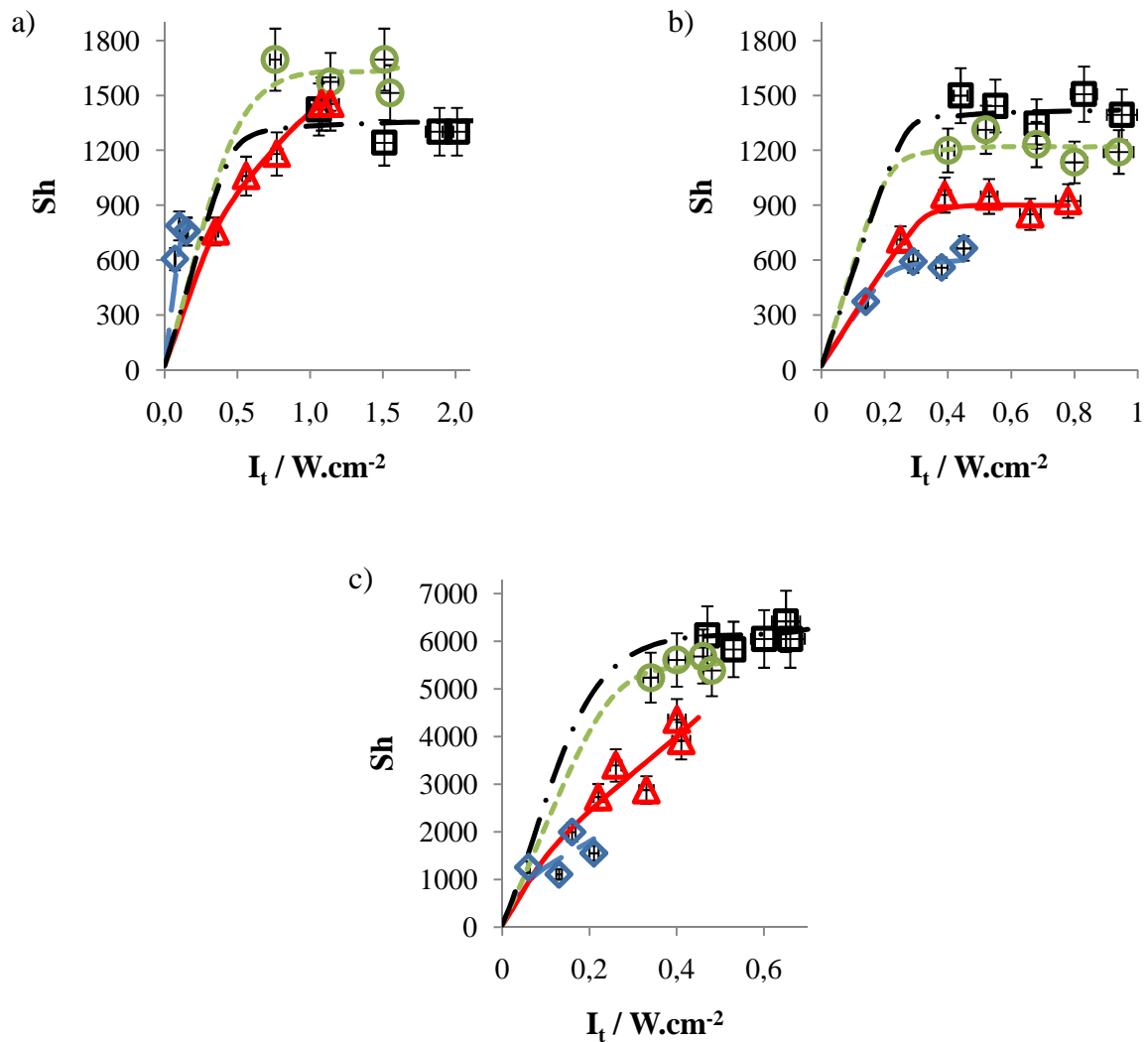


Figure B.2.19 : Comparaison de l'évolution du nombre de Sherwood en fonction de l'intensité transmise pour différentes valeurs de surpression appliquée au fluide caloporteur : (\diamond) 0 bar ; (\triangle) 0,5 bar ; (\circ) 1 bar et (\square) 1,5 bars. Valeurs mesurées à 20 °C pour une fréquence de 40 kHz dans (a) de l'eau ; (b) de l'acétonitrile et (c) du [Bmim] [Tf₂N].

L'absence de plateau visible, pour les faibles valeurs de surpression, est probablement due aux trop faibles valeurs d'intensité transmises. Dans le cas de l'acétonitrile, le plateau est visible quelle que soit la valeur de la surpression. Nous constatons également que, dans le cas où aucune surpression n'est appliquée au liquide réfrigérant, le nombre de Sherwood augmente tout d'abord avec l'intensité transmise pour atteindre rapidement un plateau pour une intensité transmise supérieure à $0,3 \text{ W.cm}^{-2}$.

Les résultats obtenus à 60 kHz avec le générateur Sinaptec sont présentés à la **figure B.2.20**. D'une manière générale, nous retrouvons le même type de comportement qu'aux autres fréquences : c'est-à-dire que le nombre de Sherwood augmente avec l'intensité transmise jusqu'à atteindre un plateau. Les résultats obtenus dans le [Bmim] [Tf₂N] semblent révéler l'existence d'un seuil d'intensité transmise au-delà duquel l'effet d'agitation ultrasonore est décuplé. En effet, à partir de 0,15 W.cm⁻², le nombre de Sherwood augmente très rapidement avec l'intensité transmise. Il semblerait finalement que le nombre de Sherwood atteigne rapidement un plateau (pour $I_t = 0,2 \text{ W.cm}^{-2}$). La forme des courbes, présentant un double plateau, illustre le fonctionnement irrégulier de ce générateur en fonction de la puissance électrique (les incertitudes de mesure atteignent les 20 %). Ce résultat confirme les observations faites dans le **paragraphe B.2.II.1**. Contrairement à ce qui a été observé aux deux autres fréquences, la hauteur du plateau est indépendante de la valeur de la surpression appliquée au fluide caloporteur.

Un bilan des différents résultats obtenus montre qu'à intensité transmise constante, le générateur de 20 kHz semble être celui qui offre la meilleure agitation puisque le transfert de matière y est plus efficace qu'aux autres fréquences. Le générateur de 40 kHz, quant-à-lui est le moins efficace de tous. Cette observation est valable pour tous les milieux étudiés. Concernant le générateur de 60 kHz, bien que délivrant des intensités transmises plus faibles que les deux autres générateurs, offre une agitation comparable à celles induites par les deux autres générateurs.

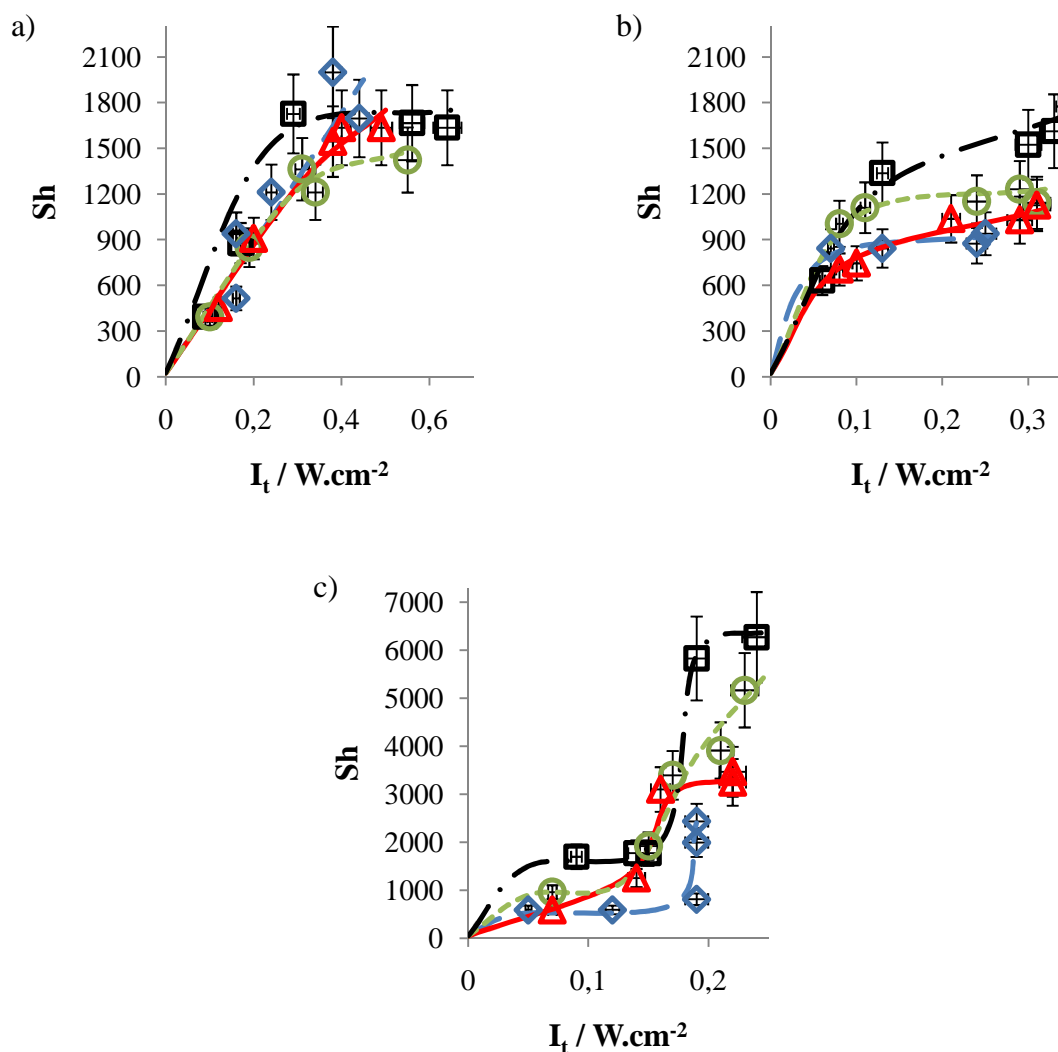


Figure B.2.20 : Comparaison de l'évolution du nombre de Sherwood en fonction de l'intensité transmise pour différentes valeurs de surpression appliquée au fluide caloporteur : (\diamond) 0 bar ; (\triangle) 0,5 bar ; (\circ) 1 bar et (\square) 1,5 bars. Valeurs mesurées à 20 °C pour une fréquence de 60 kHz dans (a) de l'eau ; (b) de l'acétonitrile et (c) du [Bmim] [Tf₂N].

➤ **Influence de la nature de l'électrolyte :**

La **figure B.2.21** présente les résultats bruts des mesures électrochimiques en termes de densité de courant limite au palier de diffusion. Il apparaît clairement que la densité de courant limite décroît progressivement lorsque l'on va de l'acétonitrile à l'eau puis au [Bmim] [Tf₂N]. Cette variation semble logique puisqu'elle suit l'ordre des viscosités du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive précédemment observée au **paragraphe B.1.III.2**.

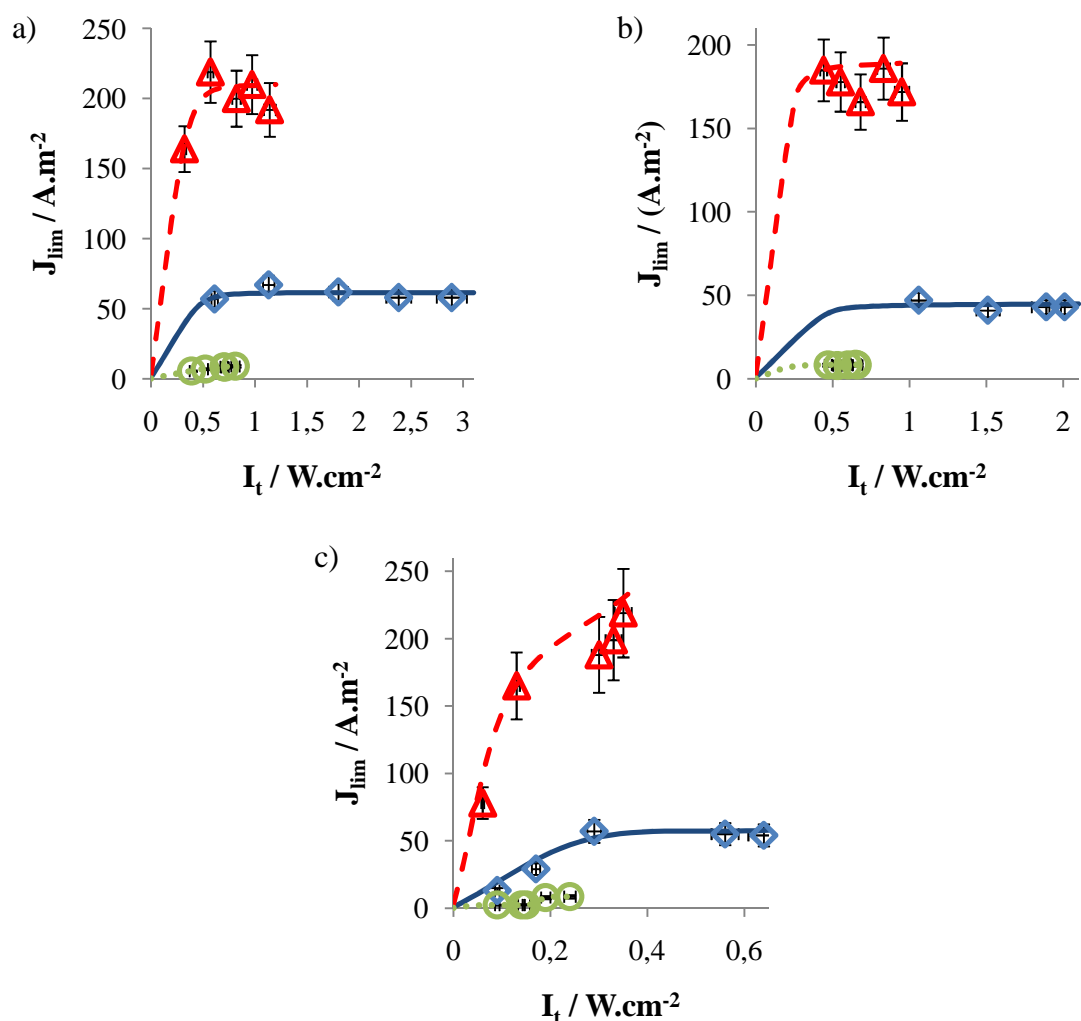


Figure B.2.21 : Comparaison de l'évolution la densité de courant en fonction de l'intensité transmise pour différents électrolytes : (\diamond) eau ; (Δ) acétonitrile et (\circ) [Bmim] [Tf₂N]. Valeurs mesurées à $20^\circ C$ en appliquant une surpression de 1,5 bars pour une fréquence de : (a) $f = 20$ kHz ; (b) $f = 40$ kHz ; (c) $f = 60$ kHz.

La **figure B.2.22** présente elle l'évolution du nombre de Sherwood en fonction de l'intensité transmise pour les différents liquides. Le nombre de Sherwood élimine l'influence de paramètres propres à chaque essai comme le coefficient de diffusion et il apparaît clairement que l'agitation ultrasonore est aussi efficace dans l'eau que dans l'acétonitrile. Les nombres de Sherwood mesurés pour le [Bmim] [Tf₂N] atteignent quant-à-eux des valeurs très élevées (entre 6 000 et 7 000). Cette constatation est surprenante car elle révèle la sensibilité particulière du liquide ionique à l'irradiation ultrasonore. Cela n'est pas en lien avec ses

caractéristiques rhéologiques car le [Bmim] [Tf₂N] présente un comportement Newtonien comme l'eau alors que l'acétonitrile est non-Newtonien.

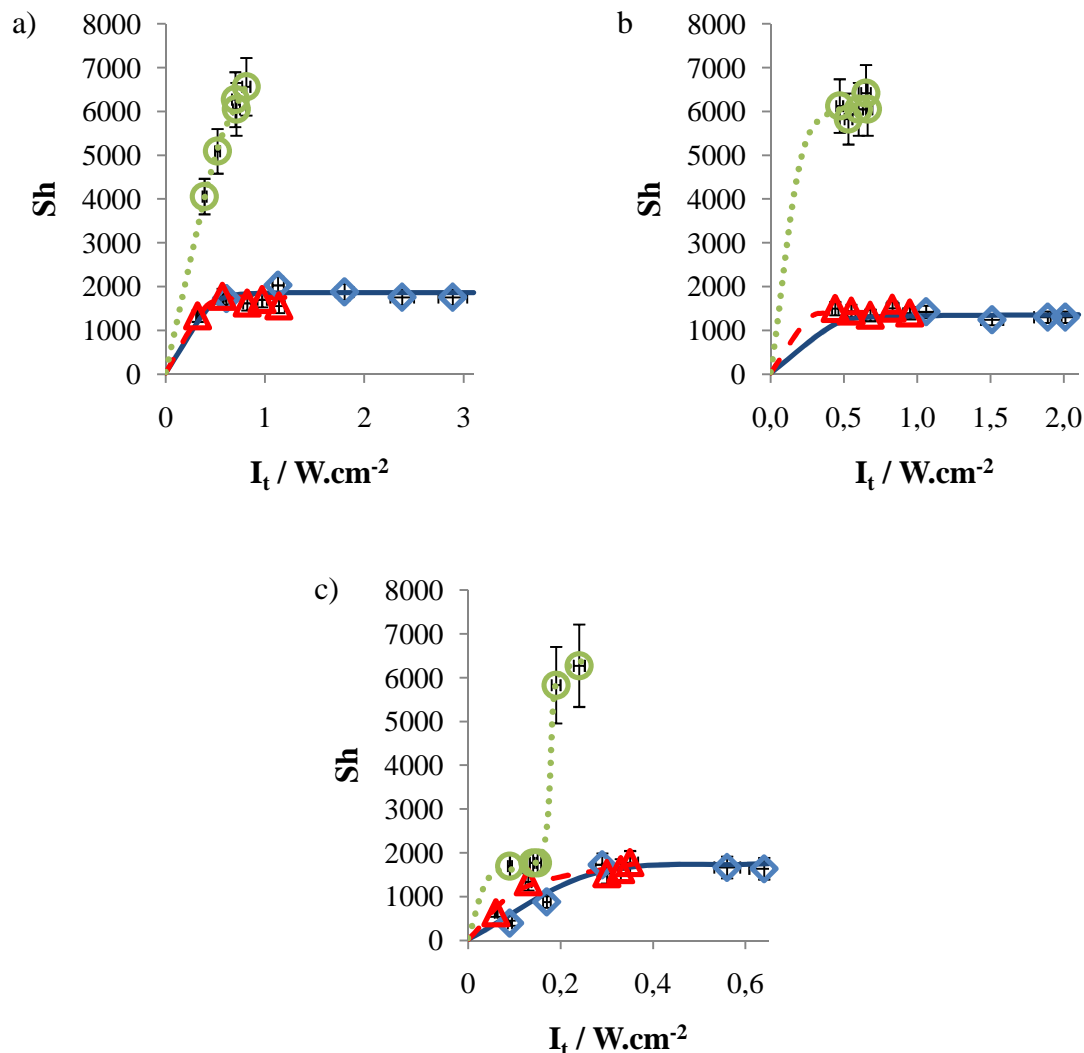


Figure B.2.22 : Comparaison de l'évolution du nombre de Sherwood en fonction de l'intensité transmise pour différents électrolytes : (\diamond) eau ; (\triangle) acétonitrile et (\circ) [Bmim] [Tf₂N]. Valeurs mesurées à 20 °C en appliquant une surpression de 1,5 bars pour une fréquence de : (a) $f = 20$ kHz ; (b) $f = 40$ kHz ; (c) $f = 60$ kHz.

Les différences observées entre les différents électrolytes ne peuvent être attribuées à des problèmes de couplage puisque nous avons pris soin d'étalonner notre système par calorimétrie lors de l'étude préliminaire. Il semble donc que cette différence soit directement attribuable aux caractéristiques des liquides testés.

L'agitation à l'électrode est le fruit de deux contributions, le mouvement convectif du fluide qui est attribuable à l'absorption de l'onde par le liquide et l'implosion de bulles de cavitation asymétrique à la surface de l'électrode. Or, la très faible tension de vapeur du [Bmim] [Tf₂N] rend difficile la cavitation qui y est plus faible que dans un solvant conventionnel sans toutefois la supprimer comme en témoigne les oscillations du signal électrique (**figure B.2.17**). Sa forte viscosité (55,7 mPa.s à 20 °C) ainsi que les temps de relaxation plus importants contribuent par contre à l'absorption de l'onde (comme décrit dans le **paragraphe A.I.2**) et donc à la macro-agitation.

L'intense cavitation engendrée par la forte tension de vapeur de l'acétonitrile (97 mbars à 20 °C) ne se montre pas plus efficace que celle qui a lieu dans l'eau.

Ce comportement hydrodynamique tout à fait singulier du [Bmim] [Tf₂N] fera l'objet d'une étude particulière dans la **partie C**.

d) Conclusion :

Dans ce paragraphe, nous avons caractérisé l'agitation induite par les ultrasons par voie électrochimique en déterminant les nombres de Sherwood.

Les résultats obtenus démontrent que l'efficacité de l'agitation induite par les ultrasons est liée à l'intensité transmise au volume réactionnel. Il apparaît cependant que l'influence de l'intensité transmise atteint rapidement ses limites. Le nombre de Sherwood augmente en effet très rapidement jusqu'à atteindre un plateau au delà duquel la valeur d'intensité transmise ne semble plus affecter l'efficacité de l'agitation ultrasonore. Les essais réalisés révèlent une fois de plus une différence de comportement entre les différents générateurs qui peuvent sans doute être expliquées par le fait qu'ils ne permettent pas tous de travailler dans la même gamme d'intensité transmise. D'une manière générale, le générateur de 60 kHz semble être celui qui délivre la plus faible intensité transmise alors que le générateur de 20 kHz est celui qui permet de travailler aux plus fortes valeurs. Cependant, l'allure générale des courbes obtenues permet de dégager certaines tendances. Lorsqu'aucune suppression n'est appliquée au fluide caloporteur, le nombre de Sherwood semble décroître quand la fréquence de l'onde augmente.

L'application d'une légère surpression au fluide caloporteur permet d'optimiser l'efficacité de l'agitation induite par les ultrasons. L'influence de la surpression semble être plus marquée à 20 kHz (Sinaptec) qu'aux deux autres fréquences.

Des essais ont été menés afin de mettre en évidence l'influence de la nature du liquide. Il apparaît que la densité de courant limite diminue selon l'ordre : CH_3CN , eau, [Bmim] [Tf₂N]. Ce résultat est en parfait accord avec la variation observée du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive considérée. La comparaison des résultats obtenus sous la forme de nombre adimensionnel de Sherwood révèle un comportement hydrodynamique singulier du [Bmim] [Tf₂N]. Il apparaît en effet, qu'à intensité transmise constante, l'agitation ultrasonore est beaucoup plus efficace pour le liquide ionique que pour l'eau et l'acétonitrile. Ce comportement hydrodynamique singulier du liquide ionique, reflétant probablement une interaction onde / liquide différente, fera l'objet d'une étude approfondie dans la suite de ce travail.

III/ Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons conçu et caractérisé un micro-sonoréacteur spécialement adapté aux mesures électrochimiques dans les liquides ioniques. Ce dernier, en raison notamment de la grande sensibilité des liquides ioniques à divers polluants extérieurs ainsi que de leur coût élevé, doit permettre de travailler avec un volume réduit d'électrolyte (environ 7 mL) tout en garantissant un parfait contrôle de l'atmosphère gazeuse. La solution qui a été choisie consiste à déporter la sonde émettrice hors du volume réactionnel. Celle-ci pénètre au sein d'une double enveloppe dans laquelle circule un liquide réfrigérant, qui permet de maintenir la température constante au cours des essais, tout en assurant la propagation de l'onde vers le volume réactionnel. Deux générations de sonoréacteur ont été testées mais nous ne résumerons ici que les résultats relatifs au dernier montage.

Des méthodes globales ont tout d'abord été utilisées dans le but de caractériser l'activité acoustique au sein du milieu réactionnel. Ces essais sont menés en faisant varier divers paramètres : puissance et fréquence de l'onde, surpression appliquée au fluide caloporteur, nature du liquide. Les résultats obtenus justifient une fois de plus la nécessité d'une caractérisation systématique de nos dispositifs ultrasonores avant chaque nouvelle campagne de mesure.

La première technique consiste à évaluer l'intensité transmise au milieu réactionnel par calorimétrie. Cette méthode, fréquemment utilisée en sonochimie, offre l'avantage de permettre une évaluation rapide de l'activité acoustique au sein du milieu réactionnel. Les mesures effectuées ont confirmé l'influence de la puissance électrique délivrée par le générateur ainsi que de la fréquence de l'onde. Il apparaît également que la configuration particulière du sonoréacteur induit de nombreuses pertes d'énergie au sein de la double enveloppe. Les essais démontrent cependant que, conformément aux prévisions théoriques, le fait d'appliquer une légère surpression au fluide caloporteur ($\Delta P = 1,5$ bar) permet d'optimiser la transmission de puissance au volume réactionnel en limitant le phénomène de cavitation dans la double enveloppe. Finalement, nous avons constaté que certaines des caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte, comme par exemple sa viscosité ou sa tension de vapeur, influencent considérablement l'activité cavitationnelle.

Ces essais ont été complétés par des mesures de dosimétrie chimique, par la méthode de Fricke. Les résultats révèlent que l'augmentation de la puissance électrique délivrée par le générateur favorise la cavitation transitoire au détriment des bulles stables, connues pour être le siège de réactions radicalaires. De plus, sur la gamme de fréquence explorée, celle-ci ne semble pas affecter significativement l'activité cavitationnelle. Finalement, le fait d'appliquer une légère surpression au fluide caloporteur, bien qu'optimisant la transmission de puissance au volume réactionnel, ne favorise pas la production d'espèces radicalaires.

La caractérisation du sonoréacteur a été complétée par des mesures électrochimiques. Il s'agit ici de caractériser localement le comportement hydrodynamique des électrolytes soumis aux ultrasons, en traçant des courbes de polarisation en régime pseudo-stationnaire. Les essais prouvent l'intérêt de l'utilisation d'ultrasons comme une technique d'agitation. On a ainsi pu mettre en évidence l'influence de divers paramètres tels que la puissance et la fréquence de l'onde. De plus, il apparaît clairement que l'application d'une légère surpression, en plus d'optimiser la transmission de puissance au volume réactionnel, permet d'optimiser l'efficacité de l'agitation induite par les ultrasons pour tous les milieux. Cette amélioration ne peut *a priori* pas être attribuée à une absorption différente de l'onde ultrasonore puisque ce paramètre a déjà été pris en compte lors de l'étalonnage par calorimétrie. Les résultats obtenus révèlent également un comportement hydrodynamique singulier du [Bmim] [Tf₂N]. Ce point sera discuté plus en détail dans la **partie C**.

Conclusion

Dans cette seconde partie, nous avons développé un travail préliminaire à l'étude de l'influence des ultrasons de puissance sur les procédés électrochimiques en milieu liquide ionique.

Le premier chapitre de cette **partie B** est consacré à la caractérisation électrochimique et physico-chimique de plusieurs électrolytes. Nous avons choisi de travailler avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ qui présente l'avantage de conserver son caractère rapide et réversible dans de nombreux solvants. Après avoir vérifié la réversibilité de ce système dans les liquides ioniques par voltampérométrie cyclique, nous avons caractérisé les phénomènes de transport du ferrocène dans ces milieux par comparaison avec des milieux de référence. Une attention toute particulière a été portée au phénomène de diffusion, qui est extrêmement lent dans les liquides ioniques. Il apparaît que les très faibles valeurs de coefficient de diffusion du ferrocène dans les liquides ioniques ne sont pas uniquement dues aux viscosités élevées de ces milieux. Leur forte structuration, de par un phénomène de relaxation moléculaire, induit également un ralentissement non négligeable du phénomène de diffusion. Il semble également probable que le phénomène de solvation joue également un rôle important.

Le second chapitre de cette **partie B** est consacré à la conception et à la caractérisation d'un micro-sonoréacteur adapté à l'utilisation de liquides ioniques. Le sonoréacteur, basé sur une technologie particulière consistant à déporter la sonde ultrasonore hors du volume réactionnel, a été caractérisé par divers méthodes. Des méthodes globales ont tout d'abord été utilisées dans le but de caractériser l'activité acoustique au sein du milieu réactionnel. Ces essais ont été complétés par une méthode plus locale qui consiste à caractériser le comportement hydrodynamique des électrolytes par voie électrochimique. Les essais réalisés ont permis de valider la conception du sonoréacteur tout en optimisant les conditions opératoires. Finalement, les résultats obtenus sous ultrasons montrent un comportement hydrodynamique singulier du $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ qui ne peut simplement être expliqué par une différence d'énergie globale injectée dans le système. Ce point sera à approfondir dans la **partie C**.

Références bibliographiques

- [1] T. J. Mason and J. P. Lorimer, *Chichester, UK : Ellis Horwood* **1988**.
- [2] S. I. Nikitenko, C. Le Naour and P. Moisy, *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14*, 330-336.
- [3] A. Mandroyan, *Thèse de l'université de Franche-Comté* **2006**.
- [4] M. A. Vorotyntsev, V. A. Zinovyeva, D. V. Konev, M. Picquet, L. Gaillon and C. Rizzi, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 1085-1099.
- [5] M. Matsumiya, M. Terazono and K. Tokuraku, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1178-1183.
- [6] N. G. Tsierkezos, *J. Sol. Chem.* **2007**, *36*, 289-302.
- [7] Solvionic, *Manufacturers data* **2009**.
- [8] P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Graetzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168-1178.
- [9] M. Matsumiya, S. Suda, K. Tsunashima, M. Sugiya, S. Kishioka and H. Matsuura, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *622*, 129-135.
- [10] T. M. Aminabhavi and B. Gopalakrishna, *J. Chem. Engin. Data* **1995**, *40*, 856-861.
- [11] F. Marken, R. P. Akkermans and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *415*, 55-63.
- [12] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, **2005**.
- [13] G. Moutiers and I. Billard, *Techniques de l'ingénieur* **2005**, *AFP4*, 712-729.
- [14] K. R. Seddon, A. Stark and M. J. Torres, *Pure and Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275-2287.
- [15] Y. Francois, K. Zhang, A. Varenne and P. Gareil, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *562*, 164-170.
- [16] S. Randstrom, M. Montanino, G. B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno and S. Passerini, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6397-6401.
- [17] P. C. Howlett, E. I. Izgorodina, M. Forsyth and D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *220*, 1483-1498.
- [18] K. M. Kadish, J. Q. Ding and T. Malinski, *Anal. Chem.* **1984**, *56*.
- [19] V. M. Hultgren, A. W. A. Mariotti, A. M. Bond and A. G. Wedd, *Anal. Chem.* **2002**, *74*.
- [20] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, New-York, **2001**.
- [21] U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza and J. Dupont, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009-1015.
- [22] C. A. Brooks and A. P. Doherty, *Electrochem. Comm.* **2004**, *6*, 867-871.

- [23] A. Andraca, P. Goldstein and L. F. del Castillo, *Physica A* **2008**, 387, 4531-4540.
- [24] J. Klima and C. Bernard, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 462, 181-186.
- [25] R. G. Compton, J. C. Eklund, F. Marken, T. O. Rebbitt, R. P. Akkermans and D. N. Waller, *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 2919-2927.
- [26] F. Ratoarinoro, F. Contamine, A.-M. Wilhelm, J. Berlan and H. Delmas, *Ultrason. Sonochem.* **1995**, 2, S43-S47.
- [27] J.-M. Loning, C. Horst and U. Hoffmann, *Ultrason. Sonochem.* **2002**, 9, 169-179.
- [28] M. A. Margulis and A. N. Maltsev, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1969**, 43, 1055-1059.
- [29] M. A. Margulis and I. M. Margulis, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, 10, 343-345.
- [30] C. E. Banks, R. G. Compton, A. C. Fisher and I. E. Henley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 3147-3152.
- [31] M.-L. Doche, J.-Y. Hihn, A. Mandroyan, R. Viennet and F. Touyeras, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, 10, 357-362.
- [32] F. A. Angona, *J. Acoust. Soc. Am.* **1970**, 47, 108.
- [33] M. M. Chivate and A. B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.* **1997**, 2, S19-S25.
- [34] A. K. Jana and S. N. Chatterjee, *Ultrason. Sonochem.* **1995**, 2, S87-S91.
- [35] G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H.-P. Schuchmann, D. Schulz, A. Mues and C. von Sonntag, *Ultrason. Sonochem.* **1998**, 5, 41-42.
- [36] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti and S. M., *J. Microchem.* **1995**, 80, 159-164
- [37] Y. Son, M. Lim and J. Khim, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, 16, 552-556.
- [38] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo and H. Mitome, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, 10, 149-156.
- [39] A. Mandroyan, R. Viennet, Y. Bailly, M. L. Doche and J. Y. Hihn, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, 15, 88-96.
- [40] M. Sato, H. Itoh and T. Fujii, *Ultrasonics* **2000**, 38, 312-315.
- [41] A. Henglein and M. Gutierrez, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5169-5172.
- [42] A. Mandroyan, M. L. Doche, J. Y. Hihn, R. Viennet, Y. Bailly and L. Simonin, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, 16, 97-104.
- [43] Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka and S. Koda, *Ultrason. Sonochem.* **2008**, 15, 244-250.
- [44] E. L. Cooper and L. A. Coury, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 1994-1999.
- [45] H. Zhang and L. A. Coury, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1552-1558.
- [46] B. G. Pollet, J. Y. Hihn, M. L. Doche, J. P. Lorimer, A. Mandroyan and T. J. Mason, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, E131-E138.

Partie C :

Sonoélectrochimie en

milieu RTIL's

Introduction

Dans la **partie B**, nous avons conçu et caractérisé par différentes méthodes un micro-sonoréacteur spécialement adapté aux essais d'électrochimie en milieu liquide ionique en présence d'une irradiation ultrasonore basse fréquence. Ce travail nous a permis, en plus de valider la conception du réacteur, d'optimiser les conditions expérimentales. De même, les essais d'électrochimie ont démontré l'intérêt de l'utilisation d'ultrasons pour l'amélioration du transfert de matière à l'électrode. Toutefois, les résultats montrent un comportement hydrodynamique singulier du [Bmim] [Tf₂N] en présence d'ultrasons puisqu'il apparaît qu'à conditions ultrasonores fixées, l'agitation induite par les ultrasons est beaucoup plus efficace dans ce liquide ionique que pour l'eau et l'acétonitrile.

Le premier chapitre de cette **partie C**, est consacré à la poursuite de la caractérisation du comportement électrochimique du couple Fe^{III} / Fe^{II} en présence d'ultrasons dans le but de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Pour cela, les essais seront étendus à trois nouveaux liquides ioniques ([Omim] [Tf₂N], [N1113] [Tf₂N] et [Bmpyr] [Tf₂N]) ainsi qu'à trois types de mélanges synthétiques (mélanges « eau / PEG », « acétonitrile / PEG » et « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] ») dans le but de modéliser le comportement des liquides ioniques. Une attention toute particulière est portée aux phénomènes de transport qui sont des paramètres importants qu'il sera nécessaire de maîtriser au mieux pour nos applications. En parallèle, des essais seront menés dans le but de mettre en évidence l'intérêt de l'application d'ultrasons pour l'amélioration du transfert électronique.

Le second chapitre de cette **partie C** sera consacré à l'étude des interactions possibles entre les ultrasons de puissance et les liquides ioniques. Dans ce chapitre, il sera notamment évoqué l'intérêt de l'utilisation des ultrasons pour aider à la déshydratation des liquides ioniques. La seconde partie de ce chapitre traitera de la stabilité des liquides ioniques aux ultrasons. Il est en effet fréquemment rapporté un changement de coloration du liquide ionique au cours de la sonication.

Finalement, dans le **chapitre 3** de cette **partie C**, nous présenterons les premiers résultats portant sur le développement d'applications de nos travaux tant dans le domaine de l'élaboration de revêtements métalliques que dans le domaine de la réduction des actinides.

Le premier paragraphe traitera de l'utilisation d'ultrasons pour l'élaboration de dépôts de cuivre en milieu liquide ionique. Ce travail a pour objectif de mettre une fois de plus en avant l'intérêt de l'application d'ultrasons pour l'amélioration de la cinétique mais aussi pour la modification de la structure des dépôts. Dans un second paragraphe, seront présentés quelques essais préliminaires portant sur l'étude de l'influence des ultrasons sur le comportement électrochimique de l'uranium dans les liquides ioniques. Ces essais sont menés au sein du groupe « Radiochimie » de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay dans le cadre d'une collaboration. Dans ce paragraphe, l'intérêt de l'application d'ultrasons pour l'amélioration du transfert de matière pour les réactions d'oxydation de U^{IV} en U^V et la réduction de U^{IV} en U^{III} ainsi que pour la dépassivation de l'électrode lors de la réduction de U^{VI} sera abordé.

Chapitre 1 :

Comportement

électrochimique du couple

$\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{II}}$ en présence

d'ultrasons

Chapitre 1 :

Comportement électrochimique du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ en présence d'ultrasons

I/ Caractérisation du transfert de matière à l'électrode :

Les essais électrochimiques menés au cours de l'étape de caractérisation de l'activité acoustique au sein du micro-sonoréacteur ont révélé un comportement hydrodynamique singulier du [Bmim] [Tf₂N] en présence d'ultrasons. Il apparaît en effet, qu'à puissance et fréquence ultrasonore constants, l'agitation semble beaucoup plus efficace pour ce liquide ionique que pour les autres solvants testés (eau et acétonitrile). Ce phénomène ne peut pas être simplement attribué une absorption différente de l'énergie de l'onde ultrasonore par le liquide, puisque ce paramètre a déjà été pris en compte lors de l'étalonnage calorimétrique.

Dans ce chapitre, nous allons poursuivre l'étude du transfert de matière sous ultrasons, en faisant varier la nature du solvant. Les essais seront étendus à trois nouveaux liquides ioniques ([Omim] [Tf₂N], [N1113] [Tf₂N] et [Bmpyr] [Tf₂N]) ainsi qu'à trois types de mélanges synthétiques (mélanges « eau / PEG », « acétonitrile / PEG » et « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] ») dans le but de modéliser le comportement des liquides ioniques. Certaines des propriétés physico-chimiques caractéristiques de ces électrolytes (densité, viscosité, capacité calorifique, coefficient de diffusion de l'espèce électroactive) ont été préalablement déterminées dans la **partie B** afin de fournir les éléments nécessaires à l'interprétation des résultats.

1) Principe :

Nous utilisons la même méthode électrochimique que celle utilisée pour la caractérisation de l'activité acoustique au sein du micro-sonoréacteur (**paragraphe B.2.II.3**), à savoir un tracé de courbes de polarisation anodique en régime pseudo-stationnaire (2 mV.s⁻¹). Les essais sont réalisés soit en conditions silencieuses avec une électrode tournante, soit en présence d'ultrasons en immobilisant l'électrode. En prenant le soin de ne travailler qu'avec des

électrolytes suffisamment dilués en Fc (3 mM) et en présence d'un électrolyte support en excès (0,1 M), la réaction électrochimique est limitée uniquement par le phénomène de diffusion / convection. Les voltampérogrammes obtenus présentent alors un palier de courant de diffusion (J_{lim}) aux valeurs de potentiel suffisamment élevées.

L'électrode tournante est l'un des moyens les plus fréquemment utilisés pour étudier les courants stationnaires de diffusion. Son principe repose sur le fait que la rotation du cylindre autour de son axe de symétrie entraîne un mouvement convectif du fluide en direction de l'électrode (**figure C.1.1**). Ce mouvement hydrodynamique régulier permet de contrôler l'épaisseur de la couche limite de diffusion en fonction de la vitesse angulaire « ω_r ».

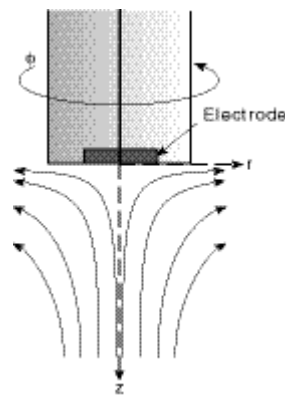


Figure C.1.1 : Mouvement convectif d'un fluide au voisinage d'une électrode à disque tournant.

Pour un écoulement laminaire, l'évolution de la densité de courant limite au plateau de diffusion est donnée par la relation de Levich :

$$J_{\text{lim}} = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C^0\omega_r^{1/2} \quad (\text{C.1.1})$$

Le régime d'écoulement d'un fluide est généralement caractérisé par le nombre adimensionnel de Reynolds qui représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses au sein du fluide. Dans le cas d'une électrode à disque tournant, le nombre de Reynolds est donné par la **relation C.1.2**.

$$\text{Re} = \frac{\omega_r r_p^2}{\nu} \quad (\text{C.1.2})$$

Trois cas peuvent alors être distingués :

- Aux faibles valeurs de Reynolds, les forces de viscosité sont prépondérantes devant les forces d'inertie. Dans ce cas, l'écoulement du fluide est laminaire. On parle alors d'écoulement de Stokes.
- Aux très fortes valeurs de Reynolds, les forces d'inertie sont si importantes que l'écoulement devient turbulent.
- Pour des valeurs intermédiaires de Reynolds, les forces d'inertie et de viscosité sont du même ordre de grandeur. Le régime d'écoulement n'est alors pas bien défini. On parle alors de régime transitoire.

Expérimentalement, on considère que l'écoulement du fluide est laminaire pour $\text{Re} < 2.10^5$ [1].

Le modèle de Levich a été établi en négligeant les effets de bord. Or, cette hypothèse n'est vérifiée que si l'épaisseur de la couche hydrodynamique de fluide « y_h », entraînée par le mouvement de rotation de l'électrode, est nettement inférieure à son rayon. Cette épaisseur peut être évaluée par l'équation C.1.3 :

$$y_h = 3.6 \left(\frac{\nu}{\omega_r} \right)^{1/2} \ll r_p \quad (\text{C.1.3})$$

En présence d'ultrasons, les courbes de polarisation présentent un plateau de courant de diffusion, perturbé par des oscillations de courant. Comme nous l'avons évoqué dans la partie théorique, l'intensité du courant limite obtenu sous ultrasons résulte de deux contributions : l'une stationnaire (due au vent ultrasonore), et l'autre transitoire (résultant de l'activité cavitationnelle à proximité de l'électrode) [2, 3]. Pollet *et al.* ont proposé un modèle permettant d'évaluer une vitesse « équivalente » du flux à partir des valeurs expérimentales de densité de courant limite [4, 5]. Cette vitesse « équivalente » correspond à la vitesse que devrait atteindre un flux d'électrolyte, normal à la surface de l'électrode, pour obtenir les mêmes valeurs de densité de courant limite en conditions silencieuses. Conformément aux travaux réalisés par Eklund *et al.* [6] ainsi que par Henley *et al.* [7], les auteurs considèrent que les hypothèses formulées par Levich pour une électrode à disque tournant sont applicables (figure C.1.2). Les hypothèses formulées sont les suivantes :

- L'écoulement est normal à la surface de l'électrode,
- L'écoulement peut être considéré comme laminaire,
- La surface de l'électrode est uniformément accessible,
- Les espèces électroactives sont consommées uniformément sur toute la surface.

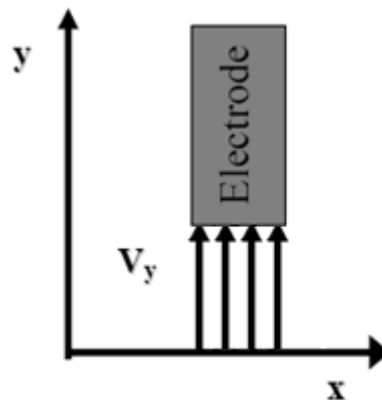


Figure C.1.2 : Schéma représentatif de l'écoulement convectif selon les hypothèses de Levich ^[5].

La vitesse du flux est alors déterminée en utilisant l'équation C.1.4 :

$$U_e = \frac{1}{(0,45nFC^0)^2} D^{-4/3} \nu^{1/3} r_p J_{\text{lim}}^2 \quad (\text{C.1.4})$$

Selon cette équation, la vitesse « équivalente » du flux est proportionnelle au carré de la densité de courant limite. Dans notre cas, on mesure J_{lim} en prenant la valeur moyenne des densités de courant sur le plateau.

2) Mode opératoire :

Le montage électrochimique est identique à celui utilisé précédemment.

Avant chaque mesure, l'électrode de travail est préparée en suivant la procédure détaillée au **paragraphe B.2.II.3.a**.

Avant chaque mesure, l'électrolyte (7 mL) est désaéré par un barbotage d'argon de 30 minutes puis est maintenu sous flux d'argon. Le fluide caloporteur maintient la température du milieu réactionnel à 20 °C au cours des essais.

Un prétraitement de 5 minutes à intensité nulle est imposé à l'électrode avant chaque essai, suivi de l'enregistrement de courbes de polarisation en régime pseudo-stationnaire ($2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Les essais sont tout d'abord réalisés en conditions silencieuses (pour des vitesses de rotation de l'électrode allant jusqu'à $5\,000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$), puis en présence d'ultrasons avec l'électrode immobile. Comme lors de la caractérisation du sonoréacteur, la distance séparant la surface de l'électrode et la surface de la sonde émettrice est fixée à 3 cm. Pour les essais menés en présence d'ultrasons, la surpression appliquée au fluide caloporteur est de 1,5 bars. Deux fréquences ont été explorées : 20 kHz (générateur Sinaptec) et 40 kHz (générateur Sodeva), pour une intensité transmise identique de $0,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, seule puissance qui est accessible pour tous les électrolytes et pour toutes les fréquences étudiées.

La valeur moyenne de la densité de courant limite ainsi que la hauteur des perturbations du signal électrique sont systématiquement déterminées par une étude statistique sur une gamme de potentiel de 150 mV. De cette valeur moyenne de J_{lim} , nous déterminons le coefficient de transfert de matière « k_d ».

3) Résultats et interprétations :

a) En l'absence d'ultrasons :

Les nombres de Reynolds, calculés pour tous nos électrolytes en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, sont regroupés dans le **tableau C.1.1**. Dans tous les cas, Re n'excède pas $2,7\cdot 10^4$, valeur qui est inférieure d'un ordre de grandeur à la valeur limite définissant un écoulement strictement laminaire ($Re < 2\cdot 10^5$) [1].

Solvant		10 ⁶ .ν (m ² .s ⁻¹) ^a	Re				
			1 000 tr.min ⁻¹	2 000 tr.min ⁻¹	3 000 tr.min ⁻¹	4 000 tr.min ⁻¹	5 000 tr.min ⁻¹
[Bmim] [Tf ₂ N]		39,0	67	70	202	269	336
[Omim] [Tf ₂ N]		61,4	43	45	128	171	214
[N1113] [Tf ₂ N]		42,4	60	63	181	242	302
[Bmpyr] [Tf ₂ N]		44,5	59	61	177	235	294
CH ₃ CN		0,5	5496	5744	16488	21985	27481
CH ₃ CN + PEG	50 mg.g ⁻¹	0,9	2909	5818	8727	11636	14544
	123 mg.g ⁻¹	2,2	1190	2380	3570	4760	5950
	236 mg.g ⁻¹	6,4	409	818	1227	1636	2045
	341 mg.g ⁻¹	15,6	168	336	503	671	839
	438 mg.g ⁻¹	37,3	70	140	211	281	351
	457 mg.g ⁻¹	52,3	40	100	150	200	250
	473 mg.g ⁻¹	64,3	41	81	122	163	204
	509 mg.g ⁻¹	81,0	32	65	97	129	162
[Omim] [Tf ₂ N] + PEG	637 mg.g ⁻¹	1,5	1689	3378	5067	6756	8445
	880 mg.g ⁻¹	2,0	1290	2579	3869	5159	6448
	904 mg.g ⁻¹	2,6	995	1991	2986	3982	4977
	946 mg.g ⁻¹	4,5	588	1177	1765	2353	2942
	959 mg.g ⁻¹	9,7	269	538	806	1075	1344
	972 mg.g ⁻¹	20,0	132	264	395	527	659
	979 mg.g ⁻¹	20,7	127	253	380	507	634
	986 mg.g ⁻¹	28,2	93	185	278	371	464
993 mg.g ⁻¹	48,0	55	109	164	219	274	
Eau		1,0	2611	5223	7834	10445	13057
Eau + PEG	40 mg.g ⁻¹	2,2	1313	2627	3940	5253	6566
	100 mg.g ⁻¹	5,3	466	931	1397	1862	2328
	196 mg.g ⁻¹	42,0	236	473	709	946	1182
	304 mg.g ⁻¹	42,5	55	109	164	219	273
390 mg.g ⁻¹	101,9	24	48	72	96	120	

Tableau C.1.1 : Exemple de valeurs de nombre adimensionnel de Reynolds pour différentes conditions silencieuses.

Les voltampérogrammes du Fc dans du [Omim] [Tf₂N], obtenus en conditions silencieuses pour différentes vitesses de rotation de l'électrode, sont représentés en **figure C.1.3**. Nous constatons que la densité de courant augmente progressivement avec le potentiel de l'électrode jusqu'à atteindre un plateau pour les fortes surtensions anodiques. Ce plateau de

courant, observé pour tous les électrolytes étudiés, met en évidence la limitation de la réaction par le transfert de matière à l'électrode. La valeur de la densité de courant au plateau de diffusion augmente avec la vitesse de rotation de l'électrode (**figure C.1.4**).

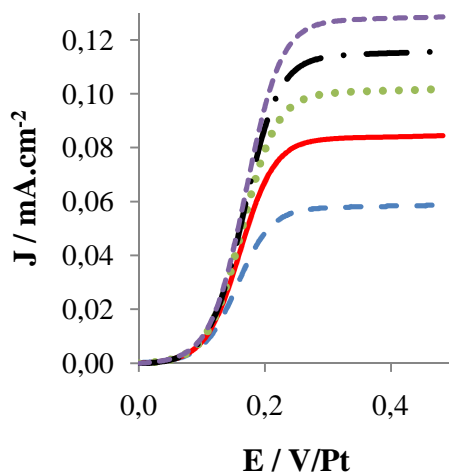


Figure C.1.3 : (a) Courbes de polarisation du Fc (3mM) dans du [Omim] [Tf₂N] à 20 °C pour différentes vitesses de rotation de l'électrode : (— —) 1 000, (—) 2 000, (•••••) 3 000, (— . —) 4 000 et (•••••) 5 000 tr.min⁻¹.

Pour chaque électrolyte, nous avons déterminé les épaisseurs de couche hydrodynamique. Les valeurs sont regroupées dans le **tableau C.1.2**. Cette épaisseur augmente avec la viscosité du fluide. Pour les électrolytes dotés de viscosités équivalentes à celles caractéristiques des liquides ioniques, cette épaisseur devient du même ordre de grandeur que le rayon de l'électrode (qui dans notre cas a un rayon de 5 mm). Par exemple, pour le [Bmim] [Tf₂N], qui est le moins visqueux des liquides ioniques testés, l'épaisseur de la couche hydrodynamique atteint 2,20 mm lorsque l'électrode tourne à 1 000 tr.min⁻¹ alors qu'elle n'est que de 0,25 mm pour l'acétonitrile. Ces valeurs nous conduisent alors à nous interroger sur la validité du modèle de Levich dans ces milieux de viscosités élevées.

Solvant		$10^6 \nu$ / (m ² .s ⁻¹) ^a	y_h / (mm)				
			1 000 tr.min ⁻¹	2 000 tr.min ⁻¹	3 000 tr.min ⁻¹	4 000 tr.min ⁻¹	5 000 tr.min ⁻¹
[Bmim] [Tf ₂ N]		39,0	2,2	1,6	1,3	1,1	1,0
[Omim] [Tf ₂ N]		61,4	2,8	1,9	1,6	1,4	1,2
[N1113] [Tf ₂ N]		42,4	2,3	1,6	1,3	1,1	1,0
[Bmpyr] [Tf ₂ N]		44,5	2,3	1,7	1,4	1,2	1,0
CH ₃ CN		0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
CH ₃ CN + PEG	50 mg.g ⁻¹	0,9	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1
	123 mg.g ⁻¹	2,2	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2
	236 mg.g ⁻¹	6,4	0,9	0,6	0,5	0,4	0,4
	341 mg.g ⁻¹	15,6	1,4	1,0	0,8	0,7	0,6
	438 mg.g ⁻¹	37,3	2,1	1,5	1,2	1,1	1,0
	457 mg.g ⁻¹	52,3	2,5	1,8	1,5	1,3	1,1
	473 mg.g ⁻¹	64,3	2,8	2,0	1,6	1,4	1,3
	492 mg.g ⁻¹	81,0	3,2	2,2	1,8	1,6	1,4
509 mg.g ⁻¹	94,1	3,4	2,4	2,0	1,7	1,5	
[Omim] [Tf ₂ N] + PEG	637 mg.g ⁻¹	1,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2
	880 mg.g ⁻¹	2,0	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2
	904 mg.g ⁻¹	2,6	0,6	0,4	0,3	0,3	0,3
	946 mg.g ⁻¹	4,5	0,7	0,5	0,4	0,4	0,3
	959 mg.g ⁻¹	9,7	1,1	0,8	0,6	0,5	0,5
	972 mg.g ⁻¹	20,0	1,6	1,1	0,9	0,8	0,7
	979 mg.g ⁻¹	20,7	1,6	1,1	0,9	0,8	0,7
	986 mg.g ⁻¹	28,2	1,9	1,3	1,1	0,9	0,8
993 mg.g ⁻¹	48,0	2,4	1,7	1,4	1,2	1,1	
Eau		1,0	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2
Eau + PEG	40 mg.g ⁻¹	2,2	0,5	0,4	0,3	0,2	0,2
	100 mg.g ⁻¹	5,3	0,8	0,6	0,5	0,4	0,4
	296 mg.g ⁻¹	42,0	1,2	0,8	0,7	0,6	0,5
	304 mg.g ⁻¹	42,5	2,4	1,7	1,4	1,2	1,1
	390 mg.g ⁻¹	101,9	3,7	2,6	2,1	1,8	1,6

Tableau C.1.2 : Valeurs de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique, calculées à partir de la formule C.2.1.

Afin de vérifier la validité de ce modèle pour l'ensemble des électrolytes, nous avons tracé la valeur expérimentale de la densité de courant limite en fonction de sa valeur « théorique », calculée à partir de la loi de Levich en utilisant les valeurs de viscosité cinématique et de

coefficient de diffusion précédemment déterminées à l'aide d'un capillaire d'Ostwald et par voltampérométrie cyclique (**paragraphe B.1.III**) (**figure C.1.5**). La **figure C.1.4** montre que malgré de hautes valeurs de y_h , le modèle de Levich semble s'appliquer parfaitement à tous les électrolytes. En effet, tous les points expérimentaux sont alignés sur une droite passant par l'origine et donc le coefficient directeur est proche de l'unité (**figure C.1.4**). On en conclut que, malgré des épaisseurs de couche hydrodynamique importantes, les effets de bord restent négligeables pour tous les électrolytes testés. Les liquides ioniques comme les mélanges synthétiques possèdent donc un comportement hydrodynamique conventionnel en conditions silencieuses et peuvent être décrits par le modèle de Levich.

Les résultats obtenus montrent également une bonne concordance entre les essais réalisés par voltampérométrie cyclique et ceux menés par voltampérométrie hydrodynamique ce qui conforte les valeurs de coefficient de diffusion déterminées au **paragraphe B.1.III**.

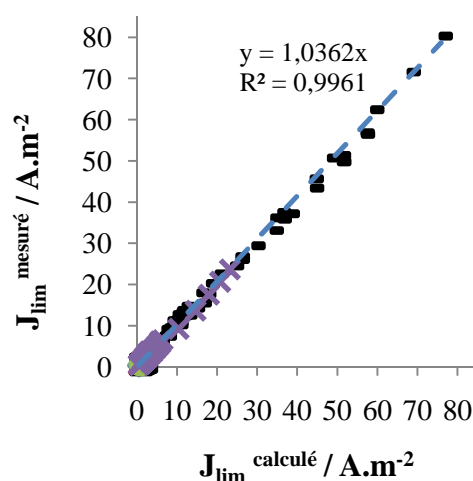


Figure C.1.4 : Comparaison entre la valeur expérimentale de la densité de courant limite pour la réaction d'oxydation du Fe^{II} et la valeur calculée par la loi de Levich pour différents milieux. (\blacktriangle) [Bmim] [Tf_2N] ; (\blacklozenge) ; [Omim] [Tf_2N] ; (\blacksquare) [N1113] [Tf_2N] ; (\bullet) [Bmpyr] [Tf_2N], (—) mélanges « acétonitrile / PEG » ; (X) mélanges « acétonitrile / [Omim] [Tf_2N] » et (+) mélanges « eau / PEG ».

Il apparaît que les densités de courant limite déterminées dans les liquides ioniques sont jusqu'à 80 fois plus faibles que celles mesurées dans de l'acétonitrile. Ces très faibles valeurs de J_{lim} sont généralement attribuées aux fortes viscosités de ces milieux. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons représenté l'évolution du coefficient de transfert de matière en fonction

de la viscosité dynamique de l'électrolyte (**figure C.1.5**). La **figure C.1.5.a** montre clairement que le coefficient de transfert de matière décroît lorsque la viscosité augmente, avec toutefois une différence de coefficient d'atténuation selon la nature du mélange synthétique. Pour une même espèce électroactive (dans notre cas du Fc), la décroissance de k_d est beaucoup plus rapide dans le cas des mélanges « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] » que dans le cas des mélanges « acétonitrile / PEG ». Cette observation est cohérente avec les précédentes observations concernant le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (**paragraphe B.1.III**). Un zoom pour les fortes viscosités (**figure C.1.5.b**) montre qu'une fois de plus les mélanges « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] » semblent mieux simuler le comportement des liquides ioniques. Les valeurs de k_d déterminées dans ces milieux sont en effet très proches de celles déterminées dans les différents liquides ioniques.

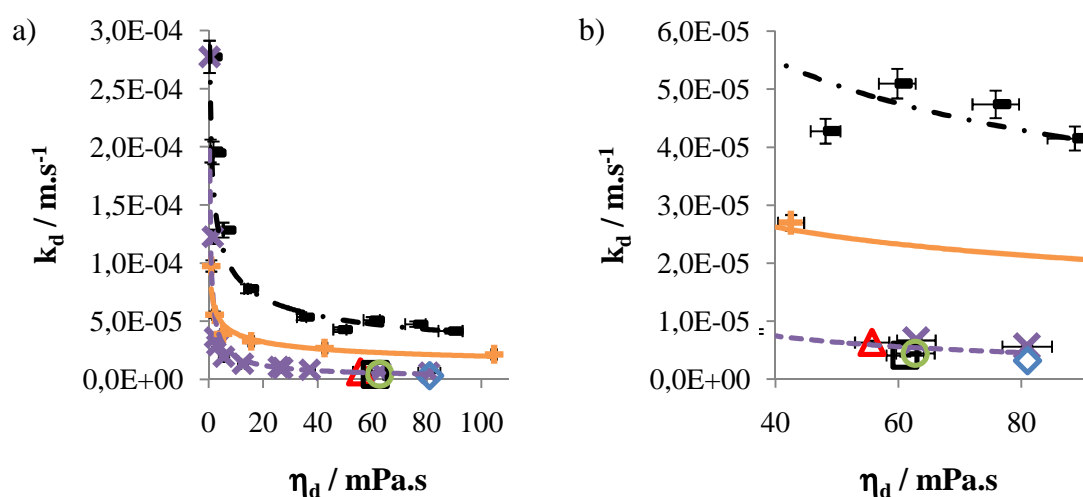


Figure C.1.5 : (a) Évolution du coefficient de transfert de matière en conditions silencieuses en fonction de la viscosité dynamique de l'électrolyte. Valeurs mesurées en présence d'une électrode tournant à $5\,000\text{ tr.min}^{-1}$ pour : (—) les mélanges « acétonitrile / PEG », (X) les mélanges « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] » et (+) pour les mélanges « eau / PEG », (\blacktriangle) du [Bmim] [Tf₂N] ; (\blacklozenge) ; du [Omim] [Tf₂N] ; (\blacksquare) du [N1113] [Tf₂N] ; (\bullet) du [Bmpyr] [Tf₂N].
(b) Zoom pour les viscosités élevées.

Comme pour le coefficient de diffusion, la différence observée entre les deux types de mélanges synthétiques (« acétonitrile / PEG » et « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] ») montre que la viscosité, bien que ralentissant considérablement le phénomène de transfert de matière, n'est pas le seul paramètre influant dont il faut tenir compte. Une fois de plus, la structuration des

liquides ioniques ainsi que le phénomène de solvation de l'espèce électroactive par les ions constitutifs du liquide ionique peuvent expliquer ces observations.

b) Sous ultrasons :

Des essais ont ensuite été réalisés en présence d'ultrasons dans les quatre liquides ioniques ainsi que dans l'eau et l'acétonitrile. Les mesures ont été effectuées à une intensité transmise identique de $0,9 \text{ W.cm}^{-2}$, qui est l'une des seules valeurs accessibles pour tous les électrolytes et pour toutes les fréquences testées. La **figure C.1.6** présente des voltampérogrammes du ferrocène dans l'acétonitrile et l'[Oimim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ enregistrés sous ultrasons par comparaison avec ceux enregistrés en conditions silencieuses en faisant tourner l'électrode à $5\,000 \text{ tr.min}^{-1}$.

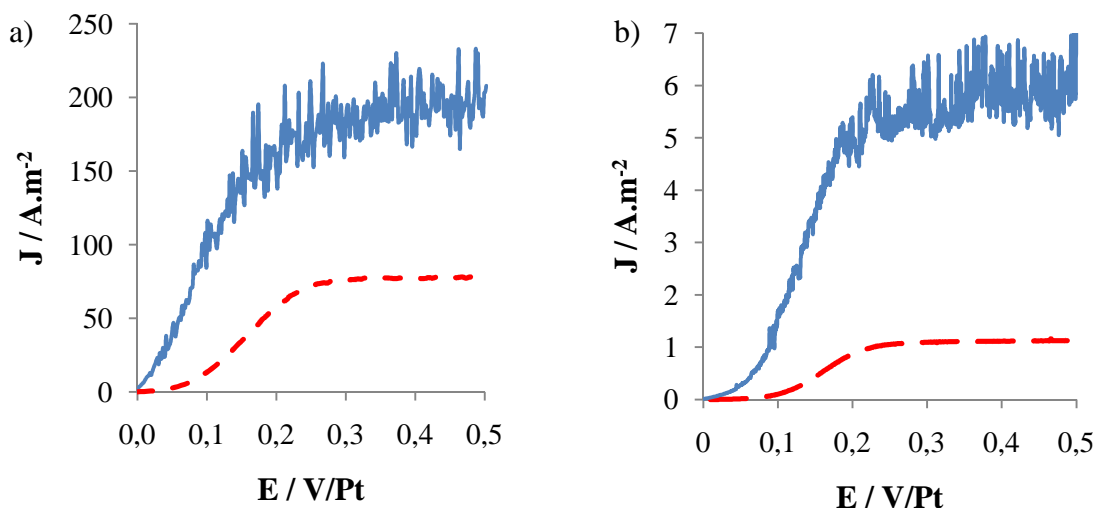


Figure C.1.6 : (a) Voltampérogrammes du Fc (3 mM) dans (a) l'acétonitrile et (b) l'[Oimim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$. Essais réalisés à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ sur une électrode de platine ($r = 1 \text{ mm}$, $S = 0,0314 \text{ cm}^2$) en conditions silencieuses en faisant tourner l'électrode à $5\,000 \text{ ppm}$ (---) puis avec une électrode fixe en présence d'ultrasons ($f = 40 \text{ kHz}$; $I_t = 0,9 \text{ W.cm}^{-2}$) (—).

Quel que soit le mode d'agitation, la densité de courant augmente jusqu'à atteindre un plateau qui traduit la limitation de la réaction par le phénomène de transfert de matière. La densité de courant au plateau oscille alors autour d'une valeur moyenne. Cette valeur moyenne de densité de courant limite, ainsi que la hauteur des perturbations du signal électrique sont déterminées pour chaque voltampérogrammes par une étude statistique sur une fenêtre de potentiel de 150 mV .

Les valeurs de densité de courant limite déterminées pour les quatre liquides ioniques ainsi que pour l'acétonitrile sont regroupées dans le **tableau C.1.3**. Il apparaît que, quel que soit le mode d'agitation, la densité de courant limite mesurée dans les liquides ioniques est toujours beaucoup plus faible que celles mesurées dans l'acétonitrile. À titre d'exemple, le rapport des J_{lim} entre l'acétonitrile et [Omim] [Tf₂N] est proche de 80 en conditions silencieuses. Sous ultrasons, le même rapport n'est plus que de 30. À intensité transmise constante, l'agitation induite par les ultrasons est donc plus efficace pour le [Omim] [Tf₂N] que pour l'acétonitrile. Le même phénomène avait déjà été observé pour le [Bmim] [Tf₂N], lors de la caractérisation du micro-sonoréacteur (**paragraphe B.2.II.3**).

Électrolyte	$J_{\text{lim}} / (\text{A}\cdot\text{m}^{-2})$		
	RDE (5 000 tr.min ⁻¹)	US (20 kHz)	US (40 kHz)
Eau	28,24	57,00	48,90
CH ₃ CN	80,30	193,80	183,60
[Bmim] [Tf ₂ N]	1,90	9,75	8,90
[Omim] [Tf ₂ N]	1,11	6,91	6,14
[N1113] [Tf ₂ N]	1,19	2,95	2,12
[Bmpyr] [Tf ₂ N]	1,29	1,44	1,56

Tableau C.1.3 : Comparaison des valeurs de densité de courant limite pour la réaction d'oxydation du Fe^{II} mesurées en présence d'une électrode tournant à 5 000 tr.min⁻¹ puis sous ultrasons pour différents électrolytes.

Les mêmes mesures ont alors été réalisées dans les mélanges synthétiques dans le but de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. La **figure C.1.7** représente l'évolution du coefficient de transfert de matière en fonction de la viscosité dynamique de l'électrolyte. Comme précédemment, on observe une diminution du coefficient de transfert de matière avec l'augmentation de la viscosité de l'électrolyte. La variation de la fréquence de l'onde ultrasonore de 20 à 40 kHz à intensité transmise constante ($0,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) n'influence pas significativement les résultats obtenus. À nouveau, on observe que les mélanges synthétiques « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] » simulent mieux le comportement des liquides. Un zoom pour les viscosités élevées (**figure C.1.7.b**) révèle toutefois un écart important de k_d entre les

différents liquides ioniques qui n'est pas observé en conditions silencieuses. Il apparaît donc clairement que les liquides ioniques ne se comportent pas tous de la même façon vis-à-vis des ultrasons.

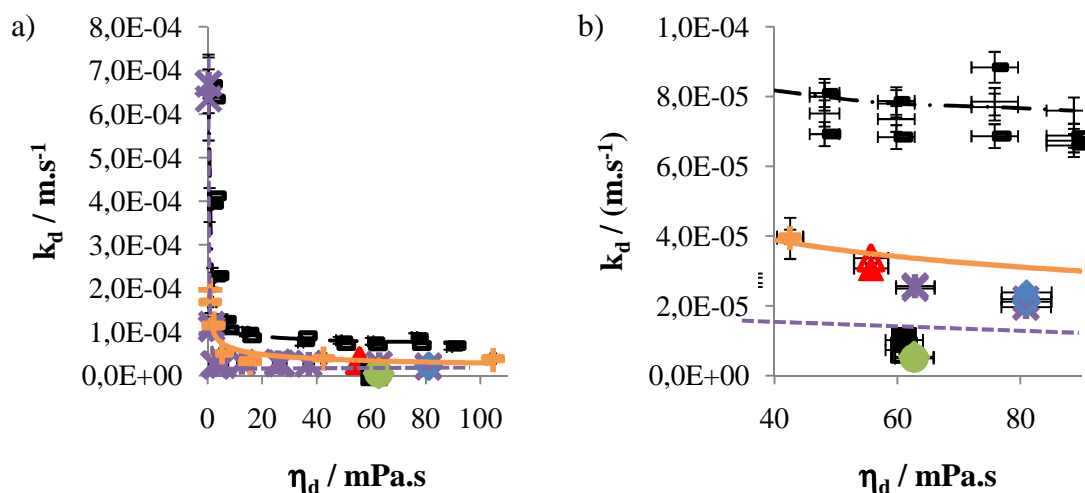


Figure C.1.7 : (a) Évolution du coefficient de transfert de matière, évalué à 20 °C en présence d'ultrasons ($f = 20$ kHz : Symboles vides et 40 kHz : Symboles remplis ; $I_t = 0,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) avec une électrode fixe, en fonction de la viscosité dynamique de l'électrolyte pour : (\blacktriangle) du [Bmim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$; (\blacklozenge) ; du [Omim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$; (\blacksquare) du [N1113] $[\text{Tf}_2\text{N}]$; (\bullet) du [Bmpyr] $[\text{Tf}_2\text{N}]$, (—) les mélanges « acétonitrile / PEG », (X) les mélanges « acétonitrile / [Omim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ » et (+) pour les mélanges « eau / PEG ». (b) zoom pour les viscosités élevées.

Deux groupes de liquides ioniques peuvent alors être distingués :

- Le [Bmim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ et le [Omim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ pour lesquels les k_d mesurés sous ultrasons sont proches de ceux déterminés dans les mêmes conditions ultrasonores pour les mélanges synthétiques « acétonitrile / [Omim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ » et « eau / PEG ».
- Le [N1113] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ et le [Bmpyr] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ pour lesquels les k_d mesurés sous ultrasons sont plus faibles.

Pour mettre en évidence l'effet spécifique des ultrasons sur les différents électrolytes, nous avons calculé le rapport entre le coefficient de transfert de matière obtenu en présence d'une irradiation ultrasonore à intensité transmise constante et celui déterminé en conditions silencieuses avec une électrode tournant à $5\,000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. L'évolution de ce rapport en fonction de la viscosité dynamique du solvant est représentée sur la **figure C.1.9**.

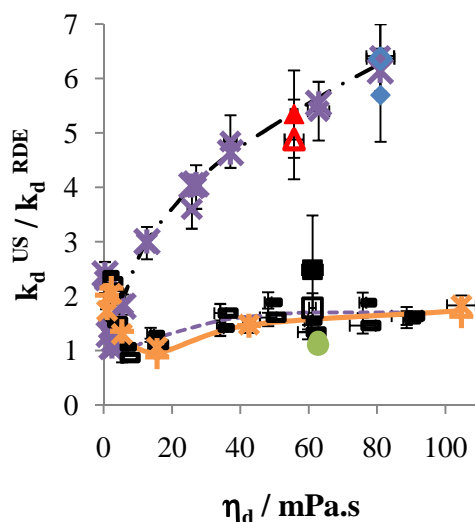


Figure C.1.8 : Évolution de l'efficacité de l'agitation ultrasonore par rapport à l'agitation produite par une électrode tournant à $5\,000\text{ tr.min}^{-1}$ en fonction de la viscosité dynamique de l'électrolyte pour : (\blacktriangle) [Bmim] [Tf₂N] ; (\blacklozenge) ; [Omim] [Tf₂N] ; (\blacksquare) [N1113] [Tf₂N] ; (\bullet) [Bmpyr] [Tf₂N] ; (\blacksquare) mélanges « acétonitrile / PEG » ; (\times) mélanges « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] » et pour ($+$) mélanges « eau / PEG ». Valeurs mesurées à 20 °C à 20 kHz (symboles vides) puis à 40 kHz (Symboles remplis) pour une intensité transmise fixe de $0,9\text{ W.cm}^{-2}$.

L'efficacité de l'agitation ultrasonore est fortement liée à la nature du solvant employé. Concernant les mélanges synthétiques, deux groupes peuvent être distingués :

- Les mélanges « eau / PEG » et « acétonitrile / PEG » pour qui l'influence des ultrasons reste nuancée.

Pour ces mélanges, aux faibles viscosités ($\eta_d < 15\text{ mPa.s}$ pour les mélanges « eau / PEG » et $\eta_d < 5\text{ mPa.s}$ pour les mélanges « acétonitrile / PEG »), l'agitation ultrasonore semble être de moins en moins efficace lorsque la viscosité du fluide augmente. Le rapport des k_d décroît progressivement jusqu'à atteindre une valeur proche de 1 : l'agitation produite par les ultrasons est alors aussi efficace que celle engendrée par une électrode tournant à $5\,000\text{ tr.min}^{-1}$. Pour des viscosités plus importantes, le rapport des k_d augmente légèrement tout en restant proche de l'unité pour toute la gamme de viscosité explorée.

- Les mélanges « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] » pour qui l'influence des ultrasons est beaucoup plus prononcée.

Pour ces mélanges, la même baisse d'efficacité est observée pour les faibles viscosités ($\eta_d < 5 \text{ mPa.s}$). Mais, au-delà de cette valeur, l'efficacité de l'agitation ultrasonore augmente rapidement avec la valeur de la viscosité du mélange. Le maximum d'efficacité est observé pour l'[O_{mim}] [Tf₂N] pur, pour qui les k_d mesurés sous ultrasons sont pratiquement 6 fois plus importants que ceux déterminés en conditions silencieuses à $5\,000 \text{ tr.min}^{-1}$.

Concernant les autres liquides ioniques purs, nous pouvons distinguer deux types de comportement :

- Les liquides ioniques basés sur les cations [N1113]⁺ et [Bmpyr]⁺ montrent un rapport de k_d proche de celui mesuré dans les mélanges synthétiques « eau / PEG » et « acétonitrile / PEG ». L'agitation ultrasonore avec une intensité transmise de $0,9 \text{ W.cm}^{-2}$ est du même ordre de grandeur que l'agitation produite par une électrode tournant à $5\,000 \text{ tr.min}^{-1}$.
- Les deux autres liquides ioniques (ceux basés sur les cations [Bmim]⁺ et [Omim]⁺) présentent un rapport de k_d nettement supérieur à 1. L'agitation ultrasonore y est beaucoup plus efficace que celle produite par une électrode tournante.

L'écart observé entre les différents milieux ne peut être attribué à une différence d'énergie globale absorbée par le fluide puisque ce paramètre a déjà été pris en compte lors de l'étalonnage par calorimétrie et nous avons pris soin de travailler à intensité transmise identique.

Cette différence pourrait alors provenir des mécanismes élémentaires mis en jeu en présence d'ultrasons. En effet, comme nous l'avons vu dans la **partie A.I.2**, lorsqu'une onde se propage dans un fluide, cette dernière s'atténue progressivement en libérant de l'énergie sous forme de chaleur ainsi qu'en mettant le fluide en mouvement (courant acoustique). À ce mouvement à grande échelle, vient s'ajouter la contribution de la cavitation acoustique. En effet, de par leurs implosions asymétriques à proximité de la surface de l'électrode, les bulles de cavitation induisent une agitation locale très intense.

La contribution respective de ces deux phénomènes est étroitement liée aux propriétés intrinsèques du fluide considéré comme nous l'avons vu dans la **partie A.I.2**. Si on néglige les non-linéarités induites notamment par les variations de célérité de l'onde du fait des variations de pression et par les réflexions sur les bulles de cavitation, la vitesse du flux

convectif induit par la propagation des ultrasons est directement proportionnelle au coefficient d'absorption de l'onde dans le milieu (équation C.1.5).

$$U(r) = \frac{\alpha_{\text{att}} I_a R_t^2}{\eta_d c} G(r) \quad (\text{C.1.5})$$

Avec le coefficient d'absorption de l'onde dans un fluide donné par la relation suivante :

$$\alpha_{\text{att}} = \alpha_{\text{vis}} + \alpha_{\text{th}} + \alpha_{\text{rel}} = \frac{\omega^2}{2 \cdot \rho_0 \cdot c^3} \cdot \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_d + \frac{K \cdot (\gamma - 1)}{C_p} \right) + \frac{\omega^2 \tau}{2c} \quad (\text{C.1.6})$$

Le coefficient d'absorption dépend donc de :

- La viscosité du fluide qui est à l'origine des frottements internes des particules du fluide entre elles mais aussi des particules des particules du fluide sur les parois.
- La conductivité thermique qui est responsable des échanges de chaleur entre les zones comprimées (dont la température augmente) et les zones de fluide relaxées (dont la température diminue).
- La relaxation moléculaire qui traduit, pour un fluide polyatomique, un échange d'énergie entre l'onde acoustique et les mouvements internes des molécules (translation, rotation, vibration).

Le rapport des coefficients de transfert de matière était exprimé en fonction de la viscosité (**figure C.1.9**), ce n'est donc pas ce paramètre qui peut permettre de discriminer le premier groupe (« eau / PEG », « acétonitrile / PEG ») et les liquides ioniques basés sur les cations [Bmpyr]⁺ et [N1113]⁺ du second (« acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] ») et les liquides ioniques basés sur les cations [Bmim]⁺ et [Omim]⁺.

Si on considère trois des liquides ioniques testés qui ont des viscosités comparables (de l'ordre de 60 mPa.s), l'un est très sensible aux effets des ultrasons (le [Bmim] [Tf₂N]) et les deux autres beaucoup moins (le [Bmpyr] [Tf₂N] et le [N1113] [Tf₂N]). Compte-tenu des valeurs de conductivité thermique disponibles dans la littérature (**tableau C.1.4**), nous pouvons supposer une contribution équivalente de ce paramètre à l'atténuation de l'onde qui ne permet pas plus d'expliquer la différence de comportement.

Milieu	K / (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
[Bmim] [Tf ₂ N]	0,128
[Omim] [Tf ₂ N]	0,128
[Bmpyr] [Tf ₂ N]	0,125

Tableau C.1.4 : Conductivité thermique de quelques liquides ioniques ^[8].

Bien qu'à notre connaissance, aucune étude comparative du phénomène de relaxation moléculaire dans ces différents liquides ioniques ne soit disponible dans la littérature, nous pouvons supposer que les temps mis en jeu diffèrent selon la nature et la forme des ions constitutifs du liquide ionique. Dans notre cas, nous pouvons supposer que le phénomène de relaxation est plus rapide pour les cations N, N dialkylimidazolium en raison notamment de leur structure planaire qui facilite l'autodiffusion de ces cations par rapport aux cations tetraalkylammonium qui disposent quant-à-eux d'une structure tétraédrique. Les cations N, N-dialkylpyrrolidinium disposent d'une structure intermédiaire en raison des groupes fonctionnels qui lui sont greffés de part et d'autre du plan du cycle. De ce fait, l'absorption de l'onde sera plus importante pour les liquides ioniques basés sur les cations N, N dialkylimidazolium. Ce phénomène est vraisemblablement marginal car le [N1113] [Tf₂N] ne montre pas de sensibilité particulière aux ultrasons.

D'une manière générale, il apparaît que des viscosités élevées s'opposent au phénomène de cavitation acoustique. Il en est de même pour les très faibles tensions de vapeur. Il apparaît donc tout à fait probable que le phénomène de cavitation acoustique dans les liquides ioniques, bien qu'étant observé de par la présence de gaz dissous et de traces d'eau (**figure C.1.6**), est beaucoup moins intense que dans les solvants organiques conventionnels tels que l'eau ou l'acétonitrile.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons représenté l'évolution de la hauteur des perturbations du signal électrique au plateau en fonction de la viscosité dynamique de l'électrolyte (**figure C.1.9**). ΔJ_{lim} décroît lorsque la viscosité du fluide augmente. Cette décroissance des perturbations du signal traduit une baisse de l'activité cavitationnelle. Celle-ci est beaucoup plus intense dans le cas des mélanges « acétonitrile / PEG » que pour les

autres mélanges ; le mélange « acétonitrile / [Omim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ » étant celui pour lequel l'activité cavitationnelle est la moins intense. Un zoom pour les fortes viscosités (figure C.1.9) montre que pour les liquides ioniques purs, l'activité cavitationnelle mesurée à travers de ΔJ_{lim} est très faible. Pour ces derniers, la hauteur des perturbations du signal électrique est du même ordre de grandeur que pour les mélanges « acétonitrile / [Omim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ » qui semblent une fois de plus bien simuler le comportement des liquides ioniques purs. Bien qu'une légère différence apparaisse entre les différents liquides ioniques testés, celle-ci ne peut expliquer les écarts sur J_{lim} .

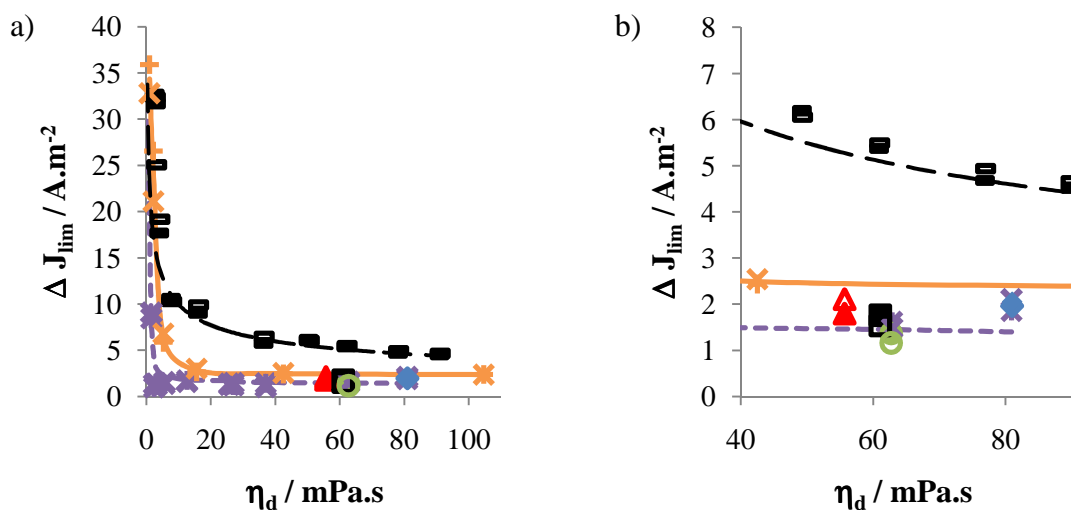


Figure C.1.9 : (a) Évolution de la hauteur des perturbations du signal électrique sur le plateau de courant en fonction de la viscosité dynamique de l'électrolyte pour : (—) mélanges « acétonitrile / PEG » ; (X) mélanges « acétonitrile / [Omim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ » ; (+) mélanges eau / PEG » ; (Δ) [Bmim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$; (◇) ; [Omim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$; (□) [N1113] $[\text{Tf}_2\text{N}]$; (○) [Bmpyr] $[\text{Tf}_2\text{N}]$. Valeurs mesurées à 20 °C à 20 kHz (symboles vides) puis à 40 kHz (Symboles remplis) pour une intensité transmise de $0,9 \text{ W.cm}^{-2}$. (b) Zoom pour les viscosités élevées.

Malgré une activité cavitationnelle plus intense pour les mélanges « acétonitrile / PEG » que pour les mélanges « eau / PEG », il apparaît que l'efficacité de l'agitation ultrasonore à intensité transmise constante reste similaire dans les deux milieux. Nous pouvons supposer que, dans le cas des mélanges « acétonitrile / PEG », la forte pression de vapeur de l'acétonitrile par rapport à celle de l'eau favorise d'autant plus le phénomène de cavitation stable qui n'offre pas de contribution supplémentaire au mouvement convectif.

Dans le cas des mélanges « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N], la relativement faible quantité d'acétonitrile mise en jeu ainsi que la très faible tension de vapeur de [Omim] [Tf₂N] n'augmente pas de manière spectaculaire le phénomène de cavitation acoustique. Cependant, cela suffit pour obtenir un mouvement convectif global plus rapide que pour les autres mélanges synthétiques, à intensité transmise identique.

c) Couplage ultrasons et rotation :

Pour élargir nos investigations à de possibles nouveaux dispositifs expérimentaux, nous avons mené une campagne de mesures en couplant les deux types d'agitation (électrode tournante et ultrasons). La **figure C.1.10** présente des courbes de polarisation du Fc dans l'[Omim] [Tf₂N].

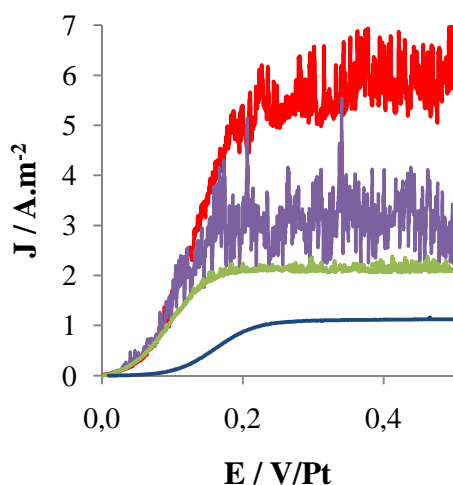


Figure C.1.10 : Voltampérogrammes du Fc (3 mM) dans l'[Omim] [Tf₂N] en régime pseudo-stationnaire ($2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) sur électrode tournante de platine ($r = 1 \text{ mm}$; $S = 0,0134 \text{ cm}^2$). Les voltampérogrammes sont enregistrés en présence d'ultrasons ($f = 40 \text{ kHz}$, $I_t = 0,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$) en variant la vitesse de rotation de l'électrode ((—) $0 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, (—) $2\,000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et (—) $5\,000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$) puis en conditions silencieuses (—) avec une électrode tournant à $5\,000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les résultats montrent que sous ultrasons la densité de courant limite décroît lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente. Cette décroissance de J_{lim} s'accompagne d'une baisse significative de l'intensité des perturbations du signal électrique au plateau.

L'évolution du coefficient de transfert de matière en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode est représentée pour de l'eau et de l'acétonitrile sur la **figure**

C.1.11. Les résultats montrent qu'en absence d'ultrasons, les k_d augmentent linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. Cette variation est en accord avec le modèle de Levich. Comme nous l'avons évoqué précédemment, les densités de courant limite mesurées sous ultrasons en absence de rotation de l'électrode sont plus importantes que celles mesurées en conditions silencieuses, même en faisant tourner l'électrode à 5 000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette figure montre également que les coefficients de transfert de matière obtenus sous ultrasons décroissent progressivement avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode jusqu'à atteindre une valeur limite de k_d légèrement supérieure à celle mesurée avec l'électrode tournante seule en maintenant la même vitesse de rotation. Au-delà du seuil, l'écart entre les k_d mesurés en présence d'ultrasons (associés à la rotation de l'électrode) reste alors constant. Cet écart diffère selon le fluide considéré. Pour l'acétonitrile, il est de l'ordre de $5\cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ alors que pour l'eau il n'est que de $1,75\cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (ce qui correspond à environ 2 % du k_d initial dans les deux cas).

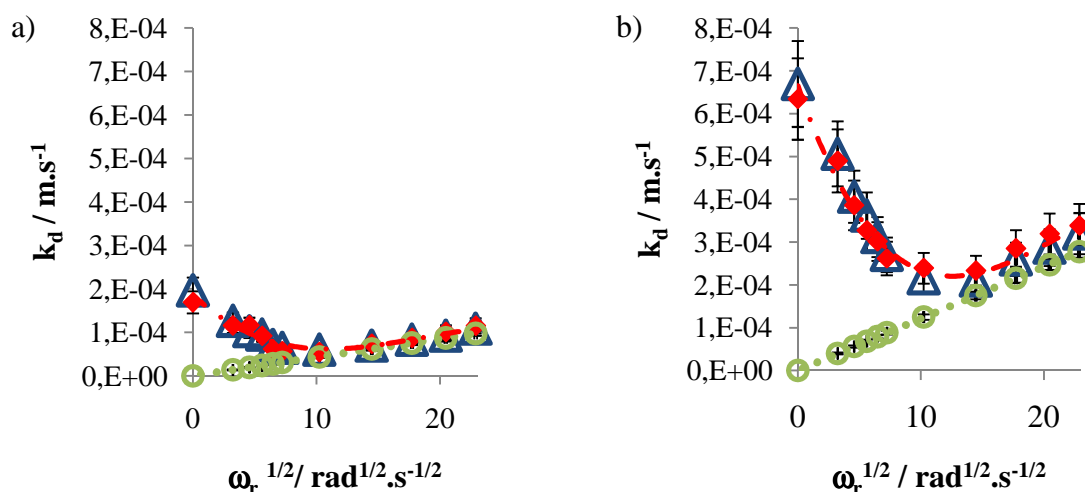


Figure C.1.11 : Évolution du coefficient de transfert de matière pour la réaction d'oxydation du Fe^{II} en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode : (\circ) en conditions silencieuses puis sous ultrasons ($I_t = 0,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour une fréquence de (\triangle) 20 kHz et de (\diamond) 40 kHz pour de l'eau (a) et de l'acétonitrile (b).

Les mêmes évolutions sont représentées pour les liquides ioniques sur la **figure C.1.12**. Comme précédemment en conditions silencieuses, les k_d augmentent linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. Là encore, les densités de courant limite mesurées sous ultrasons en absence de rotation de l'électrode sont plus importantes qu'en

conditions silencieuses en faisant tourner l'électrode à $5\,000\text{ tr.min}^{-1}$ bien que les ordres de grandeur soient différents.

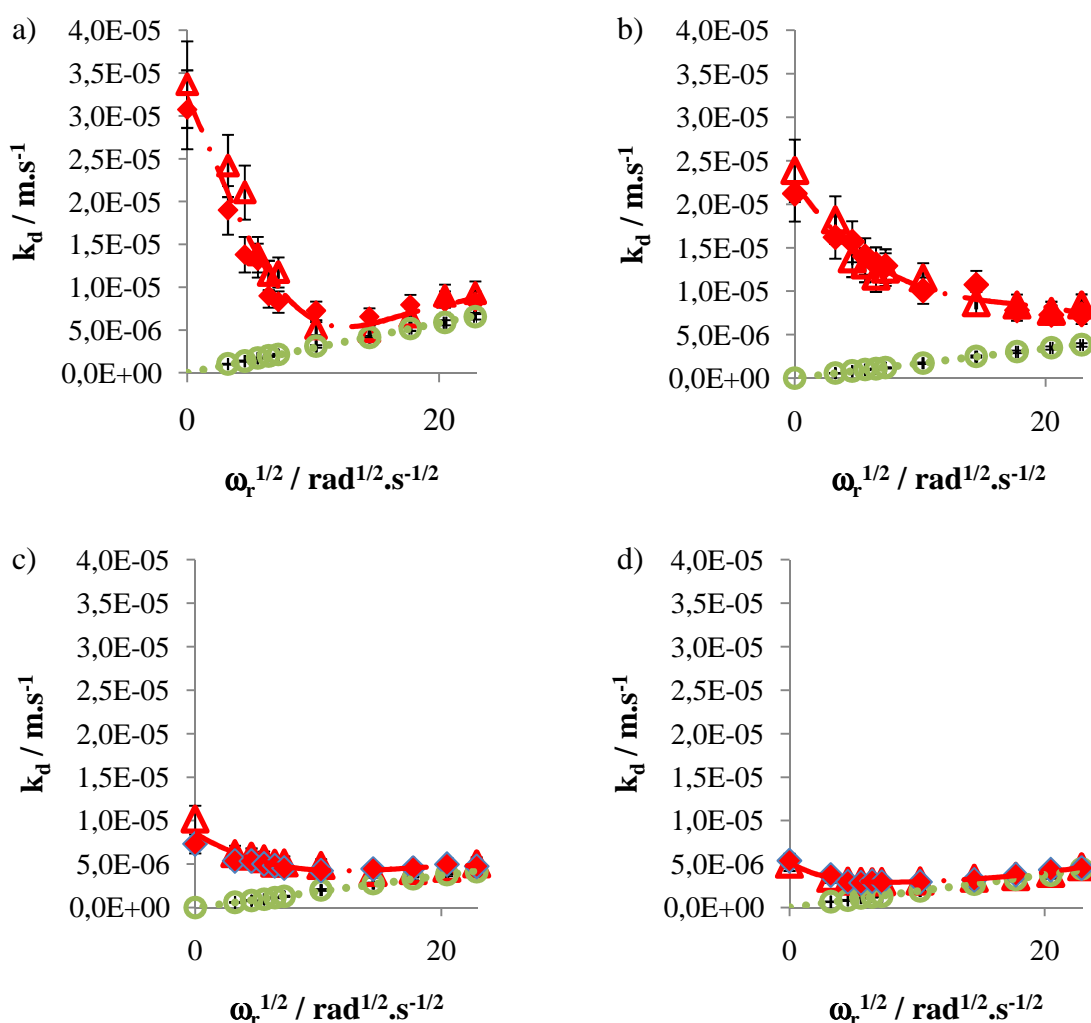


Figure C.1.12 : Évolution du coefficient de transfert de matière en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode : (\odot) en conditions silencieuses puis sous ultrasons ($I_t = 0,9\text{ W.cm}^{-2}$) pour une fréquence de (\triangle) 20 kHz et de (\diamond) 40 kHz. (a) [Bmim] [Tf₂N], (b) [Omim] [Tf₂N], (c) [N1113] [Tf₂N] et (d) [Bmpyr] [Tf₂N]

L'effet des ultrasons est plus marqué pour le [Bmim] [Tf₂N] et l'[Omim] [Tf₂N]. Comme pour l'eau et l'acétonitrile, les coefficients de transfert de matière obtenus sous ultrasons décroissent progressivement lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente. Un seuil de k_d est également atteint pour tous les liquides ioniques testés mis-à-part l'[Omim] [Tf₂N]. Pour ce liquide ionique particulier, l'allure générale de la courbe obtenue laisse penser que la vitesse de rotation de l'électrode pourrait encore être plus importante pour l'obtention d'un seuil. Cependant, la vitesse de $5\,000\text{ tr.min}^{-1}$ correspond à la limite de notre dispositif.

L'écart entre la valeur de k_d mesurée en présence d'ultrasons (associés à la rotation de l'électrode) par rapport à celui mesuré uniquement en faisant tourner l'électrode à la même vitesse de rotation est de $2,06 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ (soit 9 % du k_d sous ultrasons uniquement) pour le [Bmim] [Tf₂N], de $0,42 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ (soit 5 % du k_d sous ultrasons uniquement) pour le [N1113] [Tf₂N] et $0,14 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ (soit 3 % du k_d sous ultrasons uniquement) pour le [Bmpyr] [Tf₂N].

Comme nous l'avons vu sur la **figure C.1.10**, la diminution de la valeur de k_d et donc de la densité de courant au plateau s'accompagne d'une diminution de la hauteur des perturbations du signal (**figure C.1.12**).

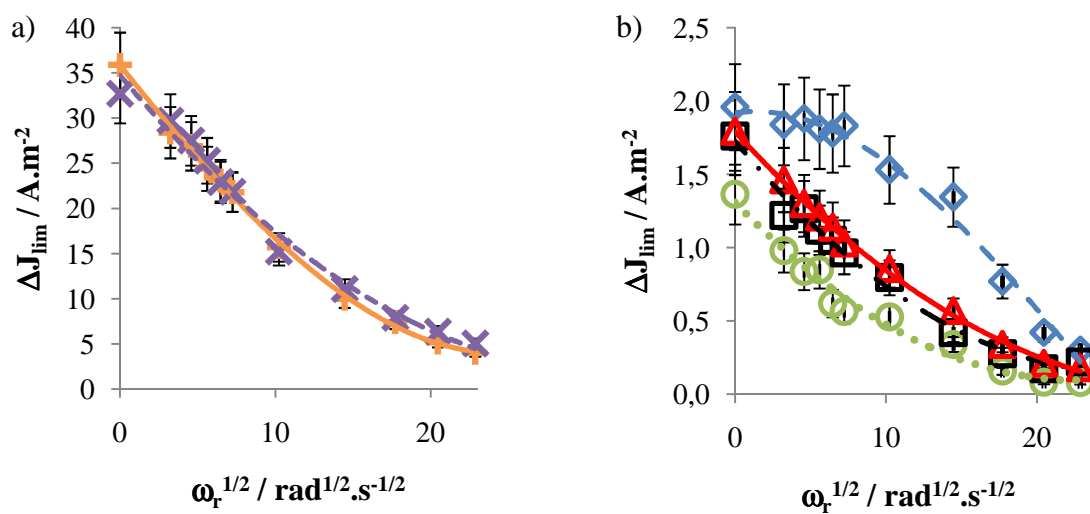


Figure C.1.12 : Évolution de la hauteur des perturbations du signal électrique au plateau en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode pour (a) : (+) de l'eau et (X) de l'acétonitrile puis (b) : (▲) du [Bmim] [Tf₂N] ; (◆) ; du [Omim] [Tf₂N] ; (■) du [N1113] [Tf₂N] ; (○) du [Bmpyr] [Tf₂N]. Valeurs mesurées à 20 kHz pour une intensité transmise de $0,9 \text{ W.cm}^{-2}$ ($T = 20 \text{ °C}$).

Le fait de faire tourner l'électrode engendre donc une diminution de l'activité cavitationnelle à proximité de la surface de l'électrode. Hormis pour l'[Omim] [Tf₂N], ΔJ_{lim} décroît progressivement avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. Dans le cas de l'[Omim] [Tf₂N], cette décroissance de l'activité cavitationnelle semble plus difficile à obtenir. Ce résultat confirme ce qui a été observé pour les J_{lim} puisque ce liquide ionique est le seul pour lequel aucun seuil n'est atteint.

4) Conclusion :

Dans ce paragraphe, nous avons caractérisé le phénomène de transfert de matière par voie électrochimique. Pour cela, les courbes de polarisation anodique du Fc ont été enregistrées en régime pseudo-stationnaire. Des essais ont tout d'abord été réalisés en conditions silencieuses en faisant tourner l'électrode puis sous ultrasons en maintenant l'électrode fixe et finalement en couplant les deux modes d'agitation.

Les essais réalisés montrent que le phénomène de transfert de matière est particulièrement lent dans les liquides ioniques. Cela se traduit expérimentalement par des courants très faibles. Il apparaît clairement que la viscosité élevée de ces milieux, bien que ralentissant considérablement les phénomènes de transport, n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. La structuration du milieu de par la relaxation moléculaire ainsi que l'interaction du soluté avec les ions constitutifs du liquide ionique peuvent également contribuer au ralentissement des phénomènes de transport.

Les résultats montrent que les ultrasons améliorent significativement le transfert de matière. À intensité transmise constante, l'efficacité de l'agitation produite par les ultrasons est fortement liée aux caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte (densité, viscosité, coefficient de transfert de chaleur). Expérimentalement, nous avons distingué deux groupes de fluides :

- Les mélanges synthétiques « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] » ainsi que le [Bmim] [Tf₂N] et l'[Omim] [Tf₂N], pour qui l'agitation ultrasonore est plus efficace qu'une électrode tournant à 5 000 tr.min⁻¹.
- Les mélanges synthétiques « acétonitrile / PEG » et « eau / PEG » ainsi que le [N1113] [Tf₂N] et le [Bmpyr] [Tf₂N] pour qui l'agitation ultrasonore est d'une efficacité comparable à celle induite par une électrode tournant à 5 000 tr.min⁻¹.

Les différences observées sont attribuables aux mécanismes élémentaires à l'origine de l'agitation ultrasonore :

- Le flux convectif global engendré par l'absorption de l'onde par le milieu de propagation.
- L'agitation locale engendrée par l'implosion des bulles de cavitation à proximité de la surface de l'électrode.

II/ Caractérisation du transfert électronique :

1) Principe :

En voltampérométrie, la densité de courant totale mesurée est la somme de deux contributions : l'une anodique et l'autre cathodique :

$$J = J_a + J_c \quad (C.1.5)$$

La densité de courant totale échangée lors d'une réaction électrochimique est donnée par la relation de Butler-Volmer :

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (C.1.6)$$

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (C.1.7)$$

J_0 représente la densité de courant d'échange ($A.m^{-2}$) et α est le coefficient de transfert électronique hétérogène d'oxydation. Ce coefficient de transfert électronique traduit la symétrie de la barrière énergétique pour la réaction électrochimique ^[9]. Trois cas peuvent être distingués :

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

Pour les fortes surtensions anodiques ($\eta \rightarrow +\infty$), la contribution cathodique au courant devient négligeable. La densité de courant totale est alors donnée par la **relation C.1.8** :

$$J = J_0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right] \quad (C.1.8)$$

À l'opposé, pour de fortes surtensions cathodiques ($\eta \rightarrow -\infty$), la contribution anodique au courant devient négligeable. La densité de courant totale est alors donnée par la **relation C.1.9** :

$$J = -J_0 \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] \quad (\text{C.1.9})$$

Les paramètres cinétiques sont déterminés à partir de courbes de Tafel, présentant l'évolution du logarithme népérien de la valeur absolue de la densité de courant totale en fonction de la surtension. Dans cette représentation on obtient une portion de courbe linéaire correspondant aux situations :

- Pour les fortes surtensions anodiques :

$$\ln(|J|) = \ln(|J_0|) + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \quad (\text{C.1.10})$$

- Pour les fortes surtensions cathodiques :

$$\ln(|J|) = \ln(|J_0|) - \frac{\alpha n F}{RT} \eta \quad (\text{C.1.11})$$

2) Mode opératoire :

Les courbes de polarisation précédemment enregistrées en régime pseudo-stationnaire sont post-traitées à l'aide du logiciel Excel. L'évolution du logarithme népérien de la densité de courant est représentée en fonction de la surtension. La courbe obtenue présente une partie linéaire pour les relativement fortes surtensions dont nous déterminons la pente et l'ordonnée à l'origine par régression linéaire. De cette droite de régression, nous déduisons une valeur de α et de J_0 (équation C.1.10).

3) Résultats et interprétations :

Les essais ont été réalisés uniquement dans de l'acétonitrile et les quatre liquides ioniques afin de ne travailler qu'avec le couple Fc^+/Fc .

La **figure C.1.13** présente des courbes de Tafel du ferrocène (3 mM) dans l'[Omim] [Tf₂N] qui laissent apparaître une croissance linéaire de $\ln(J)$ avec η pour des valeurs de surtensions relativement élevées. Pour les très fortes valeurs de surtension, la courbe s'écarte alors de la linéarité. Cette déviation traduit la limitation de la réaction électrochimique par le phénomène de transfert de matière à l'électrode.

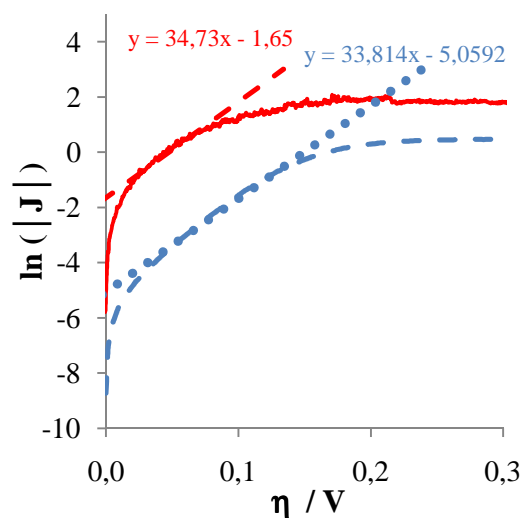


Figure C.1.13 : Représentation de Tafel du ferrocène dans du [Omim] [Tf₂N]. Essais réalisés à 20 °C avec une électrode de platine ($r = 1 \text{ mm}$; $S = 0,0314 \text{ cm}^2$) (— —) en conditions silencieuses avec une électrode tournante (5000 tr.min^{-1}) puis (—) sous ultrasons.

À partir de ces représentations, nous avons déterminé les valeurs de densité de courant d'échange et du coefficient de transfert électronique. Ces valeurs sont regroupées dans le **tableau C.1.5**. En conditions silencieuses, les densités de courant d'échange sont beaucoup plus faibles pour les liquides ioniques que pour l'acétonitrile. Le phénomène de transfert électronique est donc beaucoup plus lent dans les liquides ioniques que dans les solvants conventionnels comme l'acétonitrile. Par ailleurs, les ultrasons améliorent significativement le transfert électronique. Cependant, l'augmentation de J_0 en présence d'ultrasons, généralement attribuée à une activation en continue de la surface de l'électrode, dépend fortement de la nature de l'électrolyte. En effet, l'action des ultrasons sur le [N1113] [Tf₂N] et le [Bmpyr] [Tf₂N] est beaucoup moins prononcée que pour le [Bmim] [Tf₂N] et le [Omim] [Tf₂N]. Là encore, le maximum d'effet est observé pour le [Omim] [Tf₂N] pour lequel la densité de courant d'échange en présence d'ultrasons est multipliée par 30 mais l'utilisation d'une pseudo-électrode de référence nous empêche d'aller plus loin dans les commentaires.

Electrolyte	RDE (5 000 tr.min ⁻¹)		US (20 kHz)		US (40 kHz)	
	J_0 / (A.m ⁻²)	α	J_0 / (A.m ⁻²)	α	J_0 / (A.m ⁻²)	α
[Bmim] [Tf ₂ N]	0,046	0,166	0,329	0,108	0,321	0,099
[Omim] [Tf ₂ N]	0,006	0,172	0,192	0,124	0,228	0,112
[N1113] [Tf ₂ N]	0,030	0,174	0,064	0,131	0,068	0,130
[Bmpyr] [Tf ₂ N]	0,032	0,183	0,070	0,119	0,076	0,103
CH ₃ CN	0,852	0,300	3,720	0,258	4,681	0,247

Tableau C.1.5 : Valeurs expérimentales de densité de courant d'échange et de coefficient de transfert de charge déterminées à 20 °C pour différents électrolytes contenant du Fc (3mM).

Les résultats montrent également que, quelles que soient les conditions expérimentales, le coefficient de transfert de charge mesuré en conditions silencieuses est toujours inférieur à 0,300. Ces valeurs indiquent que la réaction d'oxydation du ferrocène en cation ferricinium est privilégiée. Les valeurs déterminées dans les liquides ioniques (α est compris entre 0,166 et 0,183) sont globalement plus faibles que celles mesurées dans l'acétonitrile ($\alpha = 0,300$). La différence mesurée entre les différents milieux montre que l'oxydation du ferrocène en cation ferricinium est facilitée dans les liquides ioniques, probablement en raison des interactions électrostatiques possibles entre le cation ferricinium et l'anion du liquide ionique. L'application d'ultrasons influence également le coefficient de transfert électronique. Les valeurs de α mesurées en présence d'ultrasons sont toujours plus faibles de 0,050 par rapport à celles mesurées en conditions silencieuses. Il semble donc que l'application d'ultrasons favorise encore plus l'oxydation du ferrocène.

4) Conclusion :

Au cours de ce paragraphe, nous avons caractérisé l'efficacité du transfert électronique pour la réaction d'oxydation du ferrocène. Pour cela, nous avons déterminé successivement la densité de courant d'échange et le coefficient de transfert électronique hétérogène

d'oxydation. Les résultats montrent que le transfert électronique est beaucoup plus lent dans les liquides ioniques que dans l'acétonitrile. Les ultrasons permettent d'augmenter la valeur de la densité de courant d'échange, de façon plus ou moins importante selon la nature du liquide ionique. Deux groupes peuvent être distingués :

- Le [N1113] [Tf₂N] et le [Bmpyr] [Tf₂N] qui ne sont pas significativement affectés par l'application d'ultrasons.
- Le [Bmim] [Tf₂N] et le [Omim] [Tf₂N] pour qui la densité de courant d'échange est respectivement multipliée par 7 et par 35 en présence d'ultrasons.

L'amélioration du transfert électronique peut être attribuée à l'activation en continue de la surface de l'électrode par l'implosion asymétrique de bulles de cavitation. Cependant, les valeurs expérimentales sont à considérer avec précaution puisque nous travaillons ici avec une pseudo-électrode de référence.

Finalement, les résultats obtenus laissent apparaître un coefficient de transfert de charge inférieur à 0,3 pour tous les électrolytes, valeur qui indique que le système tend à rejoindre un état d'équilibre en favorisant l'oxydation du ferrocène, et que les ultrasons accentuent encore cette tendance.

Chapitre 2 :

Stabilité et déshydratation
du [Bmim] [Tf₂N] en
présence d'ultrasons.

Chapitre 2 :

Stabilité et déshydratation du [Bmim] [Tf₂N] en présence d'ultrasons

I/ Étude de la déshydratation sous ultrasons :

Comme nous l'avons vu dans la **partie A**, l'eau constitue une véritable pollution pour les liquides ioniques. La présence d'eau, même à l'état de traces, est à l'origine d'une modification radicale de l'ensemble de leurs propriétés physico-chimiques (diminution de la viscosité, augmentation de la conductivité électrique, réduction de l'étendue de la fenêtre électrochimique...). De ce fait, la quantité d'eau contenue dans un liquide ionique est un paramètre très important à prendre en compte.

En électrochimie en solvant non-aqueux, il est généralement intéressant de travailler avec la plus faible quantité d'eau possible. Il est donc nécessaire de déshydrater systématiquement les échantillons avant chaque nouvelle série d'essais. Classiquement, les échantillons de liquide ionique sont placés sous vide (2-3 mbars) à une température constante comprise entre 70 et 100 °C. Par cette technique, après 48 h de déshydratation, nous arrivons à des niveaux d'eau relativement bas (de quelques dizaines à quelques centaines de ppm). Cependant, les liquides ioniques ont tendance à se réhydrater rapidement au contact de l'humidité ambiante.

Lors des différentes manipulations, nous nous sommes aperçu que les ultrasons permettaient d'éliminer une partie de l'eau contenue dans les liquides ioniques. Dans ce paragraphe, nous étudierons plus en détail ce phénomène de déshydratation par les ultrasons dans le cas du [Bmim] [Tf₂N]. Des essais seront réalisés dans le but de mieux comprendre l'influence des paramètres ultrasonores tels que la puissance et la fréquence de l'onde, mais aussi la quantité d'eau initialement présente dans le liquide ionique.

1) Mode opératoire :

10 mL de liquide ionique ([Bmim] [Tf₂N]) sont placés dans un flacon en présence d'un excès d'eau (environ 500 µL). L'ensemble est agité vigoureusement pendant 30 minutes puis centrifugé pendant 2 minutes. Le surnageant est alors éliminé et la quantité d'eau est déterminée par coulométrie Karl-Fisher conformément à la procédure détaillée dans le **paragraphe B.1.III.1.a**.

Un premier échantillon de liquide ionique (7 mL), préalablement saturé en eau, est introduit dans un ballon à col rodé de 50 mL. Ce dernier, qui est fixé à un dispositif d'évaporation sous vide (3 mbar), est porté à 70 °C au moyen d'un chauffe ballon.

Un deuxième échantillon de [Bmim] [Tf₂N] (7 mL), placé au sein du micro-sonoréacteur, est soumis à un barbotage d'argon (2 L.h⁻¹) pendant 30 minutes. Une atmosphère inerte est maintenue pendant toute la durée de l'expérience par un balayage d'argon en ciel de cuve (2 L.h⁻¹).

Finalement, un troisième échantillon (7 mL), préparé dans les mêmes conditions, est soumis aux ultrasons. Là encore, les essais sont réalisés en maintenant une atmosphère inerte. La puissance de l'onde ultrasonore est fixée avant chaque essai et la surpression appliquée au fluide caloporteur est de 1,5 bars.

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers au moyen d'une micro-seringue (20 µL) conformément à ce qui a été décrit dans la **partie B**. La quantité d'eau contenue dans l'échantillon est dosée par coulométrie Karl-Fisher.

Les essais sont réalisés avec du [Bmim] [Tf₂N] en utilisant successivement les quatre générateurs (20 kHz (Vibracell), 20 kHz (Sinaptec), 40 kHz (Sodeva) et 60 kHz (Sinaptec)) en faisant varier l'intensité transmise, précédemment déterminée par calorimétrie.

2) Résultats et interprétation :

Après saturation selon notre procédure, le [Bmim] [Tf₂N] contient environ 12 000 ppm d'eau (soit environ 0,933 mol.L⁻¹), valeur 10 fois plus élevée que celle déterminée par Tran *et al.* pour le même liquide ionique (environ 1200 ppm) ^[10]. Cette différence provient probablement du mode d'introduction de l'eau dans l'échantillon. Dans notre cas, nous saturons le liquide ionique en le mettant en contact direct avec un excès d'eau alors que Tran

et al. le soumettent pendant 24 h à une atmosphère humide (25 °C et 40 % d'humidité) ^[10]. Notre mode d'introduction, bien que perturbant davantage la structure du liquide ionique, présente cependant l'avantage d'être rapide à mettre en œuvre et d'être représentatif de ce qui se passe au cours de l'étape de lavage des liquides ioniques qui intervient lors de leur purification après synthèse, mais qui pourrait également intervenir lors de leur recyclage ^[11].

La **figure C.2.1** montre que les ultrasons de basses fréquences permettent sous atmosphère inerte de déshydrater le [Bmim] [Tf₂N] dans les mêmes proportions que la déshydratation sous vide, même si la méthode classique reste la plus rapide. Quelle que soit la technique utilisée, il est impossible d'éliminer la totalité de l'eau présente dans l'échantillon sur une durée de d'expérience de 6 h ; il reste toujours entre 70 et 150 ppm d'eau dans le liquide ionique (soit entre 6 et 13 mM d'eau).

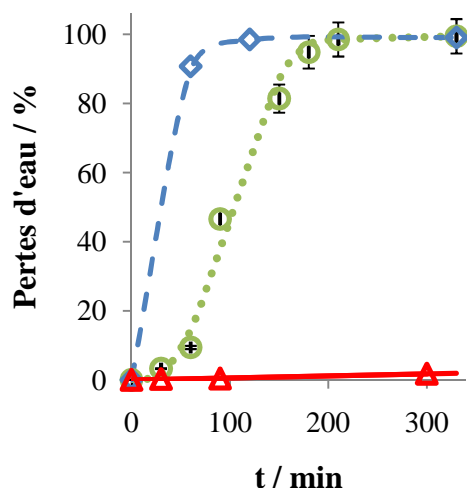


Figure C.2.1 : Évolution de la perte d'eau dans le [Bmim] [Tf₂N] en fonction du temps pour (— —) une déshydratation sous vide ($T = 70\text{ °C}$, $P = 3\text{ mbars}$), (••••) pour une déshydratation ultrasonore ($f = 20\text{ kHz}$ (générateur Vibracell) ; $I_t = 2,18\text{ W.cm}^{-2}$) ainsi que (— —) pour un balayage d'argon en ciel de cuve (2 L.h^{-1}).

L'allure générale de la courbe de déshydratation obtenue sous ultrasons laisse penser que le mécanisme mis en jeu consiste en une succession de plusieurs étapes élémentaires. En effet, le point d'inflexion atteint après 100 minutes de sonolyse indique qu'il y aurait au moins deux constantes de temps différentes. Le phénomène de cavitation acoustique participe sans doute à la déshydratation. En présence d'une onde ultrasonore, l'eau préalablement dissoute dans le liquide ionique se vaporise pour former des bulles de cavitation. Ces dernières croissent

progressivement sous l'effet du champ acoustique par diffusion rectifiée jusqu'à atteindre une taille critique. Elles vont alors, soit poursuivre leur croissance puis imploser sous l'effet du champ acoustique, soit coalescer puis remonter à la surface du liquide par gravité ou sous l'effet du champ acoustique. Pour étudier plus précisément ce phénomène, nous avons fait varier différents paramètres, tels que la puissance et la fréquence de l'onde ultrasonore ainsi que la teneur initiale en eau.

➤ **Influence de l'intensité transmise :**

La **figure C.2.2** présente des courbes de déshydratation obtenues à différentes intensités transmises. Les résultats obtenus montrent que l'intensité transmise est un paramètre particulièrement influent. En effet, pour un générateur ultrasonore donné, la quantité d'eau perdue (et donc l'efficacité de la déshydratation) augmente de manière quasi-exponentielle avec l'intensité transmise (**figure C.2.3**).

Ces résultats sont cohérents avec la théorie puisque le phénomène de cavitation est d'autant plus important que la puissance de l'onde ultrasonore augmente. Il se forme donc plus en plus de bulles à mesure que la puissance augmente. L'augmentation du nombre de bulles de cavitation dans le milieu de propagation favorise le phénomène de coalescence et, de ce fait, améliore l'efficacité de la déshydratation.

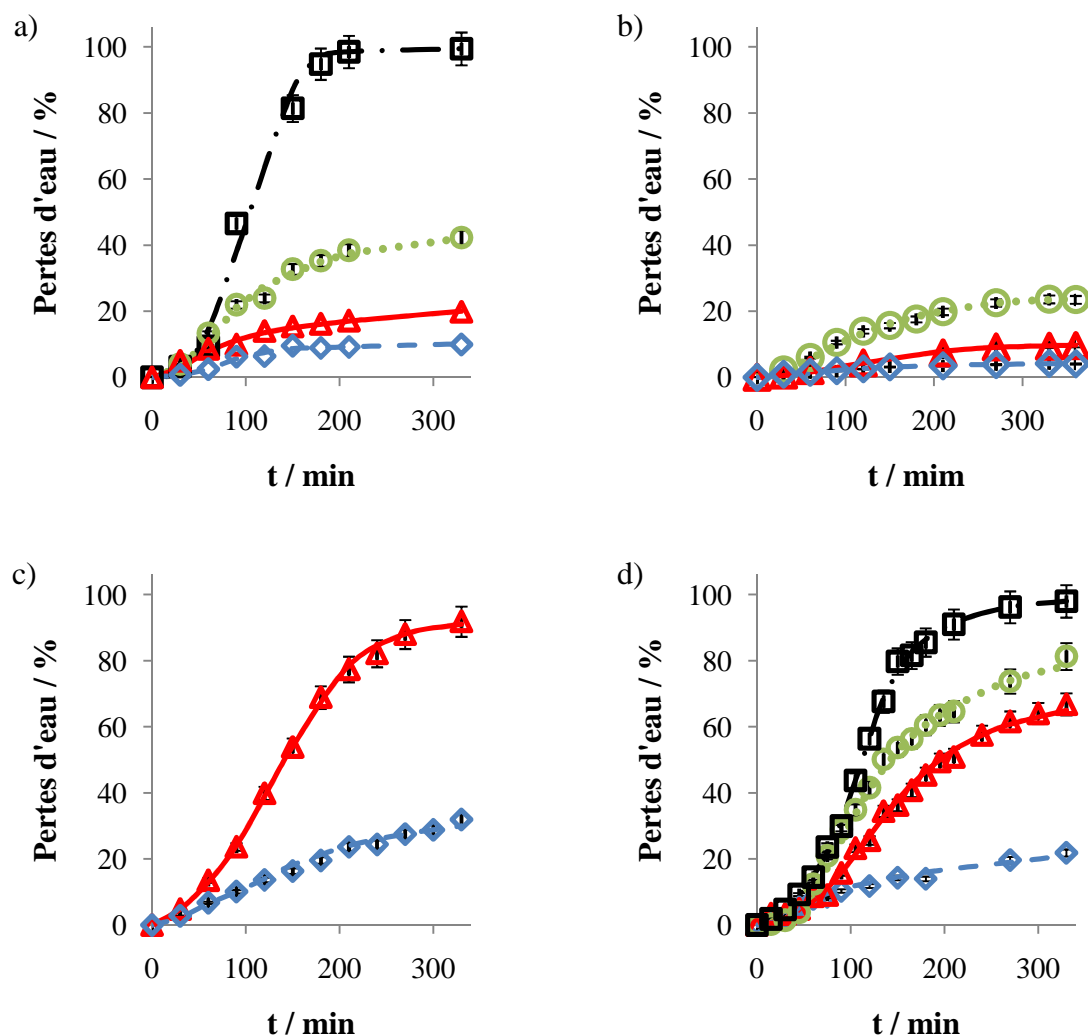


Figure C.2.2 : Évolution de la perte d'eau du [Bmim] [Tf₂N] en fonction du temps d'irradiation ultrasonore pour différentes fréquences (a) 20 kHz – générateur Vibracell : $I_t = 1,70$ (— —) ; 1,79 (—) ; 1,98 (.....) et 2,18 W.cm⁻² (— . —), (b) 20 kHz – générateur Sinaptec : $I_t = 0,52$ (— —) ; 0,70 (—) et 0,90 (.....) W.cm⁻², (c) 40 kHz – générateur Sodeva : $I_t = 0,53$ (— —) ; 0,94 (—) W.cm⁻² et (d) 60 kHz – générateur Sinaptec : $I_t = 0,11$ (— —) ; 0,15 (—) ; 0,19 (.....) et 0,24 (— . —) W.cm⁻².

➤ **Influence de la fréquence :**

La **figure C.2.3** permet de comparer l'évolution de la perte maximale d'eau à l'issue de l'expérience en fonction de l'intensité transmise pour différentes fréquences. Cependant, comme nous l'avons vu lors de l'étape de caractérisation du sonoréacteur, la comparaison des résultats obtenus aux différentes fréquences est très difficile à établir puisque ceux-ci

dépendent fortement de l'appareil utilisé. Les essais réalisés à 20 kHz avec les deux générateurs Vibracell et Sinaptec, illustrent bien cela puisqu'ils ont des comportements totalement différents. Toutefois, la **figure C.2.3** nous permet de dégager une tendance générale de variation. La déshydratation « complète » du [Bmim] [Tf₂N] nécessite des puissances moins importantes à 60 kHz (générateur Sinaptec) qu'à 20 kHz (générateur Vibracell) : la déshydratation ultrasonore devient donc de plus en plus efficace lorsque la fréquence de l'onde augmente.

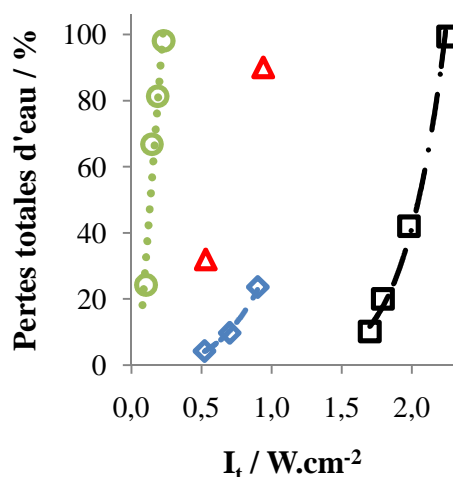


Figure C.2.3 : Comparaison de l'évolution de la perte maximale d'eau du [Bmim] [Tf₂N] en présence d'ultrasons en fonction de l'intensité transmise au fluide pour différentes fréquences : (□) 20 kHz – générateur Vibracell, (◇) 20 kHz – générateur Sinaptec, (△) 40 kHz – générateur Sodeva, (○) 60 kHz – générateur Sinaptec.

Ce résultat est aussi en accord avec les prévisions théoriques qui prévoient que le seuil de diffusion rectifié est d'autant plus faible que la fréquence est élevée (**paragraphe A.2.II.2.b**). Les hautes fréquences favorisent la croissance des bulles par diffusion rectifiée et, de ce fait, le phénomène de coalescence.

➤ **Influence de la teneur initiale en eau :**

Finalement, une campagne de mesures a été réalisée à 40 kHz en faisant varier la teneur initiale en eau entre 2 000 et 12 000 ppm. Pour toutes les concentrations étudiées, la courbe de déshydratation présente la même allure (**figure C.2.4**).

La vitesse initiale de déshydratation semble être également liée à la quantité d'eau initialement introduite dans le liquide ionique. Elle est d'autant plus grande que la teneur initiale en eau est importante.

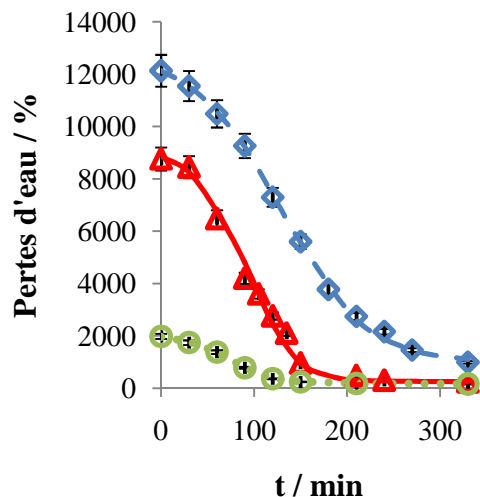


Figure C.2.4 : Évolution de la perte d'eau du [Bmim] [Tf₂N] en fonction du temps d'irradiation ultrasonore à 40 kHz – générateur Sodeva ($I_t = 0,94$) pour une teneur initiale en eau de (— —) 12 000 ppm, (—) 8 900 ppm et de (••••) 2 000 ppm.

Le comportement était également prévisible puisque le phénomène de cavitation est d'autant plus facile à obtenir que la quantité d'eau dissoute dans le liquide ionique est grande.

3) Conclusion :

Dans ce paragraphe, nous avons constaté que les ultrasons contribuent de manière significative à déshydrater le [Bmim] [Tf₂N]. Bien que la déshydratation par ultrasons reste beaucoup moins rapide que la déshydratation sous vide (3 mbar, 70 °C), la teneur en eau résiduelle atteinte par cette technique (entre 70 et 150 ppm) est, après 6 h de déshydratation, du même ordre de grandeur que celle obtenue par la méthode conventionnelle.

L'efficacité de la déshydratation ultrasonore est liée aux caractéristiques de l'onde (puissance et fréquence). Les résultats montrent que la déshydratation est d'autant plus efficace que la puissance et la fréquence de l'onde et élevée.

Le mécanisme de déshydratation ultrasonore est lié à la cavitation acoustique ainsi qu'au phénomène de coalescence des bulles de cavitation. L'efficacité de la déshydratation est d'autant plus grande que ces deux phénomènes sont favorisés.

Finalement, au cours des différents essais, nous avons constaté un changement de coloration du liquide ionique au cours de la sonication. Cette coloration du [Bmim] [Tf₂N] traduit sa dégradation partielle en présence d'ultrasons. Ce point fera l'objet d'une étude détaillée dans le paragraphe suivant.

II/ Étude de la stabilité du [Bmim] [Tf₂N] aux ultrasons :

L'utilisation de liquides ioniques en sonoélectrochimie nécessite au préalable d'étudier leur stabilité vis-à-vis des ultrasons. Bien que certains auteurs témoignent d'une nette coloration du liquide ionique au cours de la sonication, traduisant la dégradation partielle de ce dernier, à notre connaissance, très peu d'articles traitent en détail de cette problématique^[12-14].

Toutefois, les mêmes observations sont faites lorsque le liquide ionique est soumis à un rayonnement ionisant (rayonnement α , γ ou β)^[15-18], induisant une coloration du liquide ionique. Comme pour la sonolyse, peu d'articles traitent de l'influence de la radiolyse sur les liquides ioniques. La majorité d'entre eux sont basés sur les cations N, N-dialkylimidazolium. Ils rendent généralement compte d'une relativement bonne stabilité des liquides ioniques aux rayons ionisants. Pour faire un point sur cet aspect, nous débuterons par une revue bibliographique portant sur le comportement de liquides ioniques basés sur les cations N, N-dialkylimidazolium face à des ultrasons de puissance ainsi qu'à des rayonnements ionisants.

D'un point de vue expérimental, nous avons choisi de n'étudier dans un premier temps que le [Bmim] [Tf₂N] qui semble être le plus prometteur des liquides ioniques testés en raison notamment de sa relativement faible viscosité. Ce dernier présente également l'avantage de bien réagir aux ultrasons puisque l'agitation ultrasonore y est environ 5 fois plus efficace qu'une électrode tournante à 5 000 tr.min⁻¹. Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées dans le but de mettre en évidence et d'identifier les produits de décomposition (la spectrophotométrie UV-Visible et la spectrométrie de masse à électrospray (ESI-MS)).

1) Revue bibliographique concernant le comportement des liquides ioniques basés sur les cations N, N-dialkylimidazolium face à des ultrasons de puissance et à un rayonnement ionisant :

a) Cas des ultrasons :

Sur les études qui rapportent une possible dégradation du liquide ionique en présence d'ultrasons (notamment révélée par un changement de coloration), très peu d'entre elles ont été menées dans le but d'identifier et de quantifier les produits de décomposition formés ^[14].

Oxley *et al.* ont étudié l'influence des ultrasons sur plusieurs liquides ioniques de la famille des N, N-dialkylimidazolium dont le [Bmim] Cl, le [Bmim] [BF₄] et [Bmim] [PF₆] ^[14]. Plusieurs techniques analytiques (telles que la spectroscopie infrarouge, la spectrophotométrie UV-Visible, la GC-MS, la RMN_¹H, RMN_¹³C et RMN_¹⁹F) ont été utilisées dans le but de mettre en évidence et d'identifier les produits de dégradation formés au cours de la sonication des liquides ioniques. Des essais réalisés à 20 kHz montrent qu'après 3 h de sonication, 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. Ces composés proviennent de la décomposition du cation N, N-dialkylimidazolium ainsi que de ses produits de décomposition primaires, qui sont probablement plus volatils ^[14].

Compte tenu de leur très faible tension de vapeur, les liquides ioniques ne peuvent théoriquement pas être volatilisés au sein de la bulle de cavitation. La dégradation sous ultrasons des liquides ioniques peut s'expliquer soit par la dégradation du liquide à proximité de la bulle, soit par l'injection de microgouttelettes de liquide ionique au sein 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 ^[14, 19].

Selon Oxley *et al.*, les produits de décomposition primaires issus de la sonolyse de liquides ioniques basés sur le cation N, N-dialkylimidazolium sont principalement des N-alkylimidazoles ^[14]. Ohtani *et al.* ont quant à eux étudié la stabilité thermique à 550 °C de plusieurs liquides ioniques basés sur le cation N, N-dialkylimidazolium ([Emim] Cl, [Hmim]

Cl, [Bmim] [PF₆] et [Bmim] [TfO]) par thermogravimétrie et par chromatographie en phase gazeuse, afin d'analyser les gaz formés au cours de la pyrolyse des liquides ioniques [20]. D'après ces auteurs, les composés majoritairement formés sont des N-alkylimidazoles [20, 21]. La concordance des résultats de ces deux études laisse penser que la décomposition des liquides ioniques au cours de leur sonication est principalement due aux hautes températures atteintes lors de l'implosion des bulles de cavitation. Dans le cas des liquides ioniques, la température estimée de la coquille de la bulle (couche de liquide située directement à proximité de la bulle de cavitation) et des microgouttelettes de liquide injectées au sein de la bulle est de l'ordre de 1900 K [13]. Cette température est bien plus élevée que la température de décomposition des liquides ioniques.

b) Cas d'une irradiation γ :

Allen *et al.* ont vérifié la stabilité du [Bmim] [NO₃], [Emim] Cl et du [Hmim] Cl en présence d'une irradiation γ par RMN_1H et par RMN_13C [18]. Les échantillons sont soumis à une dose d'irradiation de 400 kGy, ce qui correspond à la dose généralement utilisée pour vérifier la stabilité de composés vis-à-vis de la radiolyse [18]. Les spectres RMN_1H et par RMN_13C obtenus après irradiation diffèrent très peu des spectres initiaux. Selon l'auteur, pour ces conditions d'irradiation, les produits de dégradation non-volatils formés au cours de la radiolyse sont présents à l'état de trace (ils représentent moins de 1 % (en mole) de la quantité totale) [18]. Berthon *et al.* ont mené des essais dans le but d'identifier les produits de dégradation du [Bmim] [Tf₂N] (**figure C.2.5**) et du [Bmim] [PF₆] par spectrométrie de masse à électrospray (ESI-MS) [17]. Les résultats obtenus révèlent la formation d'une multitude de produits de dégradation dont certains ne sont toujours pas identifiés. Là encore, les produits de dégradation non-volatils, représentent moins de 1 % (en mole), même pour une dose d'irradiation de 1200 kGy. Selon Berthon *et al.*, la radiolyse γ du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium conduit principalement à la perte du groupement butyl par rupture homolytique de la liaison C-N ainsi qu'à une rupture de la liaison C-H du carbone en C(2) du cycle (**figure C.2.5**) [17]. Qi *et al.* ont étudié la stabilité de [Bmim] [BF₄] soumis à une irradiation γ par spectroscopie Raman pour une dose maximale de 100 kGy [22]. Les résultats obtenus confirment le mécanisme de radiolyse avancé par Berthon *et al.* pour le cation [17].

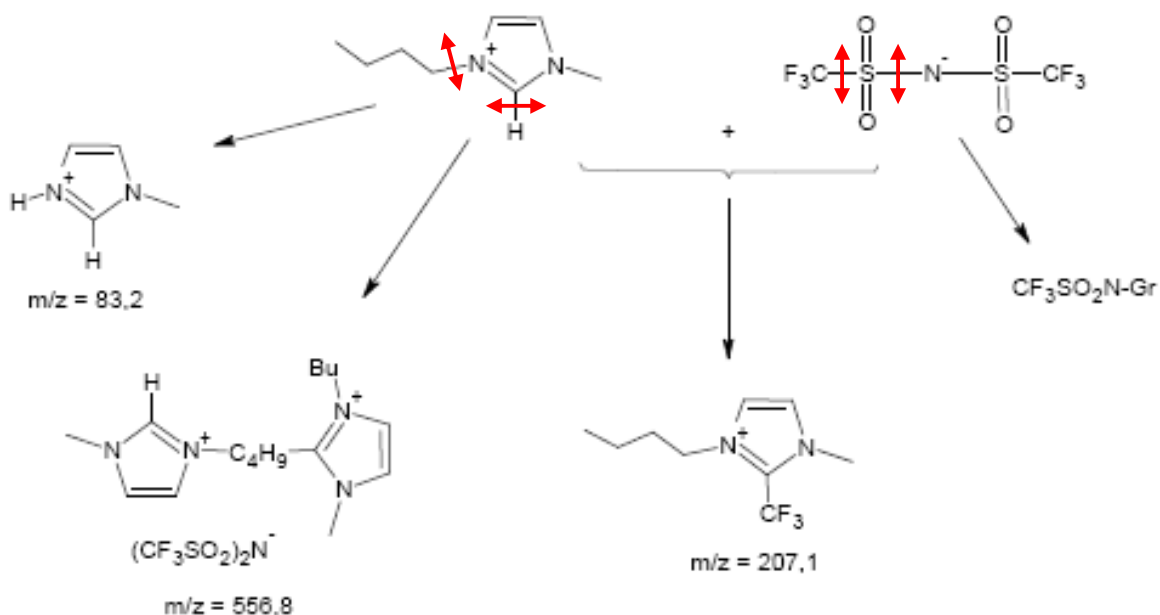


Figure C.2.5 : Schéma de dégradation du [Bmim] [Tf₂N] proposé par Berthon *et al.* ^[17].

Les différents articles issus de la littérature semblent démontrer la relativement bonne stabilité des liquides ioniques à une irradiation γ . Pourtant, de nombreux articles rapportent un noircissement des liquides ioniques au cours de la radiolyse ^[17, 18, 22]. Des essais menés par spectroscopie UV-visible révèlent la présence d'un pic d'absorbance à environ 290 nm dont l'intensité augmente avec la dose d'irradiation absorbée. À notre connaissance, aucune étude n'a permis d'identifier précisément l'espèce qui est à l'origine de la coloration du liquide ionique ^[11]. Cependant, de nombreux auteurs attribuent ce noircissement du liquide ionique à la formation de carbènes lors de la radiolyse du cation du liquide ionique ^[11, 17, 18].

Berthon *et al.* ont également observé l'influence d'une irradiation γ sur certaines des propriétés physico-chimiques caractéristiques des liquides ioniques, comme par exemple la densité, la tension de surface et l'indice de réfraction ^[17]. Les résultats montrent que ces propriétés ne sont pas significativement modifiées au cours des essais, même après une irradiation γ d'environ 500 kGy ^[17]. En revanche, une augmentation de la viscosité (de 45,1 à 63,4 cP pour [Bmim] [Tf₂N] et de 235 à 354 cP pour [Bmim] [PF₆]) ainsi qu'une diminution de la conductivité électrique de ces liquides ioniques constitués du cation imidazolium ont été observées ^[17].

c) Cas d'un rayonnement α :

Allen *et al.* ont analysé, par spectrométrie de masse, les gaz recueillis suite à la radiolyse α du [Bmim] [NO₃], de l'[Emim] Cl et du [Hmim] Cl (pour une dose de radiation de 400 kGy, obtenue à l'aide d'un faisceau d'ions He²⁺ de 15,2 MeV). Les échantillons ne présentent *a priori* pas de fragment organique issu de la radiolyse du liquide ionique initial ^[18]. Seule une légère augmentation de la quantité d'hydrogène formée avec le flux de dose est observée dans le cas du [Hmim] Cl. Bossé *et al.* ont démontré par spectrométrie de masse électrospray (ESI-MS) que la radiolyse α du [Bmim] [Tf₂N] conduit à la formation des mêmes produits de dégradation qu'en présence d'une irradiation γ ^[15]. Ces résultats montrent que le mécanisme de dégradation du [Bmim] [Tf₂N] est similaire quelle que soit la nature de l'irradiation avec toutefois, des réactions radicalaires privilégiées. Les différents essais révèlent également que la teneur en eau dissoute dans l'échantillon n'affecte pas significativement le mécanisme réactionnel ^[15].

d) Cas d'une irradiation β :

Allen *et al.* ont également étudié la stabilité du [Bmim] [NO₃], [Emim] Cl et du [Hmim] Cl en présence d'une irradiation β par RMN_1H et par RMN_13C ^[18]. Là encore, les résultats montrent que, même après avoir été soumis à une dose d'irradiation de 400 kGy, moins de 1 % (en mole) de produits de décomposition sont formés.

2) Techniques employées :

a) Caractérisation physico-chimique :

La viscosité dynamique du liquide ionique est déterminée après irradiation ultrasonore en utilisant un capillaire d'Ostwald. Les essais sont menés sur des liquides ioniques supposés secs (c'est à dire pour des liquides ioniques contenant moins de 200 ppm d'eau). La teneur en eau dans le liquide ionique est systématiquement contrôlée par coulométrie Karl-Fisher.

b) Spectrophotométrie UV-Visible :

À la vue du changement de coloration du [Bmim] [Tf₂N] au cours de la sonication, des spectres UV-Visible ont été enregistrés pour différents temps d'irradiation, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible double faisceau Hitachi U2001. Chaque échantillon est dilué

d'un facteur 100 dans un mélange volumique eau/acétonitrile (50/50). La plage spectrale explorée est comprise entre 500 et 200 nm, avec une vitesse d'acquisition de 200 nm.min⁻¹.

c) Spectrométrie de masse à électrospray (ESI-MS) :

Des essais sont menés par spectrométrie de masse électrospray (**annexe 3**) dans le but d'identifier les produits de décomposition ionisés ou ionisables éventuellement formés au cours de la sonication. Dans notre cas, nous utilisons un spectromètre de masse Bruker Esquire LC équipé d'une interface électrospray (ESI). Ce spectromètre de masse est équipé d'un analyseur quadripolaire.

Les spectres de masses sont acquis sur une plage de rapports masse sur charge (m/z) entre 45 et 2200. L'enregistrement des données est effectué par le logiciel Data Analysis Bruker Daltonics esquire LC 4.5. Les mesures ont été réalisées sur le site du CEA Marcoule (DRCP/SCPS/LCPE) par Laurence Berthon. Les différents paramètres créant l'ionisation ont été fixés à 5 L/min pour le débit du gaz nébuliseur (azote), à 5 psi pour la pression et à 250°C pour la température. La tension du spray, le « cap exit offset » et le « trap drive » sont fixés respectivement à 4000, 60 et 50 V pour l'ionisation positive (ESI-MS(+)) et à -4000, -60 et -50 V pour l'ionisation négative (ESI-MS(-)). Conformément au travail d'optimisation réalisé par Émilie Bossé lors de son travail de thèse ^[15], la tension du skimmer 1 et la tension du skimmer 2 sont maintenues constantes à 30 et 10 V, ce qui représente un bon compromis entre la résolution de l'analyse et le risque de fragmentation des composés initiaux.

Chaque échantillon a été dilué d'un facteur 10 000 dans un mélange eau/acétonitrile 50/50 v/v et injecté dans la source avec un débit de 90 µL.h⁻¹. Pour les expériences de fragmentation MSⁿ, l'hélium a été utilisé comme gaz de collision.

3) Mode opératoire :

Nous avons introduit 7 mL de liquide au sein du sonoréacteur. Ce dernier, préalablement conservé dans une étuve sous vide afin de le préserver de toute contamination par l'humidité ambiante (70 °C, 3 mbars), est dégazé par un barbotage d'argon de 30 minutes. Une atmosphère d'argon est maintenue tout au long de l'expérience.

Les essais sont conduits à 40 kHz pour une intensité transmise constante de 0,9 W.cm⁻². La température au sein du volume réactionnel est maintenue à 20 °C au cours des essais par circulation d'un fluide réfrigérant sous pression ($\Delta P = 1,5$ bars) dans la double enveloppe. La

durée de l'expérience est fixée à 48 h. La teneur en eau dissoute dans l'échantillon est dosée avant puis après sonication dans le but de vérifier qu'elle n'excède pas 200 ppm au cours des essais.

4) Résultats et interprétation :

a) Caractérisation physico-chimique :

La viscosité dynamique du [Bmim] [Tf₂N] a été déterminée à 20 °C après 48 h d'irradiation ultrasonore. Les résultats montrent que, à l'issue de la sonication, la viscosité dynamique du [Bmim] [Tf₂N] varie de 55,7 à 48,0 mPa.s. Ce changement de viscosité ne peut être attribué à une absorption d'eau au cours des essais puisque la teneur en eau (contrôlée par coulométrie Karl-Fisher) est maintenue constante (inférieure à 200 ppm). Il semble donc qu'une sonication de longue durée du [Bmim] [Tf₂N] engendre la modification de certaines des propriétés du liquide ionique testé.

b) Spectroscopie UV-Visible :

La **figure C.2.6** présente quelques spectres typiques obtenus après différents temps d'irradiation ultrasonore du [Bmim] [Tf₂N] sec (c'est-à-dire dont la teneur en eau n'excède pas 200 ppm) en présence d'une atmosphère d'argon. Cette figure montre que l'absorbance de la solution, pour une gamme de longueur d'onde comprise entre 240 et 400 nm augmente avec la durée de sonication. Pour les longues durées d'irradiation, les spectres présentent un pic d'absorbance à environ 284 nm, dont l'intensité augmente linéairement avec la durée de la sonication. Le produit responsable de la coloration du liquide ionique est donc formé régulièrement au cours de la sonolyse et semble stable sur la durée de l'expérience.

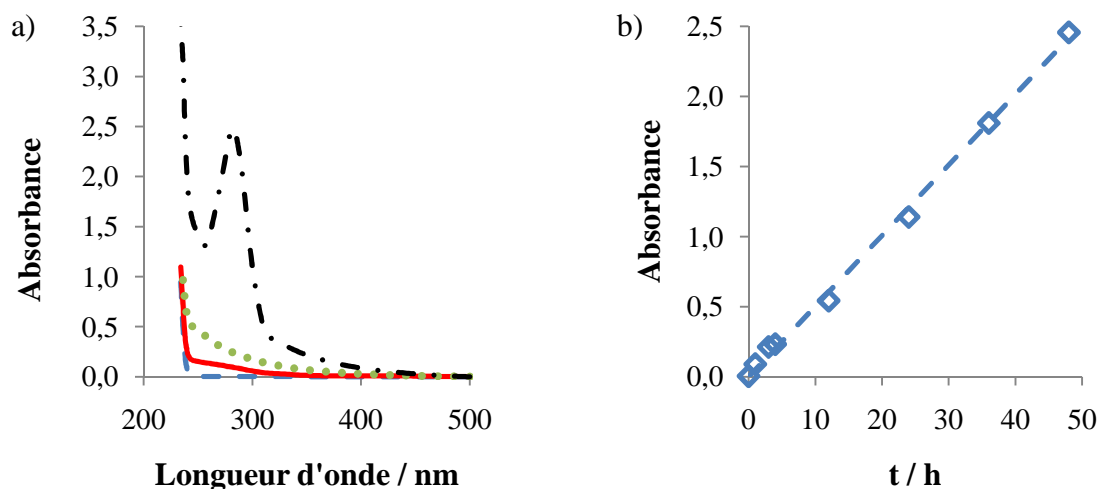


Figure C.2.6 : (a) Spectres UV-Visible du [Bmim] [Tf₂N] sec dilué d'un facteur 100 dans un mélange volumique eau/acétonitrile (50/50) pour différents temps de sonication ($f = 40$ kHz, $\Delta P = 1,5$ bars, $I_t = 0,9$ W.cm⁻²) : (— —) 0 h, (—) 1 h, (.....) 4 h, (— . —) 48 h. (b) Évolution de l'absorbance à 284 nm en fonction du temps de sonication.

c) Spectrométrie de masse électrospray (ESI-MS) :

Après 48 h de sonolyse, les échantillons sont envoyés au CEA Marcoule pour être analysés par spectrométrie ESI-MS en mode positif (ESI-MS(+)) et négatif (ESI-MS(-)). Les spectres obtenus sont représentés sur les **figures C.2.7** et **C.2.8**.

➤ ESI-MS(+)

Concernant le spectre ESI-MS (+) (**figure C.2.7.a**), trois pics sont visibles. Le plus intense, correspondant à un rapport $m/z = 139,1$, est attribué au cation [Bmim]⁺. Un pic moins intense, est observé à $m/z = 557,4$. Ce dernier, déjà présent lors de l'analyse du liquide ionique initial, est attribué à la formation du dimère M [Bmim]⁺ (avec M = [Bmim] [Tf₂N]). Un troisième pic, de très faible intensité (**figure C.II.8.a**), est observé pour $m/z = 83,1$. Ce pic correspond au cation [Mim]⁺. Ce composé, déjà observé sur le spectre de masse du [Bmim] [Tf₂N] initial, peut être engendré soit lors de la nébulisation de l'échantillon, soit lors de la sonolyse du liquide ionique.

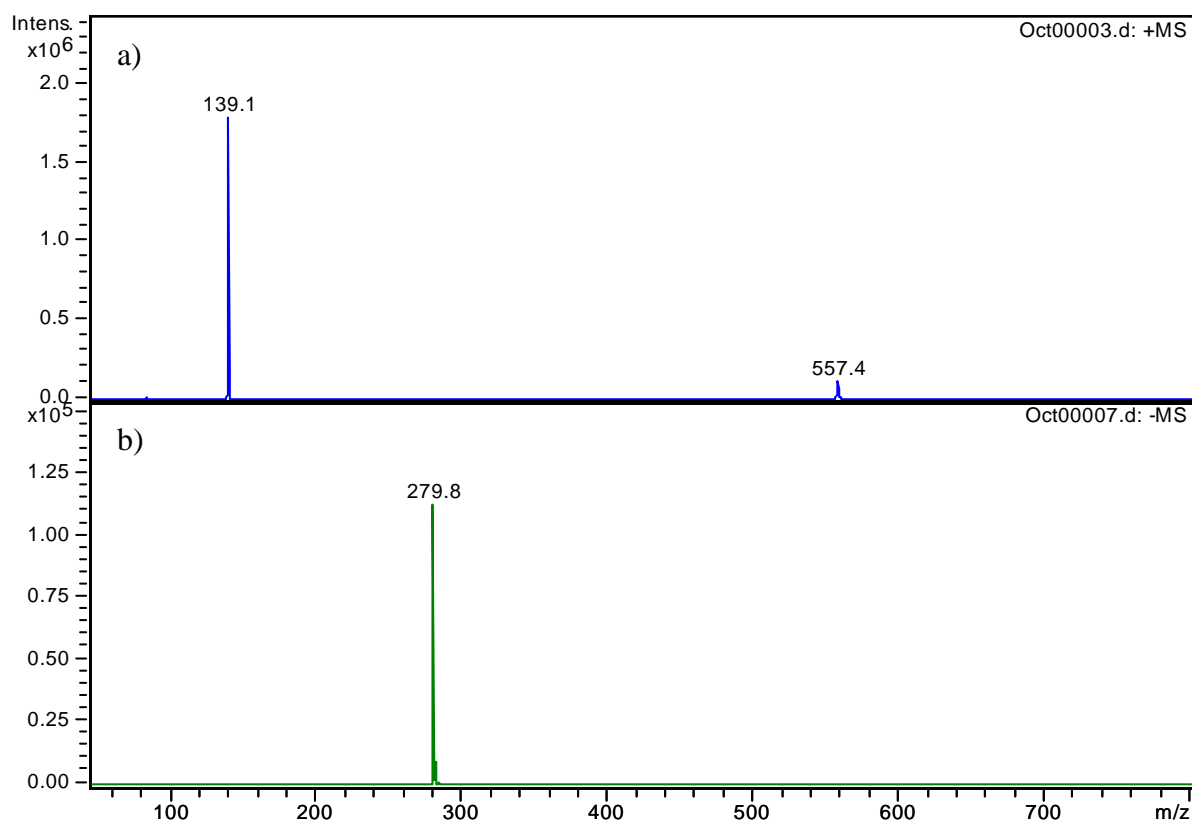


Figure C.2.7 : Spectres de masse du [Bmim] [Tf₂N] sonolysé pendant 48 h à une fréquence de 40 kHz pour une intensité transmise constante de 0,9 W.cm⁻². (a) Spectre ESI-MS (+), (b) Spectre ESI-MS (-).

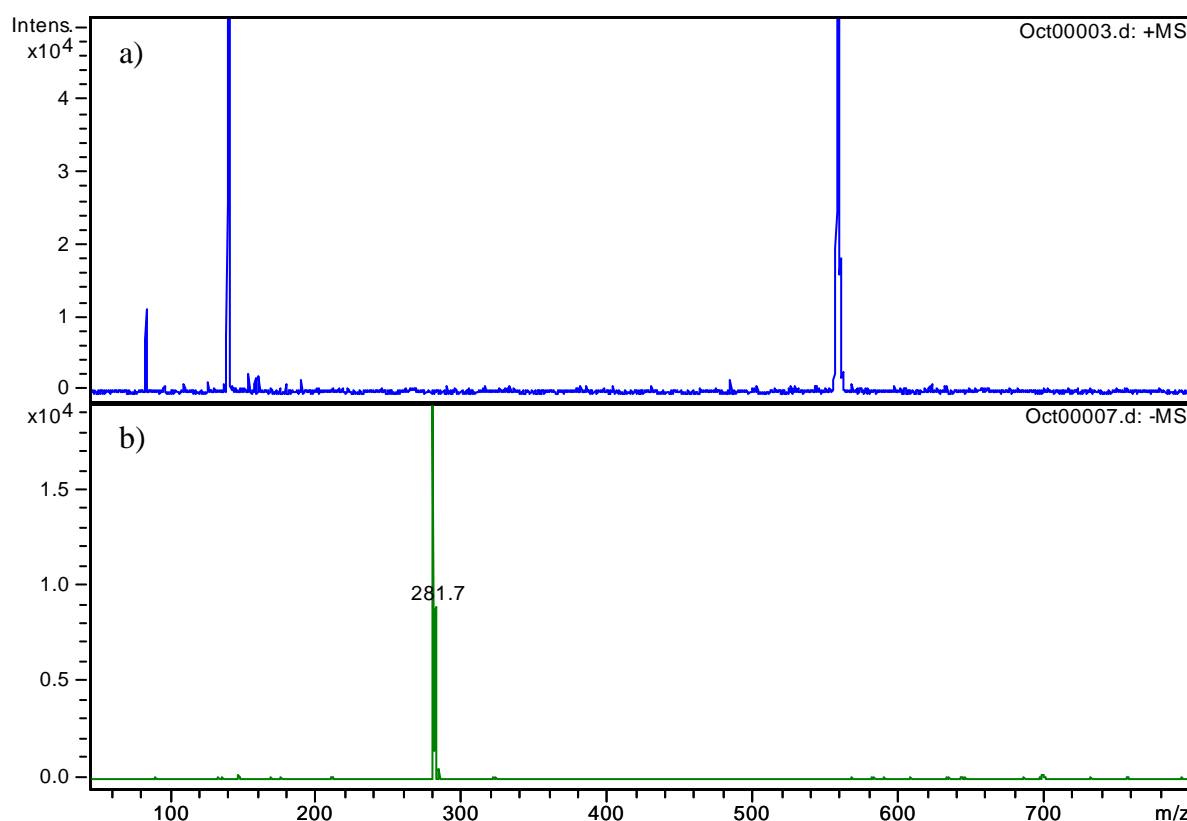


Figure C.2.8 : Zoom autour des faibles intensités de pics pour les spectres de masse du [Bmim] [Tf₂N] sonolysé pendant 48 h à une fréquence de 40 kHz pour une intensité transmise constante de 0,9 W.cm⁻². (a) Spectre ESI-MS (+), (b) Spectre ESI-MS (-).

Afin d'élucider son origine, des spectres de masse sont enregistrés en faisant varier la tension du skimmer 1 entre 20 et 40 V (**figure C.2.9**). Ce dernier est un paramètre d'ajustement permettant de contrôler la fragmentation des produits à analyser.

L'augmentation de la tension du skimmer 1 influence le pic caractéristique du cation [Mim]⁺ dont l'intensité du pic augmente de manière quasi-exponentielle (**figure C.2.10**). Ce résultat indique que la quantité de [Mim]⁺ issu de la sonolyse du liquide ionique est extrêmement faible dans nos conditions d'irradiation. Les spectres de masse enregistrés aux faibles tensions de skimmer (≤ 30 V) révèlent également la présence d'un pic pour $m/z = 125$. L'intensité du pic décroît avec l'augmentation de la tension du skimmer : ce composé est donc formé au cours de la sonolyse. Le rapport $m/z = 125$ correspond probablement au cation [Bim]⁺, issu de la dégradation du cation [Bmim] [Tf₂N] par perte du groupement butyl.

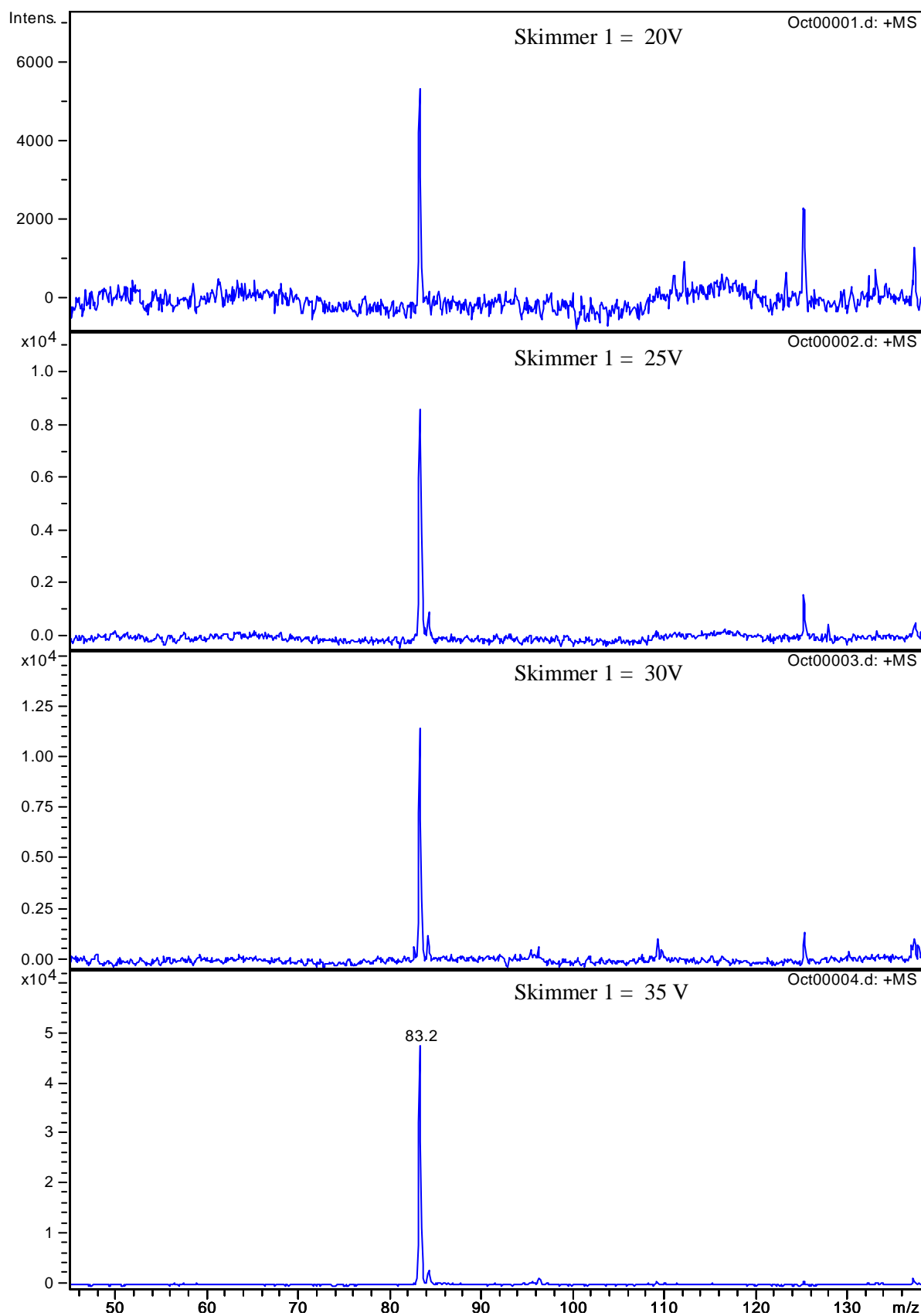


Figure C.2.9 : Étude de l'influence de la tension du skimmer 1 sur le spectre de masse ESI-MS (+) du [Bmim] [Tf₂N] préalablement sonolysé ($f = 40$ kHz, $I_t = 0,9$ W.cm⁻², $t^{US} = 48$ h).

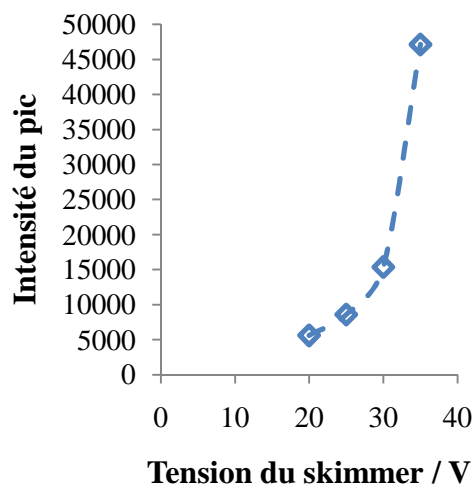


Figure C.2.10 : Évolution de l'intensité du pic caractéristique du cation [Mim]⁺ (m/z = 83,1) en fonction de la tension du skimmer 1.

➤ **ESI-MS(-) :**

Le spectre ESI-MS(-) du liquide ionique sonolysé ($f = 40$ kHz, $\Delta P = 1,5$ bars, $I_t = 0,9$ W.cm⁻², $t = 48$ h) ne montre pas de pics supplémentaires par rapport au liquide ionique non irradié (**figure C.2.7.b** et **figure C.2.8.b**). Le seul pic présent est celui correspondant à l'anion [Tf₂N]⁻ (m/z = 279,8).

5) Conclusion :

Dans ce paragraphe, nous avons caractérisé le comportement du [Bmim] [Tf₂N] en présence d'ultrasons. Des essais de sonolyse longue durée ($t^{US} = 48$ h) ont montré une nette coloration du liquide ionique au cours de l'irradiation ultrasonore. Cette coloration, déjà observée par d'autres auteurs tant en présence d'ultrasons qu'en présence d'un rayonnement ionisant (α , β ou γ), révèle une dégradation partielle du liquide ionique au cours de l'irradiation. Des essais, menés par spectrophotométrie UV-visible ont montré la présence d'un pic d'absorbance vers 284 nm dont l'intensité augmente linéairement avec le temps d'irradiation : le composé à l'origine du changement de coloration du [Bmim] [Tf₂N] résulte donc directement de la sonolyse du liquide ionique.

Ce changement de coloration du liquide ionique au cours de la sonication s'accompagne également d'une légère diminution de sa viscosité. Dans notre cas, après une sonolyse de 48 h ($f = 40 \text{ kHz}$, $I_t = 0,9 \text{ W.cm}^{-2}$), la viscosité dynamique du [Bmim] [Tf₂N] à 20 °C varie de 55,7 à 48,0 mPa.s. Ce changement de viscosité ne peut être attribué à une absorption d'eau au cours des essais puisque la teneur en eau est maintenue constante (inférieure à 200 ppm).

Des analyses ont également été effectuées par spectrométrie de masse électrospray (ESI-MS) dans le but d'identifier des produits de dégradation issus de la sonolyse du [Bmim] [Tf₂N]. Les spectres de masse enregistrés après irradiation diffèrent peu de ceux enregistrés pour du [Bmim] [Tf₂N] pur. Seul deux pics caractéristiques ont pu être extraits du bruit de fond. Ces pics, de très faible intensité, ont été attribués à la perte des groupements alkyles portés par le cation (groupements butyle et méthyle).

La spectrométrie de masse électrospray est l'une des méthodes les plus fréquemment utilisée pour l'étude de la dégradation des liquides ioniques, mais cette technique reste incomplète puisqu'elle ne permet d'observer que des espèces ionisées ou ionisables. Il s'avère donc nécessaire de coupler cette technique à d'autres méthodes telles que la RMN¹H, RMN¹⁹F, RMN¹³C et la spectroscopie Raman pour caractériser complètement le comportement des liquides ioniques face à une irradiation. Pour compléter cette étude, il serait également intéressant d'analyser les gaz issus de la sonolyse du liquide ionique par GC/MS. La principale difficulté de cette étude réside dans le fait que les produits de dégradation sont formés en très faible quantité. Les quantités mises en jeu sont généralement inférieures ou égales aux limites de détection des appareils utilisés.

Chapitre 3 :

Application à la réduction électrochimique des métaux et des actinides

I/ Étude de la réduction électrochimique du cuivre :

1) Élaboration des électrolytes :

Deux types d'électrolytes sont utilisés pour les essais : des électrolytes aqueux, qui constituent un milieu de référence permettant notamment de juger de l'influence des ultrasons, et des électrolytes à base de liquides ioniques.

Les électrolytes aqueux sont préparés par dissolution de sulfate de cuivre (15 mM) en présence de sulfate de sodium (0,3 M) comme électrolyte support. Le diagramme de Pourbaix du cuivre prédit la formation d'oxyde et d'hydroxyde de cuivre pour des pH supérieurs à 3. C'est pourquoi, la solution est acidifiée par de l'acide sulfurique concentré (96 %) afin d'ajuster le pH à 1.

Concernant les liquides ioniques, nous avons choisi de travailler avec du [Bmim] [Tf₂N], considéré comme le liquide ionique de référence. En effet, il présente l'intérêt d'être le moins visqueux des liquides ioniques testés au cours de cette étude, de bien réagir aux ultrasons (le transfert de matière à l'électrode est jusqu'à cinq fois plus efficace qu'en présence d'une électrode tournant à 5 000 tr.min⁻¹) et d'être relativement stable.

En ce qui concerne le choix du sel métallique, ayant rencontré des difficultés pour dissoudre des sels de cuivre dans les liquides ioniques ^[23, 24], nous avons choisi de travailler avec un sel comportant le même anion que le liquide ionique. Dans notre cas, il s'agit de triflimide de cuivre (II) (Cu(Tf₂N)₂). Ce dernier est commercialisé par Solvionic. Les électrolytes sont donc préparés par dissolution de triflite de cuivre (15 mM) dans du [Bmim] [Tf₂N].

2) Mode opératoire :

Nous utilisons ici un système électrochimique à trois électrodes :

- L'électrode de travail est une électrode tournante (Tacussel EDT101T) couplé à un système d'asservissement (Tacussel CTV101T). Cette dernière est munie d'un embout de platine ($r = 1 \text{ mm}$; $S = 0,0314 \text{ cm}^2$).
- L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de cuivre (dont la pureté est de 99,99 %) de 1 mm de diamètre.
- La référence est une pseudo-référence constituée d'un fil de platine de 1 mm de diamètre.

Ces électrodes sont reliées à un potentiostat / galvanostat (Autolab, modèle PGSTAT-30).

Avant chaque mesure, l'électrode de travail subit un polissage minutieux à l'aide d'une suspension de diamant dont la granulométrie décroît jusqu'au $\frac{1}{4}$ de μm . L'électrode est rincée à l'éthanol puis placée dans un bac à ultrasons pendant 1 minute entre chaque taille de grains de manière à éliminer toutes les impuretés. L'électrode est ensuite séchée au sèche-cheveux puis subit un décapage électrochimique pendant 15 minutes. Pour cela, l'électrode est plongée dans une solution d'acide sulfurique (0,1 M). Des voltampérogrammes cycliques sont alors enregistrés en effectuant un balayage de potentiel entre 0,0 et -1,0 V/Pt. Finalement, l'électrode est séchée à l'aide d'un sèche-cheveux.

Nous avons introduit 7 mL d'électrolyte dans le sonoréacteur. Avant chaque mesure, l'électrolyte est dégazé par un barbotage d'argon pendant 30 minutes, puis une atmosphère d'argon est maintenue au cours des essais. La température du milieu réactionnel est maintenue à 20 °C au cours des essais grâce au liquide réfrigérant circulant dans la double enveloppe du sonoréacteur. Le potentiel libre de l'électrode est mesuré pendant 30 minutes avant chaque essai.

Le comportement électrochimique du cuivre est caractérisé par voltampérométrie cyclique. Pour cela, des courbes de polarisation sont enregistrées à différentes vitesses de balayage de potentiel (20, 50, 100, 150 et 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) en effectuant tout d'abord un balayage vers les potentiels cathodiques puis vers les potentiels anodiques.

Des courbes de polarisation cathodiques sont ensuite enregistrées en régime pseudo-stationnaire (2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) dans le but de caractériser l'efficacité du transfert de matière à

l'électrode. Les essais réalisés sous ultrasons ($f = 40 \text{ kHz}$; $I_t = 0,9 \text{ W.cm}^{-2}$) sont alors comparés à ceux réalisés en conditions silencieuses en faisant tourner l'électrode. La valeur moyenne de la densité de courant limite au plateau est de nouveau déterminée par une étude statistique sur une fenêtre de potentiel de 150 mV. De cette valeur, nous pouvons évaluer le nombre de Sherwood.

Des dépôts sont ensuite élaborés par chronoampérométrie. Cette méthode, qui consiste à suivre l'évolution de l'intensité du courant en fonction du temps pour un potentiel donné, permet de contrôler précisément l'épaisseur des dépôts élaborés puisque cette épaisseur est, selon la loi de Faraday, directement proportionnelle à la quantité de charge échangée au cours de la réaction (**équation C.3.1**).

$$m = \frac{QM}{nF} \quad (\text{C.3.1})$$

Nous pouvons ainsi contrôler l'épaisseur du dépôt en jouant sur la durée de l'expérience. Dans notre cas, nous avons choisi de réaliser des dépôts de 5 μm . Le potentiel est choisi pour que le dépôt se forme en régime de diffusion. Les dépôts ainsi élaborés sont caractérisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) puis par diffraction des rayons X (DRX).

3) Résultats et interprétations :

a) Étude cinétique du système $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}$ en milieu aqueux :

La **figure C.3.1** présente le voltampérogramme du CuSO_4 (15 mM) en milieu aqueux (pH = 1). Cette courbe de polarisation a été enregistrée à 200 mV.s^{-1} en partant du potentiel libre de l'électrode (E_0) jusqu'au potentiel cathodique (E_1) puis en balayage retour jusqu'au potentiel anodique (E_2). Le tracé obtenu présente un pic de réduction à $-0,664 \text{ mV/Pt}$ ainsi qu'un pic d'oxydation à un potentiel de $-0,458 \text{ V/Pt}$. Le pic cathodique correspond à la réduction du cation Cu^{2+} en cuivre métallique (Cu^0), *a priori* selon un mécanisme en une étape mettant en jeu deux électrons ^[25], le pic anodique correspond à la réaction d'oxydation du cuivre métallique préalablement réduit à la surface de l'électrode. La comparaison de la quantité totale de charge échangée pour la réaction cathodique et pour la réaction anodique indique que tout le cuivre réduit à la surface de l'électrode lors du balayage cathodique est réoxydé lors du balayage anodique.

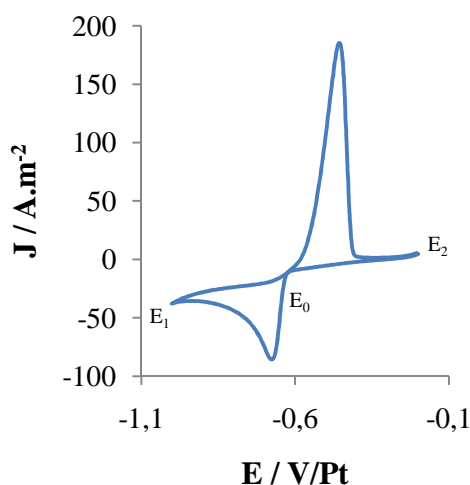


Figure C.3.1 : Voltampérométrie cyclique à $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour du CuSO_4 (15 mM) en milieu aqueux (pH = 1) enregistrées sur une électrode de platine ($r = 1 \text{ mm}$, $S = 0,0314 \text{ cm}^2$).

Nous avons ensuite enregistré des courbes de polarisation stationnaire ($2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), d'abord sur électrode tournante ($5\,000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$) puis sous ultrasons (**figure C.3.2.a**). Sous conditions silencieuses comme sous ultrasons, le courant cathodique augmente avec le potentiel de l'électrode jusqu'à atteindre un plateau pour les fortes surtensions cathodiques. Les résultats montrent que les densités de courant mesurées au plateau de diffusion sont deux fois plus importantes sous ultrasons qu'en présence d'une électrode tournant à $5\,000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Il apparaît une fois de plus que les ultrasons améliorent significativement le phénomène de transfert de matière. Il est cependant important de noter que le plateau de diffusion n'est pas bien défini en présence d'ultrasons puisque le dégagement de dihydrogène intervient pour des potentiels plus faibles qu'en conditions silencieuses.

Les courbes intensité-potential sont également représentées sous la forme de courbes de Tafel afin de mettre en évidence les mécanismes cinétiques aux faibles surtensions cathodiques (**figure C.3.2.b**). Sous conditions silencieuses, la courbe de Tafel laisse apparaître trois épaulements traduisant probablement un mécanisme de réduction assez complexe et finalement assez mal décrit dans la littérature. Dans un premier temps, nous avons attribué ces pics à un mauvais dégazage de l'électrolyte. Cependant, des essais réalisés à près un barbotage d'argon de 3 h aboutissent à des courbes similaires. Ce phénomène ne peut donc pas être attribué à la présence d'oxygène dans l'électrolyte. D'après la littérature,

les deux derniers épaulements observés sont à relier à la notion de potentiels de sous-dépôt (UDP) et de surdépôt (ODP).

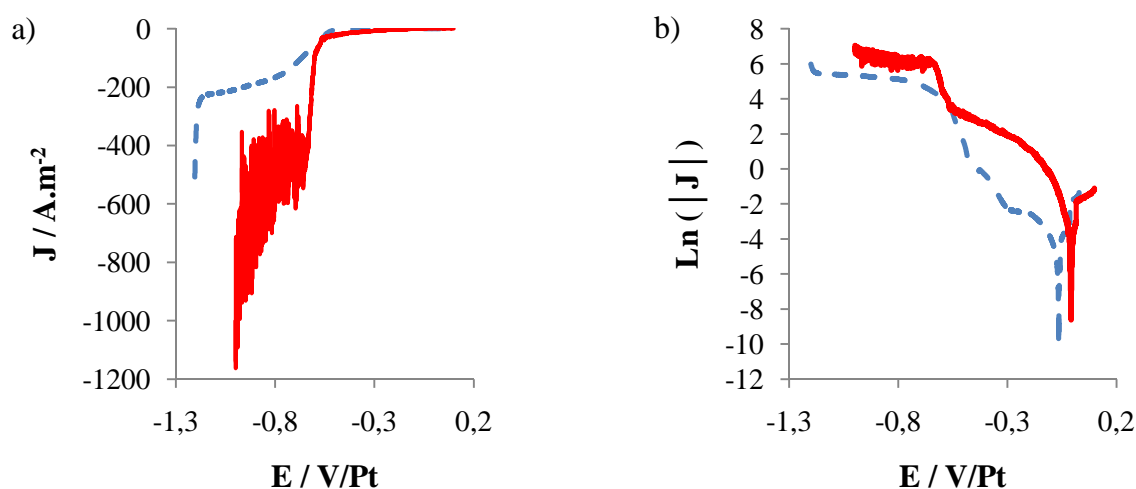
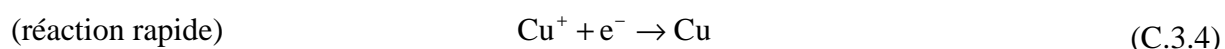
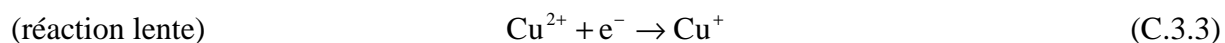


Figure C.3.2 : (a) Courbes de polarisation en mode stationnaire (2 mV.s^{-1}) pour du CuSO_4 (15 mM) en milieu aqueux ($\text{pH} = 1$) enregistrées sur une électrode de platine ($r = 1 \text{ mm}$, $S = 0,0314 \text{ cm}^2$) en conditions silencieuses (— —) puis en présence d’ultrasons (—). (b) Représentation de Tafel des courbes de polarisation en régime stationnaire (2 mV.s^{-1}) pour du CuSO_4 (15 mM) en milieu aqueux ($\text{pH} = 1$) enregistrées sur une électrode de platine ($r = 1 \text{ mm}$, $S = 0,0314 \text{ cm}^2$) en conditions silencieuses (— —) puis en présence d’ultrasons (—).

Alonso *et al.* ont étudié le mécanisme de réduction de Cu^{II} sur du platine polycristallin par voltampérométrie cyclique ^[26] à partir de solutions aqueuses de sulfate de cuivre en milieu acide. Ils observent la présence de deux pics de courant cathodique. Un premier pic de très faible intensité ($0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$) est obtenu pour un potentiel de $+0,4 \text{ V/ESH}$. Ce dernier correspond au mécanisme UDP alors que le second, qui apparaît vers $+0,2 \text{ V/ESH}$ avec une densité de courant plus importante (environ $0,7 \text{ mA.cm}^{-2}$) correspond au mécanisme ODP. Wünsche *et al.* ont montré, grâce à la microbalance à quartz, que les atomes de cuivre, déposés dans des conditions de sous potentiel (UDP) portent une charge localisée qui est appelée "valence d’électrosorption" ^[27]. Il apparaît que chaque atome de cuivre adsorbé sur le platine porte une charge positive proche de 1. Des images STM ont démontré que le cuivre déposé à l’UPD est formé par croissance 2D sur la surface de l’électrode. A l’ODP, la croissance se ferait quant à elle en 3D.

Le mécanisme de réduction de Cu^{II} serait alors ^[28] :



Selon la littérature, le premier épaulement pourrait également provenir de la désorption des ions sulfates à la surface de l'électrode ^[29]. Wilms *et al.* ont étudiés par voltampérométrie cyclique le comportement d'une électrode de platine plongée dans une solution de H_2SO_4 à 0,6 M. Il a été observé un pic de faible intensité pour un potentiel cathodique inférieur à celui correspondant au dégagement de dihydrogène ainsi qu'un pic anodique d'intensité comparable lors du balayage retour. Des essais complémentaires, réalisés à l'aide d'un microscope à effet tunnel mais également par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) ont permis de démontrer que le pic de réduction observé est dû à la désorption d'ions sulfate.

La représentation de Tafel du voltampérogramme enregistré sous ultrasons (**figure C.3.2.b**) indique clairement que le mécanisme de réduction du Cu^{II} est un mécanisme en deux étapes. L'allure générale de la courbe de Tafel laisse penser que la première étape est limitée par le phénomène de transfert électronique (réduction de Cu^{II} en Cu^{I}) alors que la seconde étape est limitée par le transfert de matière (réduction de Cu^{I} en Cu^0). On constate de plus que la courbe obtenue sous ultrasons ne présente plus que deux épaulements et que le potentiel libre de l'électrode augmente de -0,065 V/Pt à -0,006 V/Pt en présence d'ultrasons. Les ultrasons, de par l'action mécanique qu'ils engendrent, décapent la surface de l'électrode en continu et empêche l'adsorption des sulfates, ce qui explique que le potentiel de l'électrode reste toujours proche de 0 V/Pt et qu'il n'y ait plus de pic d'adsorption de cette espèce. De ce point de vue, le mécanisme d'adsorption des sulfates tel que décrit par Wilms permet d'interpréter les résultats obtenus sous ultrasons ^[29].

La **figure C.3.3** présente l'évolution de la densité de courant limite déterminée en conditions silencieuses en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. À partir de cette droite, en utilisant la loi de Levich, nous avons déterminé la valeur du coefficient de diffusion du cuivre dans l'eau. On obtient, $D_{\text{Cu}^{2+}} = 3,9 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$, ce qui est proche des valeurs relevées dans la littérature qui sont toutes comprises entre $3,9 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$ et $12,6 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$ ^[30, 31].

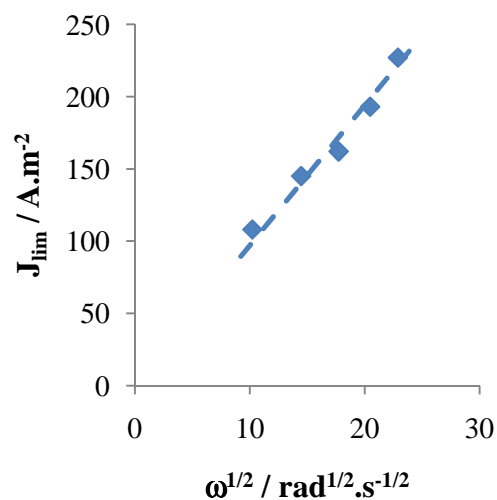


Figure C.1.3 : Évolution de la densité de courant limite au plateau de diffusion pour la réaction de réduction du cation Cu^{2+} en cuivre métallique en milieu aqueux (pH = 1) en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode.

b) Étude cinétique du système $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}$ dans le [Bmim] [Tf₂N] :

La **figure C.3.5** présente le voltampérogramme cyclique ($200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) du $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ (15 mM) en solution dans du [Bmim] [Tf₂N] à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. La courbe de polarisation présente deux pics de réductions d'intensité relativement faible pour des potentiels de $-0,130 \text{ V/Pt}$ (soit $-0,27 \text{ V}/(\text{Fc}^+/\text{Fc})$) (« **réduction I** ») et de $-0,760 \text{ V/Pt}$ (soit $-0,900 \text{ V}/(\text{Fc}^+/\text{Fc})$) (« **réduction II** »). Une courbe de polarisation similaire a été observée par Murase *et al.* pour une solution de $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ dans du [N1116] [Tf₂N] ^[32]. Selon les auteurs, les deux pics de réduction observés (« **réduction I** » et « **réduction II** ») correspondent successivement à la réaction de réduction de Cu^{II} en Cu^{I} puis à la réduction de Cu^{I} en Cu^0 .



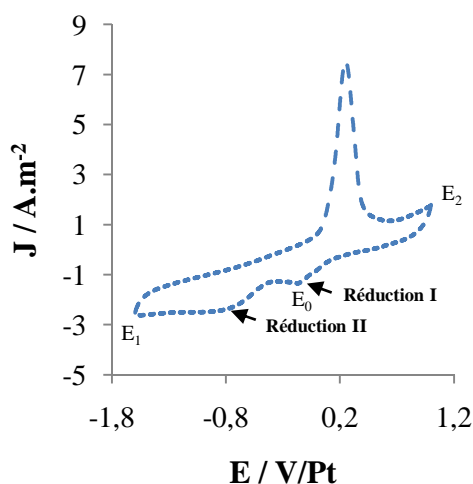


Figure C.3.4 : Voltampérogramme cyclique ($200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) pour du $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ (15 mM) dissous dans du $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Le mécanisme de réduction de Cu^{II} en Cu^0 serait donc un mécanisme en deux étapes mettant chacune en jeu un électron. De plus, il a été constaté qu'en plongeant l'électrode de cuivre dans l'électrolyte à base de $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ et de liquide ionique, il se produit une réaction de commutation qui engendre la consommation de l'électrode ainsi que la formation de Cu^{I} en solution, confirmée par une diminution de la coloration verte de la solution :



Pour vérifier l'existence de cette réaction de commutation dans le $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, nous avons immergé l'électrode de cuivre pendant 90 h dans 10 mL d'électrolyte contenant du $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ (15 mM). Après ce temps, la perte de masse de l'électrode de cuivre atteint 0,0039 g et l'on observe aussi un changement de coloration de la solution. La réaction de commutation entre le Cu^{2+} et le Cu a donc bien lieu dans le $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. En tenant compte de la perte de masse de l'électrode ainsi que de la teneur initiale en cuivre, nous avons déterminé qu'après 90 h d'immersion, l'électrolyte contient maintenant $12,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cu^{I} et $8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cu^{II} .

Nous avons alors procédé à un tracé de courbe de polarisation dans cette solution contenant du Cu^{II} et du Cu^{I} . La courbe intensité-potential obtenue est comparée à celle obtenue avant immersion de la tige de cuivre (**figure C.3.5**).

Le voltampérogramme obtenu après immersion de l'électrode de cuivre présente deux pics de réduction plus intenses que les précédents pour des potentiels de +0,035 V/Pt (soit -0,105 V/(Fc⁺/Fc)) (« réduction I' ») puis de -0,435 V/Pt (soit -0,575 V/(Fc⁺/Fc)) (« réduction II' ») ainsi que deux pics d'oxydation pour des potentiels +0,375 V/Pt (soit +0,235 V/(Fc⁺/Fc)) (« oxydation I' ») et de -0,150 V/Pt (soit -0,290 V/(Fc⁺/Fc)) (« oxydation II' »). Bien que les valeurs de potentiel soient légèrement décalées par rapport à ceux précédemment observées à la **figure C.3.4**, il semble que ces pics de réduction correspondent respectivement à la réduction de Cu^{II} en Cu^I puis de Cu^I en Cu⁰. Le décalage de potentiel pourrait être expliqué par le caractère irréversible de ces réactions.

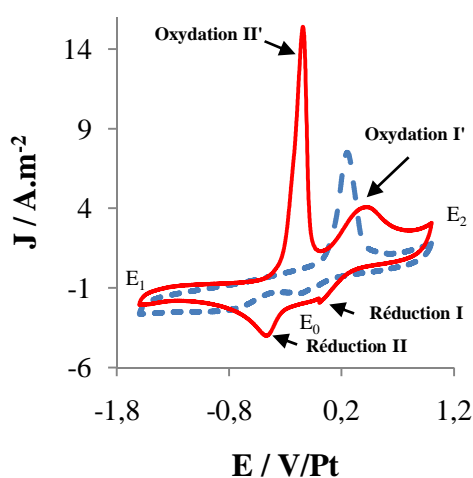


Figure C.3.5 : Voltampérogrammes cyclique pour du Cu(Tf₂N)₂ (15 mM) dissous dans du [Bmim] [Tf₂N] avant (— —) puis après immersion d'un fil de cuivre (90 h) (—). Courbes enregistrées à 20 °C sur une électrode de platine ($r = 1 \text{ mm}$, $S = 0,0314 \text{ cm}^2$) (200 mV.s^{-1}).

À l'opposé, les pics anodiques observés, respectivement « oxydation I' » et « oxydation II' », correspondent successivement à l'oxydation de Cu⁰ en Cu^I puis de Cu^I en Cu^{II}.

Pour la suite de l'étude, seule la solution finale contenant les deux espèces (Cu^I et Cu^{II}) est étudiée. Nous avons enregistré des courbes de polarisation en mode stationnaire sur électrode tournante ($5\,000 \text{ tr.min}^{-1}$) puis sous ultrasons dans le but de mettre en évidence l'influence des ultrasons sur le mécanisme de réduction électrochimique des cations Cu²⁺ et Cu⁺ (**figure C.3.6.a**). En conditions silencieuses comme en présence d'ultrasons, le courant cathodique augmente avec le potentiel de l'électrode jusqu'à atteindre un plateau pour les fortes surtensions cathodiques. Comme pour le milieu aqueux, les voltampérogrammes sont

représentés sous la forme de courbes de Tafel dans le but de mieux observer ce qui se passe pour les faibles surtensions cathodiques (**figure C.3.6.b**). La courbe ainsi obtenue montre que le mécanisme de réduction du Cu^{II} dans le $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ est effectivement un mécanisme en deux étapes (présence de deux épaulements). En conditions silencieuses, le processus de réduction de Cu^{II} en Cu^{I} (1^{er} épaulement) est limité par le transfert de charge alors que le processus de réduction de Cu^{I} en Cu^0 est limité par la diffusion. Sous ultrasons, deux plateaux sont clairement visibles montrant que **l'étape I** devient également contrôlée par la diffusion. Il apparaît que le nombre de Sherwood mesuré pour la réaction de réduction de Cu^{I} en Cu^0 en présence d'ultrasons n'est que de 4 200 alors que pour la même intensité transmise, il atteint 7 000 pour le ferrocène. La différence observée ici ne peut plus être expliquée par l'interaction spécifique de l'onde acoustique avec le fluide. Il semble probable que les interactions de type électrostatique du Cu^{I} avec l'anion du liquide ionique justifie la différence observée avec le ferrocène.

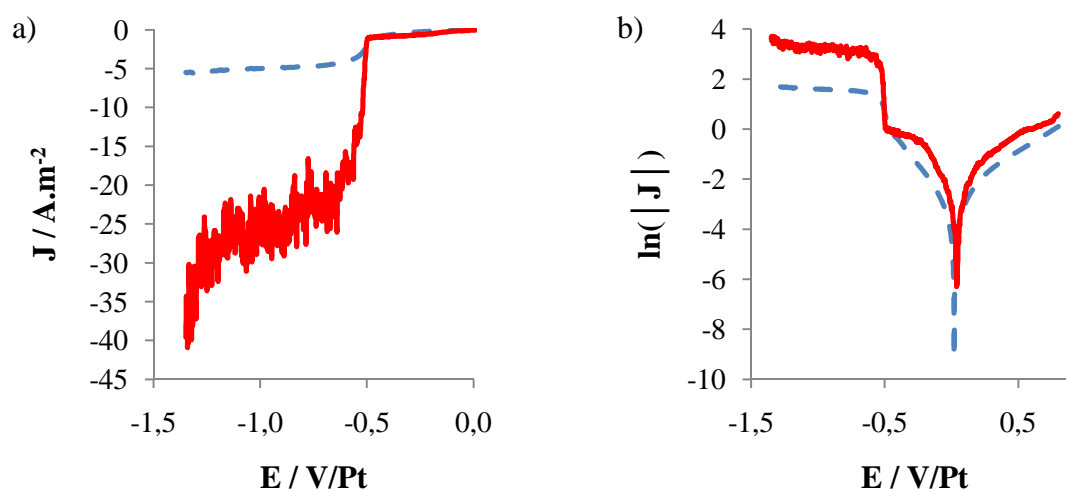


Figure C.3.6 : (a) Courbes de polarisation (2 mV.s^{-1}) du cuivre dans du $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ en conditions silencieuses avec une électrode tournante ($4\,000 \text{ tr.min}^{-1}$) (— —) puis sous ultrasons (—). (b) Représentation de Tafel des courbes de polarisation en régime stationnaire (2 mV.s^{-1}) du cuivre dans du $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ en conditions silencieuses avec une électrode tournante ($5\,000 \text{ tr.min}^{-1}$) (— —) puis sous ultrasons (—).

La **figure C.3.7** présente l'évolution de la densité de courant mesurée en conditions silencieuses en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. Comme attendu pour une réaction électrochimique contrôlée par la diffusion, J_{lim} augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode.

De cette droite (**figure C.3.7**), nous pouvons déterminer une valeur du coefficient de diffusion du cation Cu^+ dans le $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. La valeur obtenue ($D = 1,45 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est légèrement plus faible que celle mesurée dans le même liquide ionique pour le ferrocène ($D = 2,25 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Cet écart est attribuable aux interactions entre le soluté et le solvant, notamment les interactions électrostatiques s'établissant entre le Cu^+ et les ions constitutifs du liquide ionique.

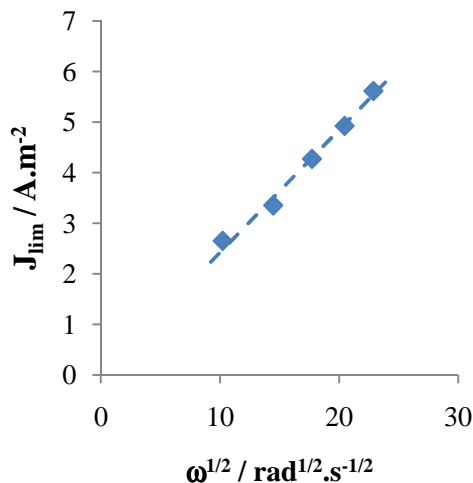


Figure C.3.7 : Évolution de la densité de courant limite cathodique pour la réaction de réduction de Cu^{II} dans du $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode.

Sous ultrasons, les densités de courant limite sont près de 5 fois plus importantes qu'en conditions silencieuses. Ce résultat montre une fois de plus l'intérêt de l'utilisation d'ultrasons pour l'amélioration du transfert de matière à l'électrode.

Nous avons ensuite souhaité mettre en évidence l'influence de l'application d'ultrasons sur le transfert électronique dans le cas de la réduction de Cu^{II} en Cu^{I} . Pour cela, des courbes de Tafel ont été représentées (**C.3.8.a et C.3.8.b**). Comme pour le ferrocène, les courbes présentent des parties linéaires pour les surtensions relativement élevées. De ces parties linéaires, nous déterminons successivement la densité de courant d'échange et le coefficient de transfert électronique (**paragraphe C.1.II.1**). Les valeurs sont regroupées dans le **tableau C.3.1**.

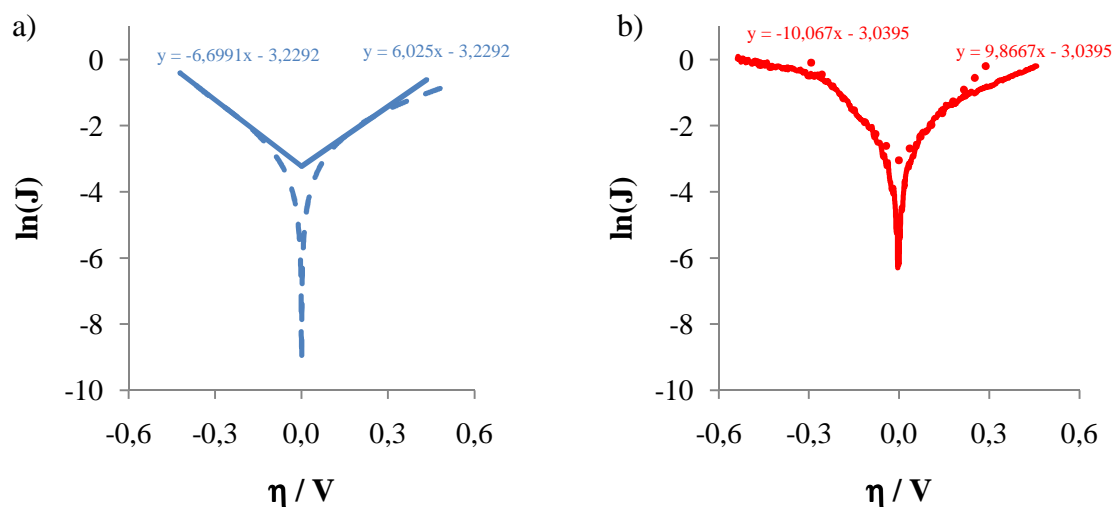


Figure C.3.8 : Représentation de Tafel des courbes de polarisation obtenues avec une électrode de Pt tournante (a) et sous ultrasons (b) dans une solution contenant du Cu^{II} et du Cu^{I} .

Mode d'agitation	$J_0 / (\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	α
RDE (5 000 tr.min ⁻¹)	0,039	0,831
US (40 kHz)	0,047	0,759

Tableau C.3.3 : Valeurs expérimentales de densité de courant d'échange et de coefficient de transfert de charge déterminées à 20 °C.

En conditions silencieuses, la densité de courant d'échange est de l'ordre de $0,039 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, ce qui montre une fois de plus que le phénomène de transfert électronique est lent dans les liquides ioniques. En présence d'ultrasons, J_0 atteint $0,047 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ce qui témoigne d'une légère augmentation de la cinétique de transfert de charge.

Concernant le coefficient de transfert électronique, ce dernier est de l'ordre de 0,831 en conditions silencieuses. Cette valeur élevée indique que le système tend à favoriser la réaction de réduction du Cu^{II} en Cu^{I} . Ce résultat est en accord avec les observations faites précédemment puisqu'il a été mis en évidence une réaction de commutation entre l'électrode de cuivre et les ions Cu^{2+} en solution pour former des ions Cu^+ . En présence d'ultrasons, ce coefficient chute à 0,759. Cette valeur indique que les ultrasons ne favorisent pas la réaction de réduction du Cu^{II} en Cu^{I} .

c) **Élaboration et caractérisation des dépôts :**

Des dépôts de cuivre sont réalisés par chronoampérométrie en appliquant un potentiel constant de $-0,750$ V/Pt quel que soit le milieu. Ce potentiel a été choisi de manière à ce que la cinétique de dépôt soit sous contrôle diffusionnel. Les revêtements sont réalisés sur des pastilles de platines de 6 mm de diamètre. L'épaisseur des dépôts est fixée à $5 \mu\text{m}$ par un suivi de la quantité de charge échangée.

➤ **Cas des dépôts en milieu aqueux :**

Les images MEB des dépôts réalisés en conditions silencieuses sur une électrode de platine tournant à $1\,000 \text{ tr.m}^{-1}$ (**figure C.3.9**) montrent une structure dense, fine et homogène constituée de cristallites plus ou moins sphériques dont la taille moyenne est proche de $1,5 \mu\text{m}$.

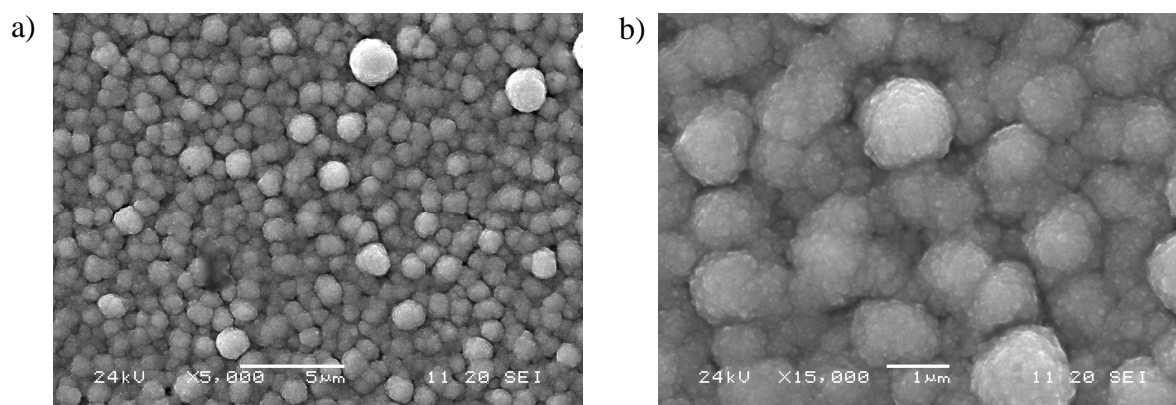


Figure C.3.9 : Image MEB de dépôts de cuivre obtenus par chronoampérométrie ($E = -0,750$ V/Pt) en conditions silencieuses pour une solution aqueuse ($\text{pH} = 1$) de CuSO_4 (15 mM) pour différents grossissements (a) X 5 000 et (b) X 15 000.

Les dépôts obtenus en présence d'ultrasons (**figure C.3.10**) montrent une morphologie différente, plus hétérogène. On distingue des amas de cristaux ou des gros cristaux « en boutons de rose » dont le diamètre moyen peut atteindre $10 \mu\text{m}$.

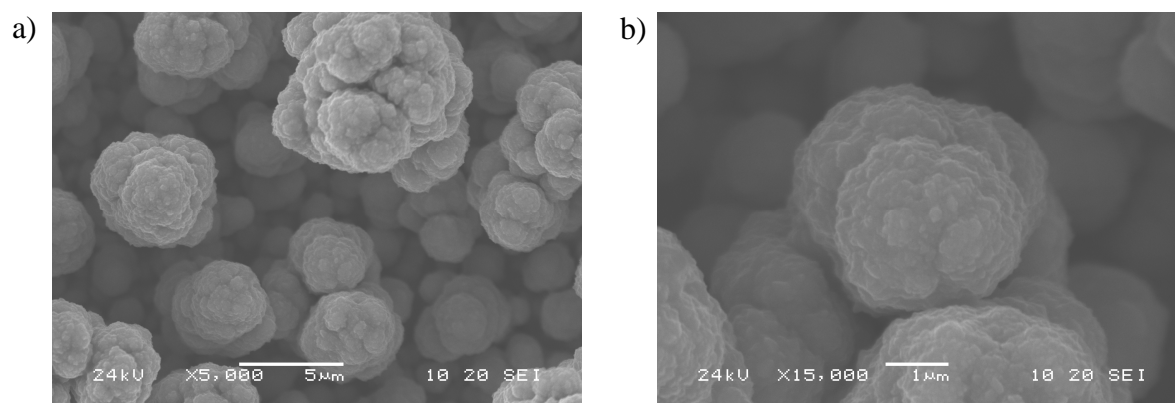


Figure C.3.10 : Image MEB de dépôts de cuivre obtenus par chronoampérométrie ($E = -0,750$ V/Pt) sous ultrasons pour une solution aqueuse ($\text{pH} = 1$) de CuSO_4 (15 mM) pour différents grossissements (a) X 5 000 et (b) X 15 000.

Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des dépôts ainsi obtenus sont représentés à la **figure C.3.11**. Quel que soit le mode d'agitation, les spectres de diffraction des rayons X présentent des pics caractéristiques du cuivre cristallisé dans le système cubique à faces centrées, c'est-à-dire pour des angles 2θ de $43,3^\circ$; $50,4^\circ$; $74,1^\circ$; $89,9^\circ$ et $95,1^\circ$ (correspondant respectivement aux plans $[1, 1, 1]$; $[2, 0, 0]$; $[2, 2, 0]$; $[3, 1, 1]$ et $[2, 2, 2]$). Le pic correspondant au plan $[1, 1, 1]$ étant le plus intense, nous avons calculé l'intensité relative des différents pics par rapport à ce dernier (**tableau C.3.4**).

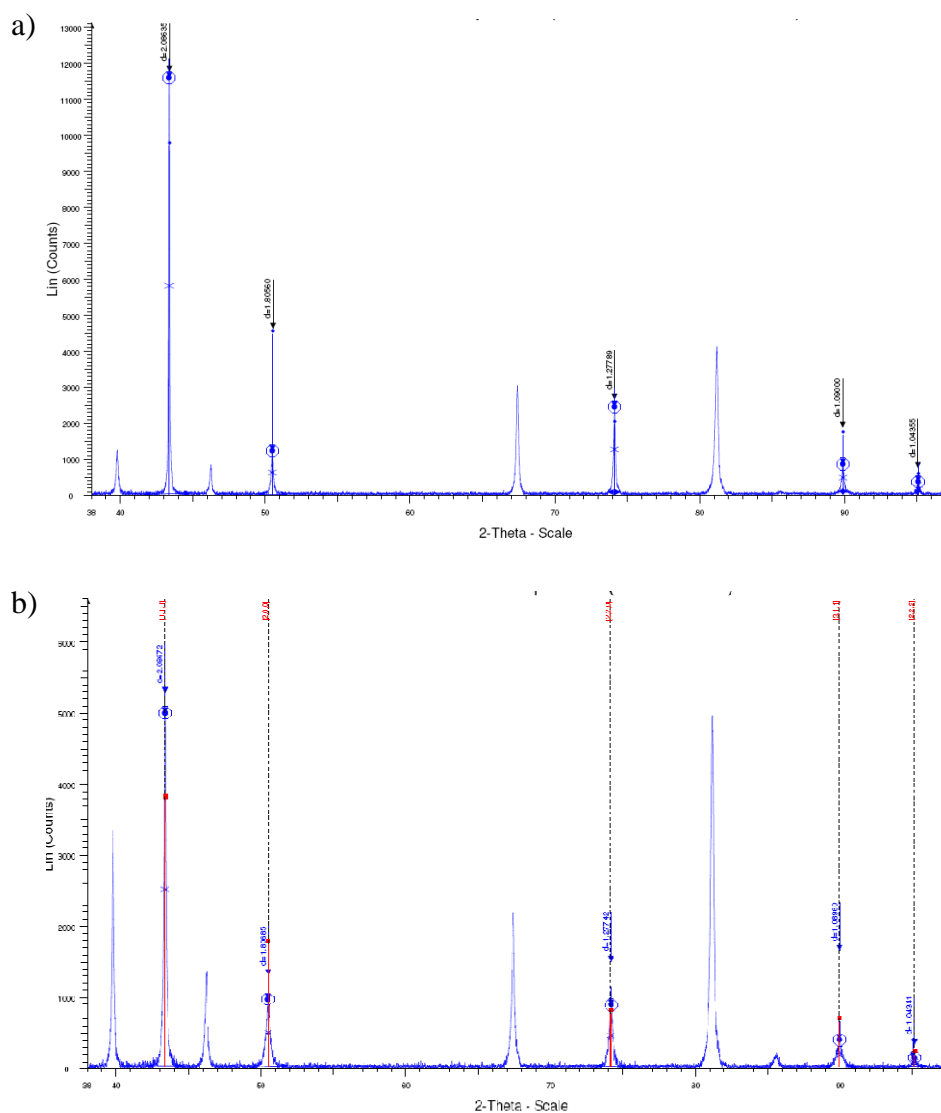


Figure C.3.11 : Spectres de diffraction des rayons X pour des dépôts de cuivre obtenus par chronoampérométrie (a) en conditions silencieuses et (b) sous ultrasons à partir d'une solution aqueuse (pH = 1) de CuSO_4 (15 mM) en appliquant une différence de potentiel de -0,750 V/Pt.

Sous conditions silencieuses comme en présence d'ultrasons, la direction de croissance [1, 1, 1] est largement privilégiée devant toutes les autres. L'application d'ultrasons ne semble pas modifier significativement les résultats obtenus. Seule une légère augmentation de l'intensité relative à la raie [2, 0, 0] est notée.

Plan	Intensité relative / (%)	
	RDE (1 000 tr.min ⁻¹)	US (40 kHz, 0,9 W.cm ⁻²)
[1, 1, 1]	100,00	100,00
[2, 0, 0]	10,40	19,18
[2, 2, 0]	20,98	17,58
[3, 1, 1]	7,24	7,69
[2, 2, 2]	3,02	2,78

Tableau C.3.4 : Intensités relatives des différents pics caractéristiques pour des dépôts de cuivre obtenus par chronoampérométrie en conditions silencieuses puis sous ultrasons à partir d'une solution aqueuse (pH = 1) de CuSO₄ (15 mM) en appliquant une différence de potentiel de -0,750 V/Pt.

➤ **Cas des dépôts obtenus dans le [Bmim] [Tf₂N] :**

La **figure C.3.12** présente des images MEB des dépôts obtenus avec une électrode tournant à 1 000 tr.min⁻¹ dans le [Bmim] [Tf₂N]. Les dépôts ainsi obtenus sont d'aspect brun. Ils présentent une structure cristalline fine et compacte avec des cristaux de forme hexagonale dont la largeur moyenne est évaluée à quelques microns et dont l'épaisseur ne semble pas excéder 0,25 µm. Il semble donc que la croissance des cristaux se fasse selon une direction préférentielle.

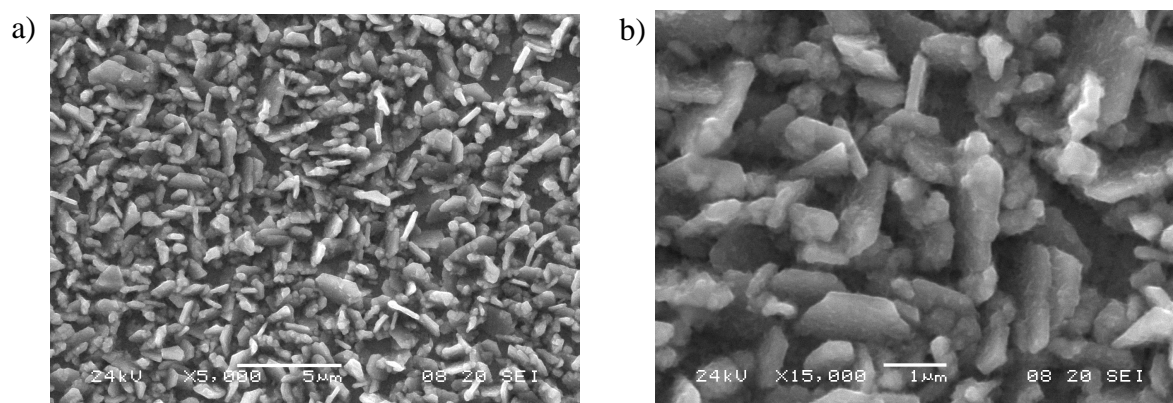


Figure C.3.12 : Image MEB de dépôts de cuivre obtenus par chronoampérométrie (E = -0,750 V/Pt) en conditions silencieuses pour du Cu(Tf₂N)₂ (15 mM) dans du [Bmim] [Tf₂N] pour différents grossissements (a) X 5 000 et (b) X 15 000.

La **figure C.3.13** présente des images MEB des dépôts obtenus sous ultrasons dans du [Bmim] [Tf₂N]. Les dépôts ainsi obtenus, de couleur noire intense, présentent une morphologie totalement différente de ceux obtenus en conditions silencieuses, comme le laissait prévoir la différence de teinte.

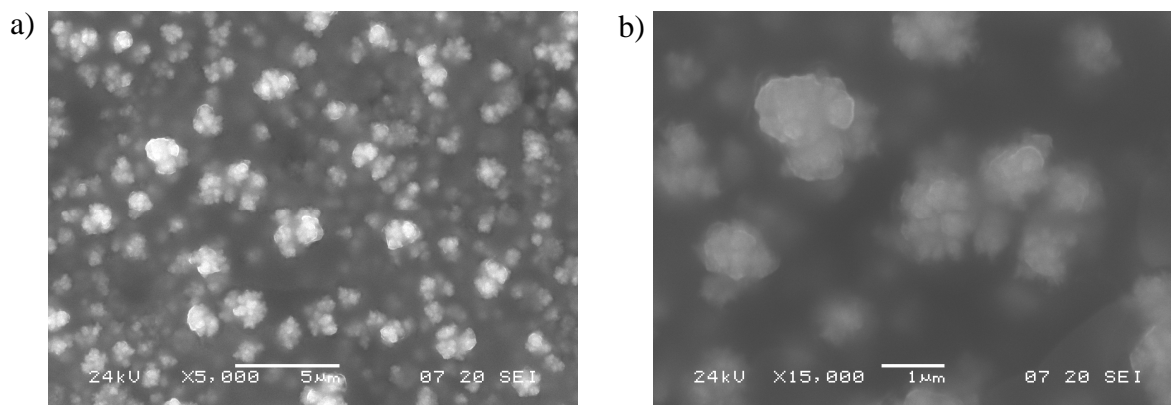


Figure C.3.13 : Image MEB de dépôts de cuivre obtenus par chronoampérométrie ($E = -0,750$ V/Pt) sous ultrasons pour du $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ (15 mM) dans du [Bmim] [Tf₂N] pour différents grossissements (a) X 5 000 et (b) X 15 000.

Le revêtement apparaît beaucoup plus dense et l'on observe des amas de petits cristaux en surface. Les cristaux obtenus sous ultrasons en milieu liquide ionique sont plus petits que ceux observés pour des dépôts réalisés dans les mêmes conditions en solution aqueuse.

Les spectres de diffraction X correspondant aux différents dépôts sont représentés sur la **figure C.3.14**. Comme en milieu aqueux, il apparaît que, quel que soit le mode d'agitation, le spectre présente les pics caractéristiques du cuivre cristallisé dans le système cubique à faces centrées. Une fois de plus, le pic correspondant au plan [1, 1, 1] étant le plus intense, nous avons alors calculé l'intensité relative des différents pics par rapport à ce dernier (**tableau C.3.5**).

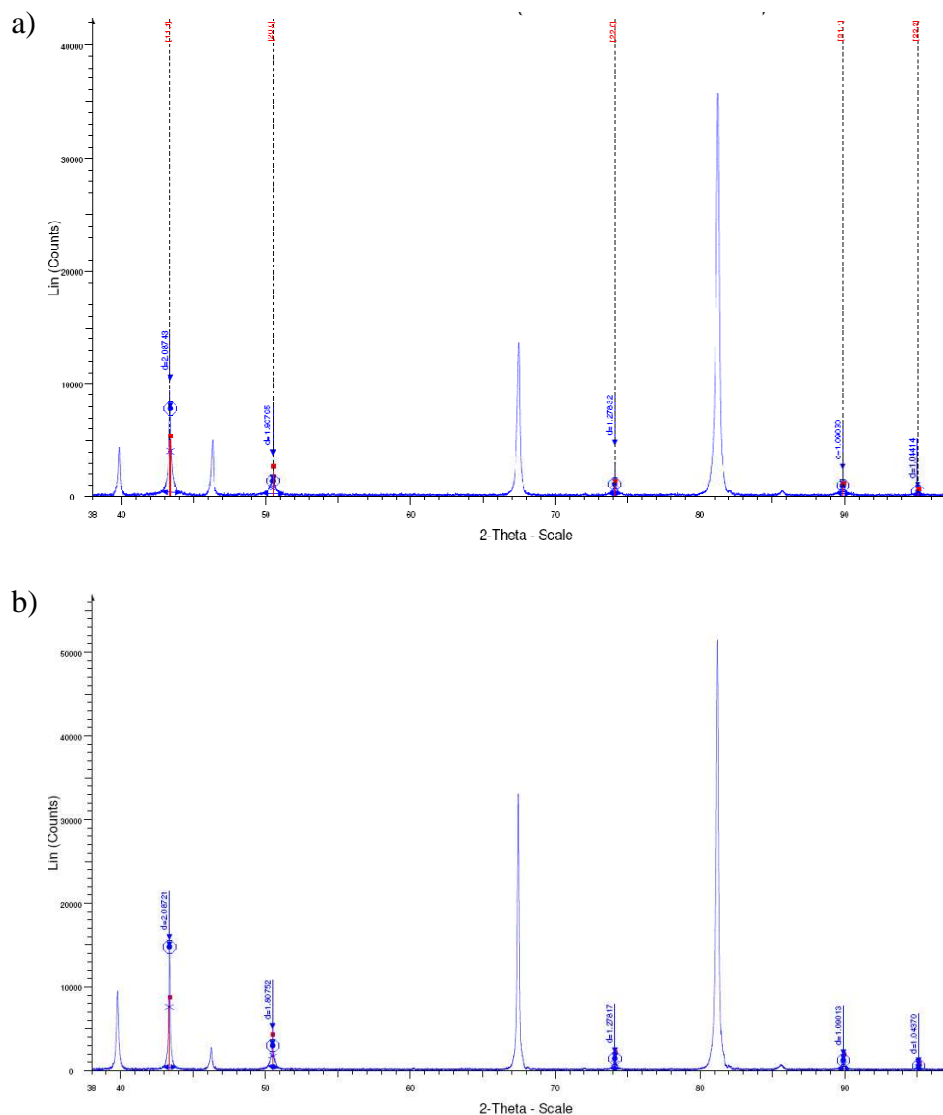


Figure C.3.14 : Spectres de diffraction des rayons X pour des dépôts de cuivre obtenus par chronoampérométrie ($E = -0,750 \text{ V/Pt}$) pour $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ (15 mM) dans du [Bmim] [Tf₂N] (a) en conditions silencieuses (b) sous ultrasons.

Le dépôt obtenu en milieu liquide ionique est un peu moins texturé que son équivalent en milieu aqueux puisque mis à part l'orientation [1, 1, 1], les proportions relatives des autres orientations sont comprises entre 11 et 17 %. Sous ultrasons, la direction [1, 1, 1] reste toujours la direction de croissance privilégiée, et une très légère augmentation de la raie [2, 0, 0] est notée. Dans le [Bmim] [Tf₂N], les ultrasons ne semblent pas significativement affecter la texture du dépôt contrairement à ce qui a été observé en milieu aqueux.

Plan	Intensité relative / (%)	
	RDE (1 000 tr.min ⁻¹)	US (40 kHz, 0,9 W.cm ⁻²)
[1, 1, 1]	100,00	100,00
[2, 0, 0]	16,97	19,60
[2, 2, 0]	13,24	9,02
[3, 1, 1]	11,59	7,64
[2, 2, 2]	4,62	2,96

Tableau C.3.5 : Intensités relatives des pics caractéristiques pour des dépôts de cuivre obtenus en conditions silencieuses puis sous ultrasons.

4) Conclusion :

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'influence de l'application d'ultrasons pour l'élaboration de revêtements de cuivre sur des substrats de platine. Des essais ont été effectués successivement en milieu aqueux puis dans du [Bmim] [Tf₂N].

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'influence des ultrasons sur la cinétique de réduction du Cu^{II}. Les résultats obtenus montrent tout d'abord que le mécanisme de réduction électrochimique du Cu^{II} en Cu⁰ en milieu aqueux est, en conditions silencieuses, un mécanisme complexe faisant intervenir plusieurs étapes. Selon la littérature, ces étapes sont à mettre en lien avec la notion de potentiels de sous-déposition (UDP), qui correspondrait à la croissance 2D du dépôt, et de potentiel de sur-déposition (ODP), qui correspondrait à la croissance 3D du revêtement. Il apparaît que les ultrasons ne modifient pas le mécanisme de réduction du Cu^{II}, mais entraînent une nette augmentation du transfert de matière. De même, la réduction de Cu^{II} dans le [Bmim] [Tf₂N] est un processus électrochimique mettant en jeu deux étapes élémentaires à un électron. Sous conditions silencieuses, la première étape est limitée par le transfert de charge alors que la seconde étape est limitée par la diffusion. Sous ultrasons, les deux étapes sont limitées par le phénomène de transfert de matière par diffusion. Au cours de ce travail, nous avons constaté que, comme pour le ferrocène, les ultrasons favorisent également le transfert électronique dans le cas du cuivre.

La seconde partie de ce travail a consisté à étudier l'influence de l'application d'ultrasons sur les dépôts en eux-mêmes. Pour cela, des dépôts ont été réalisés dans les différents milieux en absence puis en présence d'ultrasons. Dans les deux milieux étudiés, il apparaît clairement que les ultrasons, bien que ne modifiant pas les paramètres de maille, modifient légèrement leurs orientations. Quels que soient le milieu et le mode d'agitation, cette croissance se fait préférentiellement selon la direction [1, 1, 1].

II/ Caractérisation du comportement électrochimique de l'uranium dans du [Bmim] [Tf₂N] :

Dans la perspective d'applications en aval du cycle électronucléaire, des essais ont été menés pour mettre en évidence l'intérêt de l'application d'ultrasons vis-à-vis du transfert de matière dans le cas de la réaction d'oxydation de U^{IV} en U^V et de la réaction de réduction de U^{IV} en U^{III}, ainsi que pour le décapage en continu de la surface de l'électrode au cours de la réduction de U^{VI} en U^V. Ces essais ont été réalisés au sein du groupe « Radiochimie » de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO) de l'Université de Paris XI en collaboration avec Claire Le Naour et Céline Cannes.

1) Présentation des électrolytes :

Une première série d'échantillons est préparée par dissolution de [Bmim]₂ [U^{IV}Cl₆] (10 mM) dans du [Bmim] [Tf₂N], dans le but d'étudier la réaction d'oxydation de U^{IV} en U^V ainsi que de la réaction de réduction de U^{IV} en U^{III}. Les essais sont réalisés successivement en absence puis en présence d'électrolyte support. Dans notre cas, l'électrolyte support utilisé est le chlorure de tétraméthylammonium ([N1111] Cl).

Une seconde série d'échantillons est préparée par dissolution de [Bmim]₂ [U^{VI}O₂Cl₄] (10 mM) dans du [Bmim] [Tf₂N] pour suivre la réaction de réduction de U^{VI} en U^V. On utilise le [Bmim] Cl comme sel support.

Les électrolytes sont systématiquement préparés en boîte à gants sous atmosphère inerte. Cette solution permet de garantir une quantité d'eau dans le liquide ionique inférieure à 20 mM (soit environ 250 ppm).

2) Mode opératoire :

Le dispositif électrochimique utilisé est un système classique à trois électrodes :

- L'électrode de travail est une électrode tournante (Tacussel EDT101T) couplée à un système d'asservissement (Tacussel CTV101T). Cette dernière est munie d'un embout de carbone vitreux ($r = 1,5 \text{ mm}$; $S = 0,0707 \text{ cm}^2$).
- L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine de 1 mm de diamètre.
- La référence est une pseudo-référence constituée d'un fil de platine de 1 mm de diamètre.

Comme pour les essais réalisés à Besançon, les électrodes sont reliées à un potentiostat / galvanostat (Autolab, modèle PGSTAT-30).

Avant chaque mesure, l'électrode de travail subit tout d'abord un polissage minutieux à l'aide de papiers emeri de différentes granulométries, préalablement humidifiés, puis elle est rincée à l'éthanol.

Nous avons introduit 7 mL d'électrolyte dans le sonoréacteur. L'électrolyte est désaéré par un barbotage d'argon pendant 30 minutes, puis un ciel inerte est maintenu au cours des essais. La température du milieu réactionnel est fixée à 20 °C à l'aide d'un cryothermostat (Polystat 5). Le potentiel libre de l'électrode est mesuré pendant 5 minutes avant chaque essai pour s'assurer de sa stabilisation.

La résistance de l'électrolyte est tout d'abord mesurée par spectroscopie d'impédance complexe. Le comportement électrochimique des différents sels d'uranium testés est ensuite caractérisé par voltampérométrie cyclique. Pour cela, des courbes intensité-potentiel sont enregistrées à différentes vitesses de balayage de potentiel (20, 50, 100, 150 et 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) en effectuant tout d'abord un balayage vers les potentiels cathodiques puis vers les potentiels anodiques.

Des courbes de polarisation sont finalement tracées en régime pseudo-stationnaire (pour des vitesses de balayage en potentiel de 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) dans le but de mettre en évidence l'influence des ultrasons ($f = 40 \text{ kHz}$, $I_t = 0,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), notamment sur le phénomène de transport de matière à l'électrode.

3) Résultats et interprétation :

a) Étude du comportement électrochimique de $[U^{IV}Cl_6]^{2-}$ dans du [Bmim] [Tf₂N] :

(i) En conditions silencieuses :

La figure C.3.15 présente des voltampérogrammes typiques de $[U^{IV}Cl_6]^{2-}$ dans du [Bmim] [Tf₂N] en absence (figure C.3.15.a) puis en présence d'électrolyte support (figure C.3.15.b). Ces derniers ont été tracés à 20 °C en partant du potentiel libre de l'électrode ($E_0 = 0$ V/Pt) en effectuant d'abord un balayage de potentiel vers les potentiels cathodiques ($E_1 = -1,8$ V/Pt) puis vers les potentiels anodiques ($E_2 = +1,0$ V/Pt) à une vitesse de balayage de potentiel de 200 mV.s⁻¹.

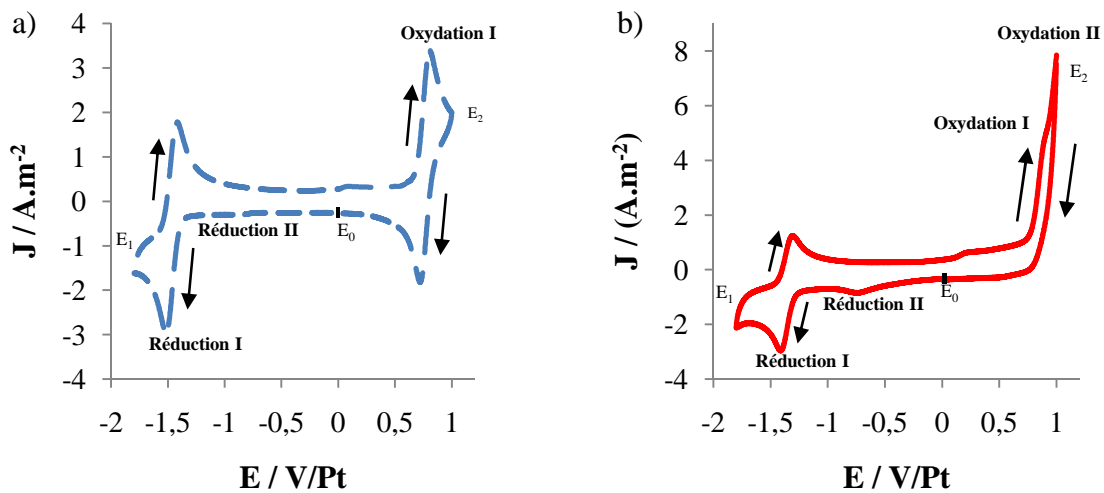


Figure C.3.15 : Voltampérogrammes cycliques du [Bmim]₂ [UCl₆] (10 mM) dans du [Bmim] [Tf₂N] enregistrés à 20 °C sur une électrode de carbone vitreux à 200 mV.s⁻¹. (a) en absence puis (b) en présence de [N1111] Cl comme électrolyte support.

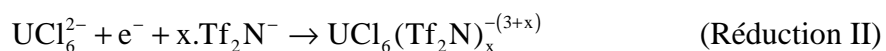
Les voltampérogrammes obtenus en absence d'électrolyte support révèlent trois systèmes électrochimiques dont deux semblent être des systèmes réversibles (« oxydation I » et « réduction I ») et le troisième irréversible (« réduction II ») (figure C.3.1.a).

Les deux systèmes réversibles observés sont alors caractérisés par des potentiels de demi-pic de 0,642 V/(Fc⁺/Fc) (soit +0,780 V/Pt) (« oxydation I ») et de -1,578 V/(Fc⁺/Fc) (soit -1,440 V/Pt) (« réduction I »). Ces deux systèmes ont déjà été identifiés par Nikitenko *et al.* pour des valeurs de potentiel de demi-pic de +0,649 V/(Fc⁺/Fc) (soit 0,266 V/Pt) et de -1,573 V/(Fc⁺/Fc) (soit -1,960 V/Pt). Nos valeurs sont très proches de celles précédemment

déterminées par Nikitenko *et al.* [33]. Les systèmes réversibles correspondent aux mécanismes électrochimiques suivants [33] :



Le processus irréversible (« **réduction II** ») est caractérisé par un potentiel de pic de -0,960 V/(Fc⁺/Fc) (soit -0,820 V/Pt). Sa contre réaction intervient à un potentiel de -0,094 V/(Fc⁺/Fc) (soit +0,046 V/Pt). Ce pic a également par été observé Nikitenko *et al.* pour des potentiels de pic de -1,013 V/(Fc⁺/Fc) (soit -1,400 V/(Ag⁺/Ag)) et de -0,342 V/(Fc⁺/Fc) (soit -0,045 V/(Ag⁺/Ag)) [33]. Plusieurs hypothèses ont été avancées concernant l'identification de ce pic. Dans un premier temps, ce phénomène a été attribué à la réduction électrochimique de [U^{IV}Cl₆]²⁻ en [U^{III}Cl₆]³⁻ suivie d'une réaction de complexation de [U^{III}Cl₆]³⁻ par des anions [Tf₂N]⁻ (« **Réduction II** ») [33]. Il est également possible que ce phénomène résulte de la réduction irréversible d'impuretés (probablement [U^{VI}O₂Cl₄]²⁻) issues de l'oxydation partielle de l'uranium métallique utilisé lors de la synthèse de [Bmim]₂ [U^{IV}Cl₆].



Les mêmes systèmes redox sont observés en présence d'électrolyte support (**figure C.3.1.b**). Cependant, son utilisation est néfaste car le pic d'oxydation de U^{IV} en U^V est masqué par la réaction d'oxydation de Cl⁻. Seul un épaulement traduit cette réaction.

➤ **Étude du système U^V / U^{IV} :**

Des voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage de potentiel (20, 50, 100, 150 et 200 mV.s⁻¹), en effectuant un balayage de potentiel vers les potentiels anodiques dans le but d'étudier la réaction d'oxydation de [UCl₆]²⁻ (**figure C.3.16.a**). Les essais sont réalisés en absence d'électrolyte support. À partir des voltampérogrammes ainsi obtenus, nous avons extrait les paramètres permettant d'évaluer la réversibilité du système U^V / U^{IV} (**tableau C.3.6**).

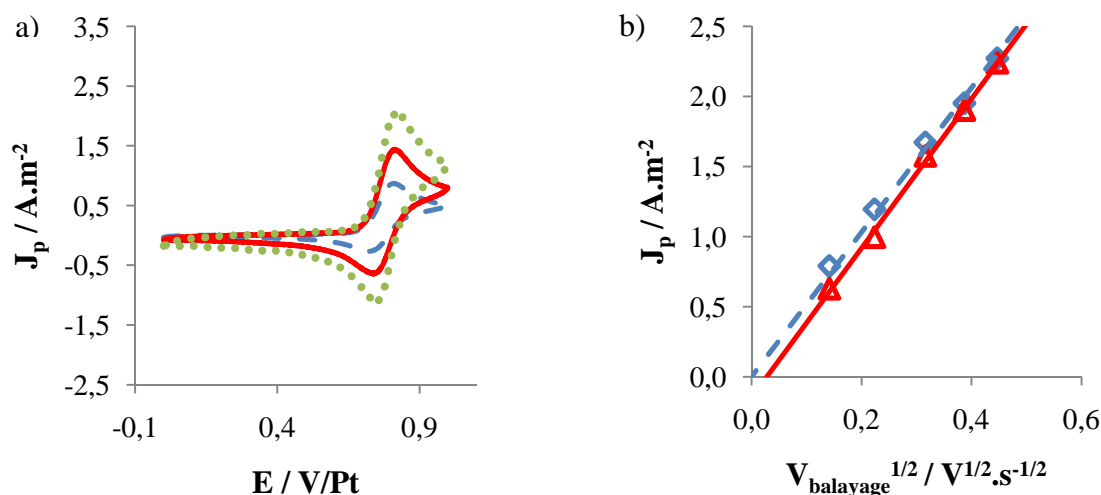


Figure C.3.16 : (a) Voltampérométries cycliques de la réaction d'oxydation de $[UCl_6]^{2-}$ (10 mM) dans du $[Bmim][Tf_2N]$ enregistrées à 20 °C sur une électrode de carbone vitreux à différentes vitesses de balayage de potentiel : (— —) 20, (—) 50, (.....) 100, (— . —) 150 et (.....) 200 $mV.s^{-1}$. (b) Évolution de la densité de courant aux pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel : (◇) courants anodiques, (△) courants cathodiques.

L'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique est, en prenant soin de corriger de la chute ohmique par un traitement informatique des données, compris entre 0,060 et 0,068 V, indépendant de la valeur de la vitesse de balayage de potentiel. Ce résultat confirme les prévisions théoriques pour une réaction réversible mettant en jeu un électron ($\Delta E_p^{th} = 0,058$ V à 20 °C). Dans les mêmes conditions, Nikitenko *et al.* ont obtenu des valeurs de ΔE_p de l'ordre de 0,100 V ^[33]. Ces fortes valeurs sont attribuables à la non-compensation de la chute ohmique. Dans notre cas, en absence de compensation, ΔE_p atteint par exemple 0,093 V pour une vitesse de balayage de potentiel de 200 $mV.s^{-1}$.

Le rapport d'intensités de pic cathodique sur l'intensité de pic anodique (I_{pc}/I_{pa}) augmente progressivement et approche de l'unité lorsque la vitesse de balayage en potentiel augmente. Ce résultat, bien que démontrant la quasi-réversibilité de la réaction d'oxydation de U^{IV} , révèle également la relative instabilité de sa forme oxydée ^[33].

La densité de courant aux pics anodique et cathodique varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel. Cette variation montre que la réaction d'oxydation de $[\text{UCl}_6]^{2-}$ est un processus contrôlé par la diffusion.

Nos résultats confirment les observations faites par Nikitenko *et al.* [33] : la réaction d'oxydation de U^{IV} en U^{V} est un processus quasi-réversible mettant en jeu un électron et au cours duquel aucun échange d'ions chlorure n'intervient. Selon Nikitenko *et al.*, le mécanisme réactionnel est décrit par l'équation bilan ci-dessous [33] :



Électrolyte	V_{balayage} ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	E_{p_a} (V/Pt)	E_{p_c} (V/Pt)	$I_{\text{p}_c}/I_{\text{p}_a}$	ΔE_{p} (V)	$E_{\text{p}_{1/2}}$ (V/Pt)
[Bmim] [Tf ₂ N]	0,020	0,803	0,742	0,79	0,061	0,733
	0,050	0,809	0,749	0,83	0,060	0,779
	0,100	0,812	0,750	0,94	0,062	0,781
	0,150	0,816	0,751	0,97	0,065	0,784
	0,200	0,820	0,752	0,99	0,068	0,786

Tableau C.3.6 : Paramètres caractéristiques de la réaction d'oxydation de $[\text{UCl}_6]^{2-}$ dans du [Bmim] [Tf₂N]. Valeurs obtenues à 20 °C sur une électrode de carbone vitreux ($r = 1,5 \text{ mm}$; $S = 0,0707 \text{ cm}^2$).

À partir des voltampérogrammes cycliques, et en utilisant la loi de Randles-Sevick pour un système réversible (**paragraphe B.1.III.1.g**), nous avons déterminé le coefficient de diffusion de $[\text{U}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ dans le [Bmim] [Tf₂N]. On obtient une valeur ($3,67 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) qui est environ 6 fois plus faible que pour le ferrocène. Cette faible valeur de coefficient de diffusion est généralement attribuée à la viscosité élevée du liquide ionique [15, 33]. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, la viscosité n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. La structuration du milieu, de par le phénomène de relaxation moléculaire, ainsi que les interactions s'établissant entre le soluté et le solvant contribuent également au ralentissement du phénomène de diffusion. Les interactions du soluté avec le solvant ionique sont plus intenses dans le cas de $[\text{UCl}_6]^{2-}$ que pour le ferrocène, principalement en raison des forces électrostatiques s'établissant entre le soluté et les ions constitutifs du liquide ionique.

➤ **Étude du système U^{IV}/U^{III} :**

✓ En absence de sel support :

La même étude a été réalisée pour la réaction de réduction de $[UCl_6]^{2-}$ (**réduction I**). Des voltampérogrammes sont enregistrés à différentes vitesses de balayage en potentiel en allant tout d'abord vers les potentiels négatifs (**figure C.3.17**). Contrairement à ce qui a été observé sur la **figure C.3.15**, aucun pic de réduction n'est observé à un potentiel de -0,820 V/Pt. Les paramètres cinétiques, déterminés à partir des voltampérogrammes cycliques de la **figure C.3.17**, sont regroupés dans le **tableau C.3.7**.

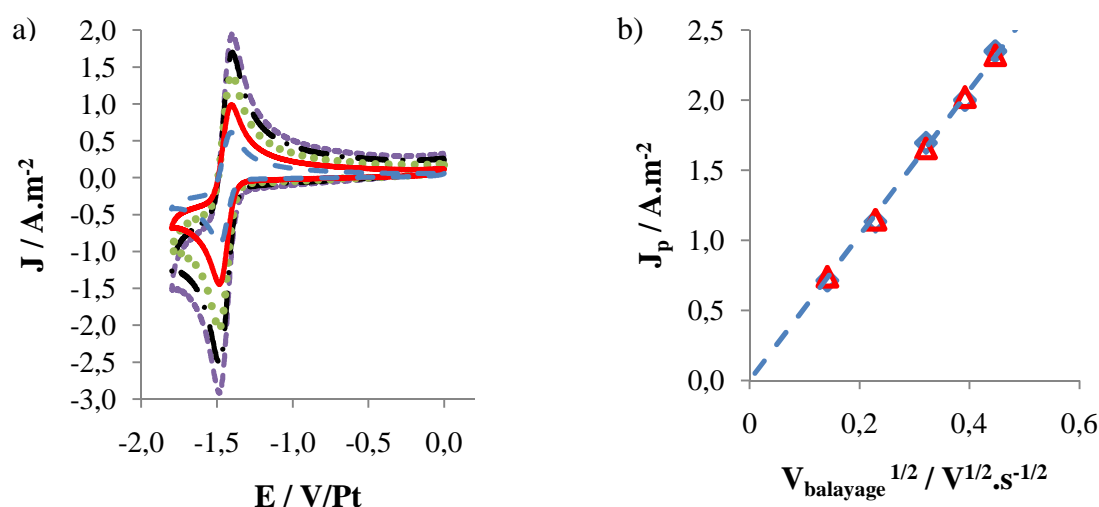


Figure C.3.17 : (a) Voltampérogrammes cycliques pour la réaction de réduction de $[UCl_6]^{2-}$ (10 mM) dans du $[Bmim][Tf_2N]$ enregistrés à 20 °C sur une électrode de carbone vitreux à différentes vitesses de balayage de potentiel : (— —) 20, (—) 50, (●●●●) 100, (— . —) 150 et (.....) 200 $mV.s^{-1}$. (b) Évolution de la densité de courant aux pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel : (◇) courants anodiques, (△) courants cathodiques.

Électrolyte	$V_{balayage}$ ($V.s^{-1}$)	E_{p_a} (V/Pt)	E_{p_c} (V/Pt)	I_{p_a}/I_{p_c}	ΔE_p (V)	$E_{p_{1/2}}$ (V/Pt)
[Bmim] [Tf ₂ N]	0,020	-1,413	-1,474	1,04	0,061	-1,440
	0,050	-1,412	-1,475	1,01	0,063	-1,440
	0,100	-1,410	-1,476	0,98	0,066	-1,440
	0,150	-1,409	-1,477	1,01	0,068	-1,440
	0,200	-1,410	-1,476	0,99	0,066	-1,440

Tableau C.3.7 : Paramètres caractéristiques de la réaction de réduction de $[UCl_6]^{2-}$ dans du $[Bmim][Tf_2N]$. Valeurs obtenues à 20 °C sur une électrode de carbone vitreux ($r = 1,5 \text{ mm}$; $S = 0,0707 \text{ cm}^2$).

Là encore, la différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique est, après correction de la chute ohmique, comprise entre 0,061 et 0,068 V. En absence de compensation, cet écart est plus conséquent (à titre d'exemple, à 200 mV.s⁻¹, ΔE_p est de l'ordre de 0,100 V).

Quelle que soit la vitesse de balayage en potentiel, le rapport de l'intensité des pics anodique et cathodique est proche de 1, ce qui indique que l'espèce formée est stable sur la durée de l'expérience.

La croissance linéaire de la densité de courant des pics anodique et cathodique avec la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel montre que la réaction est contrôlée par la diffusion.

Nos résultats confirment une fois de plus les observations faites dans la littérature^[33] : la réaction de réduction de [U^{IV}Cl₆]²⁻ est une réaction réversible mettant en jeu un électron et ne faisant intervenir aucun échange d'ions chlorure. Selon Nikitenko *et al.*, la réaction peut être résumée par le mécanisme suivant^[33] :



Le coefficient de diffusion de [U^{IV}Cl₆]²⁻ dans le [Bmim] [Tf₂N], déterminé à partir des voltampérogrammes cycliques de la **figure C.3.17**, est égal à 3,70.10⁻¹² m².s⁻¹, valeur en accord avec celle précédemment obtenue.

✓ En présence de sel support :

Les paramètres cinétiques caractéristiques de la réaction de réduction de U^{IV} ont de nouveau été déterminés en présence du sel support à partir des voltampérogrammes présentés à la **figure C.3.18**. Les valeurs sont regroupées dans le **tableau C.3.8**.

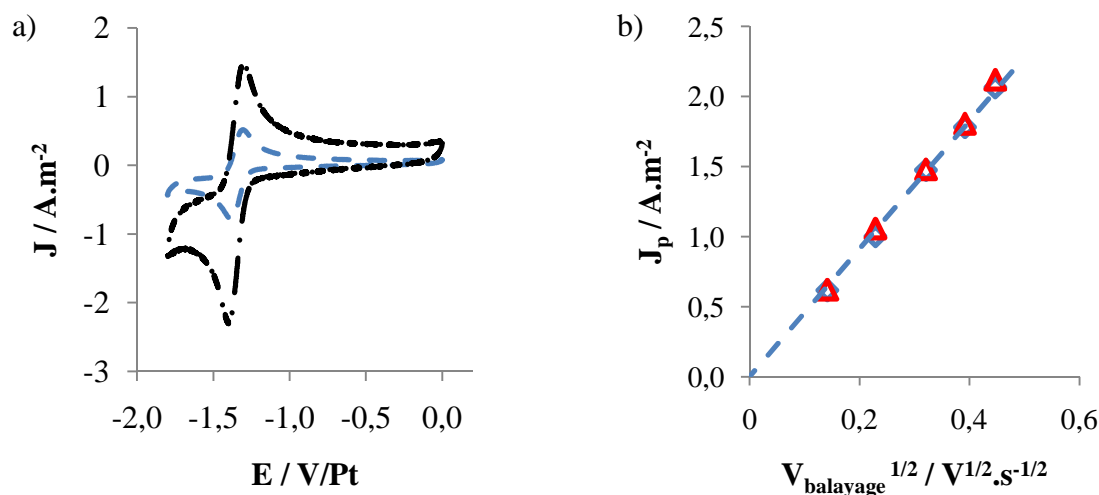


Figure C.3.18 : (a) Voltampérogrammes cycliques pour la réaction de réduction de $[UCl_6]^{2-}$ (10 mM) dans du $[Bmim][Tf_2N]$ enregistrés à 20 °C sur une électrode de carbone vitreux différentes vitesses de balayage de potentiel : (— —) 20, (—) 50, (· · · ·) 100, (— · —) 150 et (· · · · ·) 200 $mV.s^{-1}$. (b) Évolution de la densité de courant aux pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel : (◇) courants anodiques, (△) courants cathodiques.

Electrolyte	$V_{balayage}$ ($V.s^{-1}$)	E_{p_a} (V/Pt)	E_{p_c} (V/Pt)	I_{p_a}/I_{p_c}	ΔE_p (V)	$E_{p_{1/2}}$ (V/Pt)
[Bmim] [Tf ₂ N]	0,020	-1,310	-1,376	1,00	0,066	-1,343
	0,050	-1,309	-1,374	1,05	0,065	-1,342
	0,100	-1,307	-1,375	1,00	0,068	-1,341
	0,150	-1,316	-1,379	1,01	0,063	-1,348
	0,200	-1,320	-1,385	1,03	0,065	-1,353

Tableau C.3.8 : Paramètres caractéristiques de la réaction de réduction de $[UCl_6]^{2-}$ dans du $[Bmim][Tf_2N]$ en présence de sel support. Valeurs obtenues à 20 °C sur une électrode de carbone vitreux ($r = 1,5$ mm ; $S = 0,0707$ cm^2).

Dans ces conditions, l'écart de potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique est, sans avoir compensé la chute ohmique, compris entre 0,063 et 0,068 V. Ce résultat laisse supposer que les valeurs relativement élevées de ΔE_p , disponibles dans la littérature^[33], sont dues à une non-compensation de la chute ohmique.

Le rapport des intensités de pic est de nouveau proche de 1. Ce résultat confirme la stabilité du produit formé au cours de la réaction sur la durée de l'expérience.

La densité de courant aux pics anodique et cathodique est une nouvelle fois directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel. Ce résultat confirme que la réaction de réduction de U^{IV} est contrôlée par la diffusion.

(ii) Sous ultrasons :

➤ **Cas du système U^V / U^{IV} :**

Dans le but de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation d'ultrasons pour l'amélioration du transfert de matière à l'électrode dans le cas de la réaction d'oxydation de U^{IV} , nous avons enregistré des voltampérogrammes en régime pseudo-stationnaire (2 mV.s^{-1}) en effectuant un balayage vers les potentiels anodiques. Des essais ont été successivement effectués en conditions silencieuses en faisant tourner l'électrode à $5\,000 \text{ tr.min}^{-1}$ puis en présence d'ultrasons ($f = 20 \text{ kHz}$, $I_t = 0,9 \text{ W.cm}^{-2}$) en maintenant l'électrode fixe (**figure C.3.19**).

Les courbes de polarisation obtenues en conditions silencieuses présentent un plateau de courant pour les forts potentiels anodiques (J_{lim}) (**figure C.3.19**). Ce plateau indique que la réaction électrochimique est limitée par le phénomène de transport. En présence d'ultrasons, la courbe de polarisation présente également un plateau de courant. Comme nous l'avons vu dans le cas du ferrocène, le courant limite présente des oscillations traduisant l'activité cavitationnelle à proximité de la surface de l'électrode (**figure C.3.19**). La densité de courant limite, déterminée par une étude statistique sur une fenêtre de potentiel de 150 mV , est environ 6,3 fois plus importante en présence d'ultrasons qu'en présence d'une électrode tournant à $5\,000 \text{ tr.min}^{-1}$. Les nombres de Sherwood mesurés en présence d'ultrasons pour la réaction d'oxydation de $[\text{UCl}_6]^{2-}$ sont de l'ordre de 28 600, ce qui est environ quatre fois plus important que ceux mesurés pour le ferrocène (environ 7 000) et pratiquement 7 fois plus important que pour la réaction de réduction de Cu^I (environ 4 200) à la même intensité transmise. Ce résultat, qui tend une nouvelle fois à prouver que les ultrasons sont un mode d'agitation particulièrement efficace pour le $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, montre également que les Sherwood élevés mesurés dans ces milieux ne sont pas uniquement dus aux interactions du fluide avec l'onde ultrasonore. L'interaction du soluté avec le solvant semble également intervenir pour une part importante. Cependant, ces essais n'ont pu être répétés en raison de nombreux soucis techniques. Des essais complémentaires devront donc être menés par la suite pour confirmer les effets bénéfiques des ultrasons sur ce système redox.

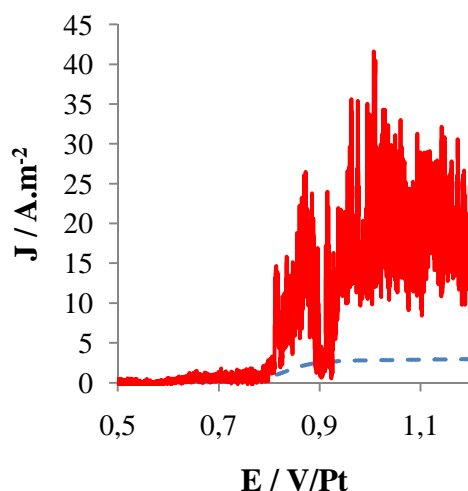


Figure C.3.19 : Voltampérogrammes stationnaires de $[\text{UCl}_6]^{2-}$ (10 mM) dans du $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ enregistrés à 20 °C en régime pseudo-stationnaire ($2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux ($r = 1,5 \text{ mm}$; $S = 0,0707 \text{ cm}^2$) en conditions silencieuses avec une électrode tournant à $5\,000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ (---) puis en présence d'ultrasons ($f = 20 \text{ kHz}$; $I_t = 0,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) (—).

L'effet rémanent d'une irradiation ultrasonore sur les systèmes électrochimiques, et en particulier sur l'électrode, a ensuite été mis en évidence en réalisant des essais par voltampérométrie cyclique (pour une vitesse de balayage de potentiel de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) après avoir exposé l'ensemble aux ultrasons ($f = 20 \text{ kHz}$, $I_t = 0,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ min}$). Le voltampérogramme ainsi obtenu en présence d'électrolyte support est comparé à celui obtenu avant sonication (**figure C.3.16**).

La courbe de polarisation (**figure C.1.20**) présente, en plus de l'augmentation de courant (« **oxydation II'** »), attribuable à l'oxydation des ions chlorures, trois pics anodiques (caractérisés par des potentiels de pic qui sont respectivement de +0,124 (« **oxydation III'** »); de +0,400 (« **oxydation IV'** ») et de +0,676 V/(Fc⁺/Fc) (« **oxydation V'** ») ainsi qu'un pic cathodique (caractérisé par un potentiel de pic de -1,046 V/(Fc⁺/Fc)). L'observation de l'allure des pics montre que les réactions électrochimiques mises en jeu sont irréversibles.

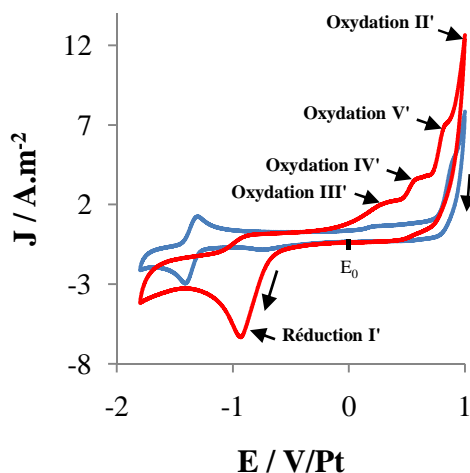


Figure C.3.20 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $[\text{Bmim}]_2 [\text{UCl}_6]$ (10 mM) en présence de $[\text{N1111}] \text{Cl}$ (0,1 M) dans du $[\text{Bmim}] [\text{Tf}_2\text{N}]$ enregistrés à 20 °C sur une électrode de carbone vitreux à $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (—) avant puis (—) après irradiation ultrasonore ($f = 20 \text{ kHz}$, $I_t = 0,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ min}$).

➤ **Étude de la réaction de réduction après sonolyse :**

✓ En conditions silencieuses :

Pour caractériser le comportement électrochimique du couple mis en jeu lors de la réaction de **réduction I'** après sonolyse, plusieurs cycles ont été successivement enregistrés après arrêt des ultrasons (**figure C.3.21**). L'intensité du pic cathodique décroît rapidement avec le nombre de cycles effectués. Après 3 cycles, l'intensité du pic est divisée par 2,5. Il semble probable que la réaction de réduction observée conduise à la formation d'une couche passivante à la surface de l'électrode.

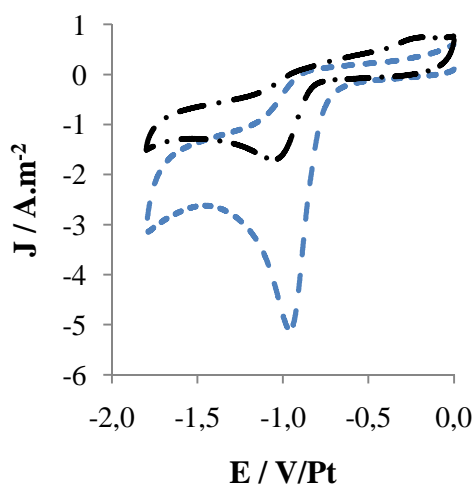


Figure C.3.21 : Voltampérommes cycliques (200 mV.s^{-1}) pour la réaction de réduction observée dans le cas d'une solution contenant $[\text{Bmim}]_2 [\text{UCl}_6]$ (10 mM) en présence de $[\text{N1111}] \text{Cl}$ (0,1 M) dans du $[\text{Bmim}] [\text{Tf}_2\text{N}]$ préalablement soumise aux ultrasons. Courbes de polarisation enregistrées à 20°C sur une électrode de carbone vitreux. (— —) 1^{er} cycle, (—) 2nd cycle, (.....) 3^{ème} cycle et (— . —) 10^{ème} cycle.

✓ Sous ultrasons :

Des essais ont ensuite été réalisés en régime pseudo-stationnaire (2 mV.s^{-1}) tout d'abord en conditions silencieuses en faisant tourner l'électrode à $5\,000 \text{ tr.min}^{-1}$ puis sous ultrasons ($f = 20 \text{ kHz}$, $I_t = 0,9 \text{ W.cm}^{-2}$, $\Delta P = 1,5 \text{ bars}$) en maintenant l'électrode fixe (**figure C.3.22**). La courbe de polarisation obtenue en conditions silencieuses présente un plateau de courant traduisant la limitation de la réaction par le phénomène de transfert de matière. Le courant au plateau présente cependant des perturbations qui pourraient être attribuées à la formation puis au décollement d'une couche passivante peu adhérente sous l'effet de la rotation de l'électrode. En présence d'ultrasons, le voltampérogramme présente une allure typique : la valeur absolue du courant augmente avec le potentiel jusqu'à atteindre un plateau lorsque la réaction est limitée par le transfert de matière. Le courant au plateau oscille alors autour d'une valeur moyenne en raison de l'activité cavitationnelle à proximité de l'électrode. La densité de courant limite au plateau est environ 6,8 fois plus importante en présence d'ultrasons qu'en conditions silencieuses en tournant à $5\,000 \text{ tr.min}^{-1}$. Les résultats montrent une fois de plus l'intérêt de l'utilisation d'ultrasons pour l'amélioration du transfert de matière à l'électrode en participant à l'activation continue de la surface de l'électrode.

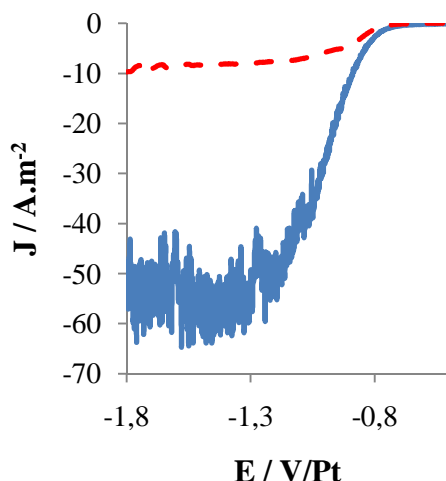


Figure C.3.22 : Voltampérogrammes stationnaires pour une solution préalablement soumise aux ultrasons contenant [Bmim]₂ [UCl₆] (10 mM) en présence de [N1111] Cl (0,1 M) dans du [Bmim] [Tf₂N]. Courbes de polarisation enregistrées à 20 °C en régime pseudo-stationnaire (2 mV.s⁻¹) sur une électrode de carbone vitreux (r = 1,5 mm ; S = 0,0707 cm²) en conditions silencieuses avec une électrode tournant à 5 000 tr.min⁻¹ (- - - -) puis en présence d'ultrasons (f = 20 kHz ; I_t = 0,9 W.cm⁻²) (—).

b) Étude du comportement électrochimique de [UO₂Cl₄]²⁻ dans le [Bmim] [Tf₂N] :

➤ **En conditions silencieuses :**

Le comportement électrochimique de [U^{VI}O₂Cl₄]²⁻ dans le [Bmim] [Tf₂N] en présence de [Bmim] Cl comme électrolyte support est caractérisé par voltampérométrie cyclique. La **figure C.3.23** présente un voltampérogramme enregistré à 200 mV.s⁻¹ en effectuant tout d'abord un balayage vers les potentiels cathodiques. Plusieurs systèmes électrochimiques sont visibles. L'augmentation de courant (« **oxydation II'** »), observée pour des potentiels supérieurs à + 0,670 V/Pt (soit +0,530 V/(Fc⁺/Fc)) correspond à l'oxydation des ions chlorures. Le pic de **réduction II'**, observé à +0,400 V/Pt (soit +0,260 V/(Fc⁺/Fc)), est attribué à la réduction du dichlore préalablement formé. Le voltampérogramme présente également un pic cathodique (« **réduction I'** ») pour un potentiel de -0,903 V/Pt (soit -1,043 V/(Fc⁺/Fc)). Ce dernier, qui correspond à la réduction irréversible de [U^{VI}O₂Cl₄]²⁻, survient au même potentiel que celui observé après sonolyse d'une solution de [U^{IV}Cl₆]²⁻. De plus, ces pics présentent dans les deux cas la même allure générale. Il est donc probable que, dans nos

conditions, l'irradiation ultrasonore d'une solution contenant du $[U^{IV}Cl_6]^{2-}$ conduit à la formation de $[U^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$.

La contre réaction associée à la réaction de « réduction I'' » est observée à un potentiel de $-0,996 \text{ V}/(\text{Fc}^+/\text{Fc})$. Le rapport d'intensité entre les pics cathodique et anodique est très faible (environ 0,2 à $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Ce résultat indique qu'une réaction chimique est couplée au transfert électronique. Selon Sornein *et al.*, la réaction de « réduction I'' » est un processus irréversible mettant en jeu un électron. Elle peut être décrite par le mécanisme suivant ^[34] :

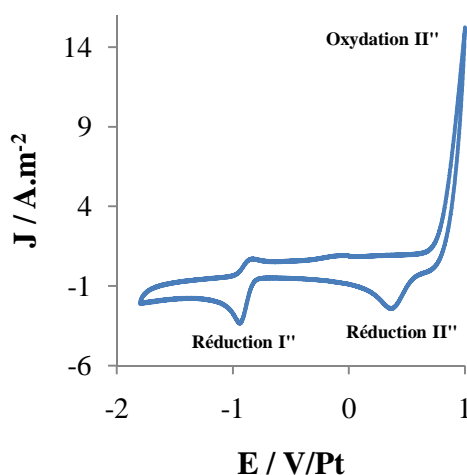
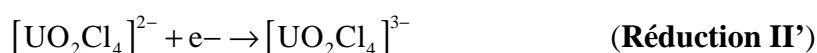


Figure C.3.23 : Voltampérométrie cyclique de $[UO_2Cl_4]^{2-}$ (10 mM) dans du $[Bmim][Tf_2N]$ en présence de $[Bmim]Cl$ (0,1 M). Voltampérométrie enregistrée à 20°C sur une électrode de carbone vitreux à $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La **figure C.3.24** présente une courbe de polarisation enregistrée en régime pseudo-stationnaire ($2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) en conditions silencieuses en faisant tourner l'électrode à $5\,000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Il s'agit d'une courbe typique révélant la passivation de l'électrode. Le courant cathodique augmente tout d'abord avec le potentiel de l'électrode jusqu'à atteindre un maximum à $-0,890 \text{ V}$. Cette étape correspond à la formation du film passif. Au-delà de ce potentiel, la couche passive s'oppose au transfert électronique : le courant chute alors brutalement. Un voltampérométrie cyclique a été enregistré dans le but de vérifier la passivation de l'électrode (**figure C.3.25**). La courbe de polarisation ainsi obtenue ne présente plus de pic. Le même essai réalisé après un polissage minutieux de la surface de l'électrode

laisse de nouveau apparaître le pic de réduction de U^{VI} . La réduction de $[U^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$ conduit donc à la formation d'une couche passivante à la surface de l'électrode.

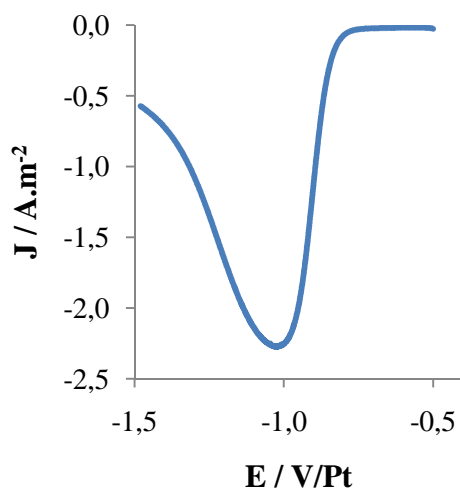


Figure C.3.24 : Voltampérogramme stationnaire de $[UO_2Cl_4]^{2-}$ (10 mM) dans du $[Bmim][Tf_2N]$ en présence de $[Bmim]Cl$ (0,1 M). Voltampérogramme enregistré à 20 °C sur une électrode de carbone vitreux à 200 $mV.s^{-1}$.

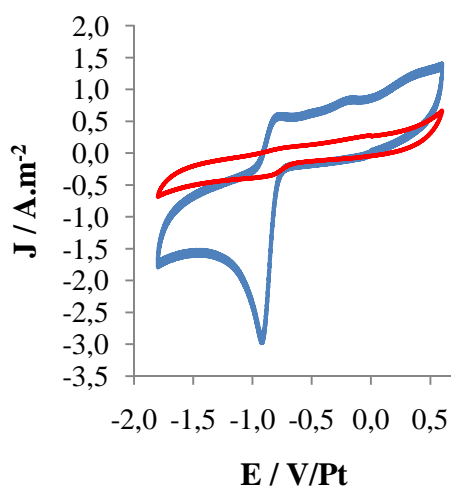


Figure C.3.25 : Voltampérogramme cyclique de $[UO_2Cl_4]^{2-}$ (10 mM) dans du $[Bmim][Tf_2N]$ en présence de $[Bmim]Cl$ (0,1 M). Voltampérogramme enregistré à 20 °C sur une électrode de carbone vitreux à 200 $mV.s^{-1}$ (—) avant puis (—) après passivation de l'électrode.

➤ **Sous ultrasons :**

L'intérêt de l'utilisation d'ultrasons pour le décapage en continu de la surface de l'électrode lors de la réduction de $[UO_2Cl_4]^{2-}$ a été mis en évidence par voltampérométrie

linéaire en régime stationnaire. En présence d'ultrasons, la courbe présente une allure comparable à celle enregistrée en conditions silencieuses : le courant augmente tout d'abord (en valeur absolue) jusqu'à atteindre un maximum à -0,800 V/Pt (**figure C.3.27**). Au delà, le courant chute jusqu'à atteindre une valeur limite. La chute de courant indique qu'une couche passivante se forme malgré la sonication. Cependant, le courant résiduel échangé, une fois que l'électrode est passivée, est environ 6 fois plus important que celui mesuré en conditions silencieuses. Les ultrasons facilitent donc le processus redox en limitant localement la passivation de la surface de l'électrode mais ne permettent en aucun cas d'éliminer totalement la couche passivante. Ce résultat confirme les observations faites par Doche *et al.* lors de l'étude de l'influence des ultrasons sur la corrosion du zinc en milieu aqueux en présence de NaOH ^[35]. En effet, l'auteur a démontré que les ultrasons ne permettent d'éliminer que partiellement la couche d'oxyde de zinc protectrice.

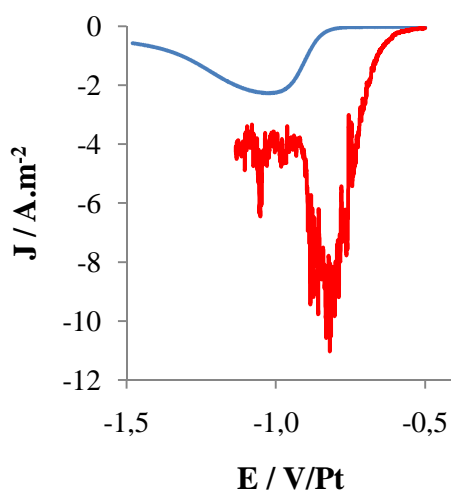


Figure C.3.27 : Voltampérogrammes de $[U^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$ (10 mM) dans du $[Bmim][Tf_2N]$ en présence de $[Bmim]Cl$ (0,1 M). Voltampérogramme enregistré à 20 °C sur une électrode de carbone vitreux à $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en conditions silencieuses (—) puis sous ultrasons ($f = 20\text{ kHz}$; $I_t = 0,9\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) (—).

Le **figure C.3.28** présente un voltampérogramme cyclique de $[U^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$ après sonolyse puis polissage de l'électrode par comparaison avec celui enregistré avant sonolyse. Aucune modification significative du voltampérogramme n'apparaît après sonolyse de l'électrolyte. Il apparaît donc que, contrairement à $[U^{IV}Cl_6]^{2-}$, $[U^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$ est stable aux ultrasons sur la durée de l'expérience ($t = 30\text{ min}$).

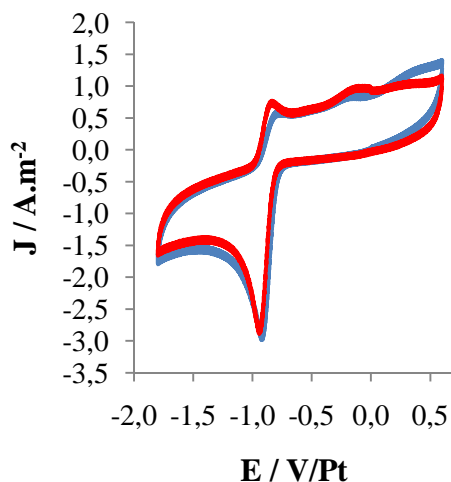
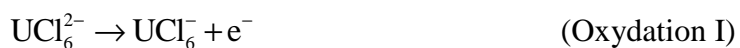


Figure C.3.28 : Voltampérogramme cyclique de $[U^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$ (10 mM) dans du [Bmim] [Tf₂N] en présence de [Bmim] Cl (0,1 M). Voltampérogramme enregistré à 20 °C sur une électrode de carbone vitreux à $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en conditions silencieuses (—) avant puis (—) après sonolyse ($f = 20 \text{ kHz}$; $I_t = 0,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ minutes}$).

4) Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des essais dans le but de mettre en évidence l'intérêt des ultrasons pour l'amélioration du transfert de matière lors de l'oxydation électrochimique de U^{IV} en U^V ainsi que lors de la réduction de U^{IV} en U^{III} .

Le comportement électrochimique de $[U^{IV}Cl_6]^{2-}$ dans du [Bmim] [Tf₂N] a tout d'abord été caractérisé par voltampérométrie cyclique en conditions silencieuses. Plusieurs systèmes électrochimiques ont été observés dont deux systèmes réversibles. Ces systèmes réversibles, déjà observés et identifiés^[33], correspondent aux mécanismes électrochimiques suivants :



La réversibilité de ces réactions (**oxydation I** et **réduction I**) a été vérifiée par voltampérométrie cyclique. À partir de ces essais réalisés, nous avons déterminé le coefficient de diffusion de $[U^{IV}Cl_6]^{2-}$ dans le [Bmim] [Tf₂N]. En absence d'électrolyte support, nous

obtenons une valeur moyenne de coefficient de diffusion pour U^{IV} de $3,69.10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec une incertitude de l'ordre de 0,8 %. Cette faible valeur de coefficient de diffusion est généralement attribuées à la viscosité élevée du liquide ionique ^[15, 33]. Cependant, comme nous l'avons vu pour le ferrocène, la viscosité n'est pas le seul phénomène à prendre en compte. La structuration du milieu ainsi que les interactions entre le soluté et le solvant contribuent également au ralentissement des phénomènes de diffusion. Pour $[U^{IV}Cl_6]^{2-}$, les interactions électrostatiques s'établissant entre le soluté et le cation du liquide ionique sont particulièrement intenses, ce qui explique que son coefficient de diffusion est plus faible que celui du Fc.

L'application d'ultrasons semble améliorer considérablement le transfert de matière à l'électrode. Toutefois, il apparaît que les ultrasons induisent une modification irrémédiable de l'électrolyte. Les systèmes mis en jeu après sonolyse sont totalement différents de ceux initialement introduits en solution. Des essais, menés par voltampérométrie cyclique après sonication de l'électrolyte ont révélé que la réaction de réduction observée après sonolyse conduit à la formation d'une couche passivante peu adhérente à la surface de l'électrode. L'allure générale de la courbe de polarisation, ainsi que la valeur de potentiel de pic laisse penser que l'irradiation ultrasonore de l'électrolyte conduit à la formation de $[U^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$. Les réactions anodiques n'ont pour l'heure pas été identifiées. Ce point sera à éclaircir par des essais complémentaires.

La seconde partie de ce travail a consisté à mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation d'ultrasons pour l'activation en continue de la surface de l'électrode lors de la réduction de $[U^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$. Les résultats montrent que les ultrasons, bien qu'améliorant le processus redox en éliminant partiellement la couche passivante, ne permettent en aucun cas d'empêcher totalement la passivation de l'électrode. Les résultats montrent également que $[U^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$ ne semble pas être dégradé par les ultrasons sur la durée de l'expérience.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons tout d'abord poursuivi la caractérisation du comportement électrochimique du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ en présence d'ultrasons. Une attention toute particulière a été portée à l'étude des phénomènes de transfert de matière en conditions silencieuses puis en présence d'ultrasons. Il apparaît que nos systèmes suivent tous le modèle de Levich. Il semble donc que, malgré les viscosités élevées des liquides ioniques, les effets de bord restent négligeables. Ce résultat conforte nos valeurs de coefficient de diffusion qui ont été déterminées dans le premier chapitre de la **partie B**. Les essais réalisés montrent que le transfert de matière est particulièrement lent dans les liquides ioniques. Les viscosités élevées de ces milieux ne peuvent à elles seules expliquer les très faibles valeurs de courant mesurées. La structuration du milieu, de par le phénomène de relaxation moléculaire, ainsi que les interactions entre le soluté et le solvant contribuent également de manière non négligeable à ralentir le transfert de matière. En présence d'ultrasons, le transfert de matière se trouve considérablement amélioré. À intensité transmise constante, l'efficacité de l'agitation ultrasonore est fortement liée aux caractéristiques physico-chimiques du fluide (densité, viscosité, coefficient de transfert de chaleur). Expérimentalement, deux groupes de fluides ont été distingués :

- Les mélanges synthétiques « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] » ainsi que le [Bmim] [Tf₂N] et l'[Omim] [Tf₂N], pour lesquels l'agitation ultrasonore est plus efficace qu'une électrode tournant à 5 000 tr.min⁻¹.
- Les mélanges synthétiques « acétonitrile / PEG » et « eau / PEG » ainsi que le [N1113] [Tf₂N] et le [Bmpyr] [Tf₂N] pour lesquels l'agitation ultrasonore n'est pas particulièrement efficace.

Les différences observées sont dues aux mécanismes élémentaires à l'origine de l'agitation ultrasonore à savoir le flux convectif (engendré par l'absorption de l'onde dans le liquide) et le phénomène de cavitation acoustique. Ce dernier, bien que comptant pour une part importante dans l'agitation globale, ne semble pas pouvoir expliquer la différence observée entre les liquides ioniques. Il semble en effet probable que les différences proviennent d'une différence d'absorption de l'onde en raison de la relaxation moléculaire. Il apparaît que les ultrasons, en plus d'améliorer le transfert de matière à l'électrode, améliorent également le

transfert électronique. Ce phénomène est attribué à une activation en continu de la surface de l'électrode par les ultrasons.

Les essais réalisés ici nous ont amenés à sélectionner un liquide ionique pour le développement d'applications. Les résultats obtenus nous ont conduit à n'utiliser que le [Bmim] [Tf₂N] qui présente l'avantage d'être le liquide ionique le moins visqueux des liquides ioniques testés ainsi que de bien réagir aux ultrasons puisque le transfert de matière sous ultrasons est environ 5 fois plus rapide qu'en présence d'une électrode tournante.

Le second chapitre de la **partie C** a été consacré à l'étude de l'influence des ultrasons sur le [Bmim] [Tf₂N]. Au cours des différents essais, nous avons constaté que les ultrasons favorisent la déshydratation du [Bmim] [Tf₂N]. Bien que cette méthode reste plus lente que les méthodes classiques, les teneurs en eau atteintes sont après 6 h d'irradiation, du même ordre de grandeur que celles atteintes par la méthode classique (entre 70 et 150 ppm d'eau). Un changement de coloration du liquide ionique est apparu au cours de la sonication. Ce changement de coloration indique une dégradation partielle du liquide ionique en présence d'ultrasons. Des spectres UV-Visible ont montré que le produit de décomposition responsable de la coloration du [Bmim] [Tf₂N] est formé régulièrement au cours de la sonolyse. Des analyses par spectrométrie de masse électrospray ont été réalisées. Cependant, aucun produit de décomposition ionisé ou ionisable n'est présent en quantité significative, même après 48 h d'irradiation.

Finalement, le dernier chapitre de cette **partie C** présente quelques travaux préliminaires au développement de nouvelles applications. Dans notre cas, deux types d'applications sont envisagées dans les liquides ioniques :

- L'élaboration de revêtements métalliques en présence d'ultrasons,
- La séparation des actinides par voie sonoélectrochimique en milieu liquide ionique.

Pour cela, des essais ont été menés sur des systèmes électrochimiques témoins. L'influence des ultrasons sur l'élaboration de dépôts métalliques en milieu liquide ionique a été mise en évidence en utilisant le système Cu^{II}/Cu. Il a été observé que les ultrasons, en plus d'améliorer le transfert de matière et le transfert électronique, modifient radicalement la structure des dépôts obtenus. Il a été constaté que les ultrasons, bien que ne modifiant pas les paramètres de maille ni la croissance des grains, modifient leur orientation. La croissance de ces derniers se

fait en effet préférentiellement selon une orientation qui est perpendiculaire à la surface de l'électrode. Ce résultat est observé aussi bien en milieux aqueux qu'en liquide ionique.

Références bibliographiques

- [1] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, New-York, **2001**.
- [2] C. Hagan and L. A. Coury, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 399.
- [3] E. L. Cooper and L. A. Coury, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1994-1999.
- [4] B. G. Pollet, J. Y. Hihn, M. L. Doche, J. P. Lorimer, A. Mandroyan and T. J. Mason, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, E131-E138.
- [5] A. Mandroyan, *Thèse de l'université de Franche-Comté* **2006**.
- [6] J. C. Eklund, F. Marken, D. N. Waller and R. G. Compton, *Electrochim. Acta* **1995**, *41*, 1541-1547.
- [7] I. E. Henley, A. C. Fisher, R. G. Compton and C. E. Banks, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7843.
- [8] R. Ge, C. Hardacre, P. Nancarrow and D. W. Rooney, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1819-1823.
- [9] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert and R. Méallet-Renault, *Electrochimie : Concepts et applications*, Paris, **2005**, p. 413.
- [10] C. D. Tran, S. De Paoli Lacerda and D. Oliveira, *Appl. Spectros.* **2003**, *57*, 152-157.
- [11] L. Yuan, J. Peng, L. Xu, M. Zhai, J. Li and G. Wei, *Radiat. Phys. and Chem.* **2009**, *78*, 1133-1136.
- [12] C. Villagran, C. E. Banks, W. R. Pitner, C. Hardacre and R. G. Compton, *Ultrason. Sonochem.* **2005**, *12*, 423-428.
- [13] D. J. Flannigan, S. D. Hopkins and K. S. Suslick, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3513-3517.
- [14] J. D. Oxley, T. Prozorov and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11138-11139
- [15] E. Bosse, *Thèse de l'UFR des Sciences d'Orsay – Université de Paris XI* **2008**.
- [16] E. Bosse, L. Berthon, N. Zorz, J. Monget, C. Berthon, I. Bisel, S. Legand and P. Moisy, *Dalton Trans.* **2008**, 924-931.
- [17] L. Berthon, S. I. Nikitenko, I. Bisel, C. Berthon, M. Faucon, B. Saucerotte, N. Zorz and P. Moisy, *Dalton Trans.* **2006**, 2526-2534.

- [18] D. Allen, G. Baston, A. E. Bradley, T. Gorman, A. Haile, I. Hamblett, J. E. Hatter, J. F. Healey, B. Hodgdon, R. Lewin, K. V. Lovell, B. Newton, W. R. Pitner, D. W. Rooney, D. Sanders, K. R. Seddon, H. E. Sims and R. C. Thied, *Green Chem.* **2002**, *2*, 152-158.
- [19] P. M. Kanthale, M. Ashokkumar and F. Grieser, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *11*, 18461-18463.
- [20] H. Ohtani, S. Ishimura and M. Kumai, *Analytical Science* **2008**, *24*, 1335-1340.
- [21] M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters and G. J. Witkamp, *Thermochim. Acta* **2007**, *465*, 40-47.
- [22] M. Qi, G. Wu, Q. Li and Y. Luo, *Radiat. Phys. and Chem.* **2008**, *77*, 877-883.
- [23] L. Yu, H. Sun, J. He, D. Wang, X. Jin, X. Hu and G. Z. Chen, *Electrochem. Com.* **2007**, *9*, 1374-1381.
- [24] S. Z. El Abedin, A. Y. Saad, H. K. Farag, N. Borisenko, Q. X. Liu and F. Endres, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2746-2754.
- [25] D. Grujicic and B. Pesic, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2901-2912.
- [26] C. Alonso, M. J. Pascual and H. D. Abruna, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1739-17509.
- [27] M. Wünsche, H. Meyer and R. Schumacher, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 629-635.
- [28] M. R. Majidi, K. Asadpour-Zeynali and B. Hafezi, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1119-1126.
- [29] M. Wilms, P. Broekmann, C. Stuhlmann and K. Wandelt, *Surf. Sci.* **1998**, *416*, 121-140.
- [30] T. I. Quickenden and Q. Xu, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1248-1253.
- [31] S. J. MacHardy and L. J. J. Janssen, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 69-174.
- [32] K. Murase, K. Nitta, T. Hirato and Y. Hawakura, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 1089-1094.
- [33] S. I. Nikitenko, C. Cannes, C. Le Naour, P. Moisy and D. Trubert, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9497-9505.
- [34] M.-O. Sornein, C. Cannes, C. Le Naour, G. Lagarde, E. Simoni and J.-C. Berthet, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10419-10421.
- [35] M. L. Doche, J. Y. Hihn, F. Touyeras, J. P. Lorimer, T. J. Mason and P. M., *Ultrason. Sonochem.* **2001**, *8*, 291-298.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail, qui s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Université de Franche-Comté et le CEA Marcoule, était d'étudier l'influence des ultrasons de puissance sur les procédés électrochimiques en milieu liquide ionique. Ce mode d'agitation particulièrement efficace associé à des solvants innovants ouvre de larges perspectives d'applications dans le domaine de l'élaboration de revêtements métalliques et de la séparation des actinides.

Une revue bibliographique (**Partie A**) portant sur les liquides ioniques et les ultrasons de puissance constitue la première partie de ce travail. Le **premier chapitre**, est consacré aux liquides ioniques et à leurs propriétés, particulièrement celles qui influencent les mécanismes électrochimiques (hygroscopicité, densité, viscosité, conductivité électrique, fenêtre électrochimique). D'un liquide à l'autre une modulation des propriétés peut être obtenue en modifiant la nature et/ou la structure des ions constitutifs. Cette revue bibliographique nous a permis de sélectionner les liquides ioniques les plus adaptés à nos conditions d'utilisation : il s'agit des liquides ioniques basés sur la combinaison de l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (ou $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$) associé successivement à des cations N, N-dialkylimidazolium, N, N-dialkylpyrrolidinium et tétraalkylammonium. De par leurs propriétés physico-chimiques (hydrophobicité, conductivité électrique élevée, large fenêtre électrochimique et viscosité modérée), ces familles de liquides ioniques répondent favorablement au cahier des charges d'un électrolyte. Pour terminer, une revue des principales applications dans le domaine de l'électrochimie est présentée. Cette dernière permet notamment de souligner les inconvénients et difficultés d'utilisation des liquides ioniques en électrochimie (viscosité élevée, hygroscopicité prononcée) ainsi que les barrières technologiques à surmonter pour leur développement.

Dans le **second chapitre**, nous avons présenté les ultrasons de puissance et défini le principe physique de leur propagation dans les fluides. Les différentes interactions possibles entre l'onde et le milieu de propagation sont à l'origine des effets mécaniques, physiques et chimiques qui sont recherchés en sonochimie. Pour les développements en électrochimie, c'est l'augmentation du transfert de matière à l'électrode par les ultrasons qui est l'effet prédominant et recherché. Celui-ci a deux origines :

- Le flux convectif global qui induit un mouvement macroscopique du liquide. Ce dernier provient de l'atténuation de l'onde au sein du fluide.
- Le phénomène de cavitation acoustique qui induit une agitation locale (mésoscopique voire microscopique) très intense. Ce phénomène résulte de l'implosion des bulles de cavitation sous l'effet du champ de pression local.

La **partie B** concerne la caractérisation des électrolytes et du micro-sonoréacteur. Les quatre liquides ioniques qui font l'objet de notre étude ([Bmim] [Tf₂N], [Omim] [Tf₂N], [N1113] [Tf₂N] et [Bmpyr] [Tf₂N]) ainsi que trois types de mélanges synthétiques de viscosité contrôlée (« eau / PEG », « acétonitrile / PEG » et « acétonitrile / [Omim] [Tf₂N] ») ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie. Pour chaque électrolyte, nous avons déterminé la densité, le comportement rhéologique, la viscosité et la capacité calorifique. Du point de vue électrochimique, en plus de la fenêtre d'électro-inactivité de chaque solvant, des essais sont menés en utilisant un système redox de référence (Fe^{III}/Fe^{II}) pour déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive dans les différents milieux. Le comportement électrochimique du ferrocène a également été testé dans les différents liquides ioniques par comparaison avec l'acétonitrile. Quel que soit le solvant, le couple Fc⁺/Fc conserve son caractère réversible. Ce couple redox peut donc être utilisé comme référence interne dans le but de comparer pour un même liquide ionique les valeurs de potentiel mesurées pour d'autres systèmes électrochimiques. Les résultats montrent que, contrairement à ce qui est généralement admis, les faibles valeurs de coefficient de diffusion mesurées dans les liquides ioniques ne sont pas uniquement dues aux fortes viscosités de ces milieux. La structuration des liquides ioniques, qui induit un phénomène de relaxation moléculaire particulièrement lent, ainsi que le phénomène de solvatation de l'espèce électroactive participent également au ralentissement des phénomènes de transport.

Les connaissances capitalisées dans le **chapitre 2 de la partie A**, nous ont permis de concevoir et de dimensionner un micro-sonoréacteur adapté aux essais d'électrochimie en milieu liquide ionique. Ce dernier consiste en une cellule à double enveloppe dans laquelle vient s'insérer un transducteur de 25 mm de diamètre par la partie inférieure. Dans cette configuration, le transducteur n'est pas directement en contact l'électrolyte. L'onde est transmise au réacteur par l'intermédiaire du fluide caloporteur qui circule dans la double enveloppe et qui dans le cas présent assure aussi la continuité de la propagation de l'onde ultrasonore depuis l'émetteur jusqu'au milieu réactionnel. Cette configuration particulière, qui

consiste à déporter la sonde hors du volume réactionnel, induit de nombreuses pertes énergiques dans la double enveloppe. La transmission de l'onde au volume réactionnel est optimisée par l'application d'une légère surpression au liquide réfrigérant. Ce réacteur, d'une capacité de l'ordre de 7 mL, intègre un dispositif électrochimique à trois électrodes ainsi qu'une boucle de circulation gazeuse qui est introduite par sa partie supérieure. Le rendement de transmission ultrasonore dans le sonoréacteur a été caractérisé par des méthodes globales (calorimétrie et dosimétrie de Fricke) puis par une méthode locale (mesures électrochimiques de transfert de matière). En plus de valider la conception du réacteur, ces essais ont permis d'optimiser les paramètres expérimentaux. Il apparaît notamment qu'une surpression de 1,5 bars est un bon compromis entre l'optimisation de la transmission de l'onde et la préservation du sonoréacteur (risque d'éjection). Cette étude nous a également permis, au travers des mesures d'intensité transmise par calorimétrie, d'accéder à une grandeur étalon (I_t) qui sera très utile pour la suite de l'étude, puisqu'elle permet de travailler dans les mêmes conditions quels que soient le transducteur et la fréquence de l'onde utilisés.

La **partie C** concerne l'influence des ultrasons sur les propriétés des électrolytes ioniques et la cinétique de la réaction redox témoin ($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$) dans ces milieux. Nous avons testé deux fréquences (20 et 40 kHz) en maintenant une intensité transmise constante de $I_t = 0,9 \text{ W.cm}^{-2}$, valeur qui est l'une des seules accessibles dans tous les fluides étudiés. **Le premier chapitre de cette partie**, consacré au comportement électrochimique du système redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ montre que, à intensité transmise constante, on observe une amélioration significative du transfert de matière en présence d'ultrasons. Celle-ci demeure variable selon la nature du liquide ionique mais peut atteindre, pour du [Bmim] [Tf₂N], 5 fois la valeur obtenue sur une électrode tournant à 5 000 tr.min⁻¹.

Cette différence entre les différents électrolytes pourrait provenir des mécanismes élémentaires mis en jeu en présence d'ultrasons. En effet, comme nous l'avons vu dans la **partie A.2**, lorsqu'une onde se propage dans un fluide, cette dernière s'atténue progressivement en libérant de l'énergie sous forme de chaleur ainsi qu'en mettant le fluide en mouvement (courant acoustique). À ce mouvement macroscopique, vient s'ajouter la contribution de la cavitation acoustique. En effet, de par leur implosion asymétrique à proximité de la surface de l'électrode, les bulles de cavitation induisent une agitation locale très intense.

Selon l'électrolyte, la contribution relative de ces deux mécanismes élémentaires varie. Concernant les liquides ioniques, deux groupes peuvent être distingués :

- Le [N1113] [Tf₂N] et le [Bmpyr] [Tf₂N] pour lesquels l'agitation ultrasonore est d'une efficacité comparable à celle produite par une électrode tournant à 5 000 tr.min⁻¹.
- Le [Bmim] [Tf₂N] et le [Omim] [Tf₂N] pour lesquels l'agitation ultrasonore est beaucoup plus efficace que celle engendrée par une électrode tournant à 5 000 tr.min⁻¹.

Au vu des différents résultats et des propriétés des liquides ioniques testés, il apparaît que la cavitation, bien qu'étant un phénomène très important ne permet pas à elle seule d'expliquer les différences observées entre les différents liquides ioniques. Il semble donc que ce soit l'absorption de l'onde qui justifie ces écarts de comportement suivant les différences de viscosité. Les temps de relaxations contribuent également à des différences d'absorption car ils sont plus faibles pour les cations N, N-dialkylimidazolium (qui ont une structure planaire) que pour les cations tétraalkylammonium (qui ont une structure tétraédrique) et les cations N, N-dialkylpyrrolidinium (pour qui la structure est intermédiaire en raison de la présence de groupements alkyles de part et d'autre du plan du cycle). Enfin, les interactions entre les espèces électroactives et le liquide ionique semblent être une clef du problème, même si toute quantification est encore difficile.

Finalement, il apparaît que les ultrasons améliorent significativement le transfert électronique, probablement par une activation continue de la surface de l'électrode. Là encore une différence de comportement entre les différents liquides ioniques est observée : les liquides ioniques basés sur les cations N, N-dialkylimidazolium étant ceux qui réagissent le mieux aux ultrasons.

Le chapitre 2 de la partie C est dédié à l'étude de l'influence des ultrasons sur le [Bmim] [Tf₂N], qui est considéré ici comme le liquide ionique de référence. Ce dernier offre l'avantage d'être le moins visqueux des liquides ioniques testés. De plus, conformément à ce qui a été observé au chapitre 1 de la partie C, ce liquide ionique réagit bien aux ultrasons. Nous avons montré que les ultrasons peuvent conduire à la déshydratation des liquides ioniques. Même si le procédé sous ultrasons reste plus long qu'un procédé classique, ce dernier permet après 6 h d'irradiation de déshydrater les liquides ioniques dans les mêmes proportions qu'une déshydratation sous vide (3 mbars, 70 °C). Au cours des différents essais, nous avons constaté un changement de coloration du liquide ionique qui traduit une

dégradation partielle du liquide ionique par suite de l'exposition prolongée aux ultrasons. Des analyses par spectrophotométrie UV-visible montrent que le produit de dégradation à l'origine de la coloration du liquide ionique est formé régulièrement au cours de la sonication. Nous avons procédé à des analyses complémentaires par spectrométrie de masse électrospray dans le but d'identifier les produits de dégradation ionisés ou ionisables. Les résultats montrent que, même après 48 h de sonication, aucun produit de dégradation n'est détecté en quantité significative par cette méthode.

Enfin, **le dernier chapitre de la partie C** présente les premiers exemples d'application concrète de nos travaux. Dans un premier temps, nous avons 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 successivement dans l'eau et 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. Finalement, nous avons étudié le comportement électrochimique de 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 systèmes redox mis en jeu après sonolyse de la solution sont totalement différents de ceux initialement introduits. En particulier, la réaction de réduction observée après sonolyse conduit à la formation d'une couche passivante, peu adhérente, à la surface de l'électrode. L'allure générale de la courbe de polarisation, ainsi que la valeur de potentiel de pic laisse penser que l'irradiation ultrasonore de [UCl₆]²⁻ conduit, dans nos conditions, à la formation de [U^{VI}O₂Cl₄]²⁻. Les réactions anodiques n'ont pour l'heure pas été identifiées.

Nous disposons désormais d'un dispositif fiable permettant un contrôle plus aisé des conditions ultrasonores. Les essais réalisés ont mis en évidence l'intérêt de l'utilisation d'ultrasons en milieu liquide ionique. Il apparaît en effet que, en plus d'améliorer le transfert de matière ainsi que le transfert électronique, les ultrasons permettent aussi de déshydrater les liquides ioniques. La réalisation de dépôts métalliques à partir d'électrolytes ioniques montre que les ultrasons engendrent une modification significative de la structure cristalline des revêtements. Le développement de nouvelles applications dans ce domaine est maintenant facilité et constitue la suite logique de ce travail.

Toutefois, l'évaluation de la stabilité des liquides ioniques en présence d'ultrasons pose encore des difficultés. Bien que les essais réalisés ne montrent qu'une dégradation partielle du

liquide ionique au cours de la sonication (visible uniquement par un changement progressif de coloration du liquide ionique), aucune des analyses effectuées ne permet d'identifier ni de quantifier les produits de dégradation formés au cours de la sonolyse. Ce point sera donc à approfondir par des analyses complémentaires en multipliant les techniques analytiques pour analyser les phases liquides (par spectrophotométrie infrarouge, RMN_1H, RMN¹³C, RMN_19F...) ainsi que les gaz formés au cours de la sonication (par couplage GC-MS...).

Annexes

Annexe 1 : Généralités sur les ultrasons

I/ Production d'une onde ultrasonore :

Trois types de générateurs permettent de produire des ultrasons de puissance ^[1]. Nous pouvons distinguer les générateurs purement mécaniques tels que les sifflets, et les générateurs électromécaniques : transducteurs magnétostrictifs et piézoélectriques qui sont associés à des générateurs électriques.

1) Les générateurs mécaniques :

Les générateurs mécaniques les plus répandus sont les sifflets (**figure An.1.1**). Le premier sifflet, mis au point par Galton et al. ^[1], se compose d'un tube dans lequel un jet de gaz entre par un orifice pour atteindre une cavité résonnante dont la taille détermine la fréquence du son émis.

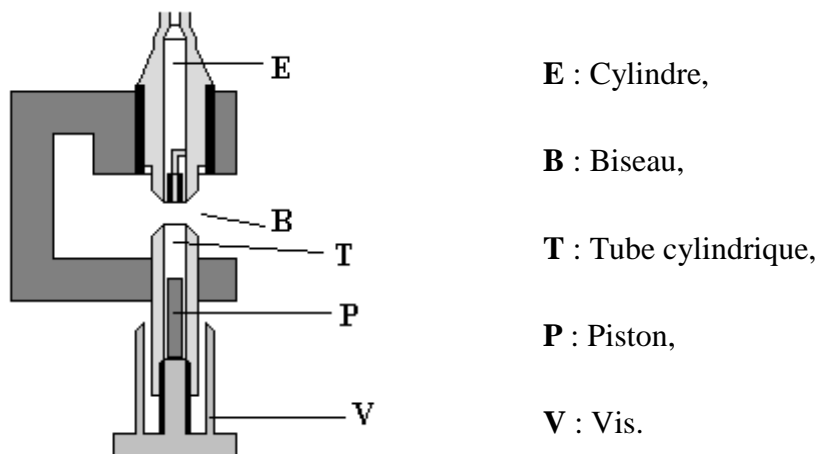


Figure An.1.1 : Schéma de principe du sifflet de Galton ^[1].

Avec ce type de sifflet, seuls les ultrasons de basses fréquences ($f < 100$ kHz) sont produits et leur intensité est insuffisante pour obtenir des effets chimiques. Les sifflets fonctionnent également avec les liquides. Dans ce cas, un jet de liquide à haute pression arrive au voisinage d'une lame fixée au niveau d'un nœud de vibration. La flexion de la lame sous l'effet du jet

de liquide provoque des vibrations. Ce système est généralement utilisé pour émulsifier des liquides grâce à la cavitation au niveau de la lame. Les sifflets ultrasonores peuvent également être utilisés pour la production d'aérosols. Lorsque le liquide entre dans une cavité résonnante, il est « atomisé » sous forme de microgouttelettes.

2) Les générateurs magnétostrictifs :

La magnétostriction, phénomène découvert en 1847 par Joule, est la faculté qu'ont certains matériaux ferromagnétiques de se déformer sous l'effet d'un champ magnétique. Les transducteurs magnétostrictifs furent les premiers systèmes employés à échelle industrielle pour produire des ultrasons de fortes intensités ^[1]. Ils se composent généralement d'un barreau de nickel ou d'alliage cobalt-nickel qui constitue le corps magnétique placé à l'intérieur d'un solénoïde (**figure An.1.2**).

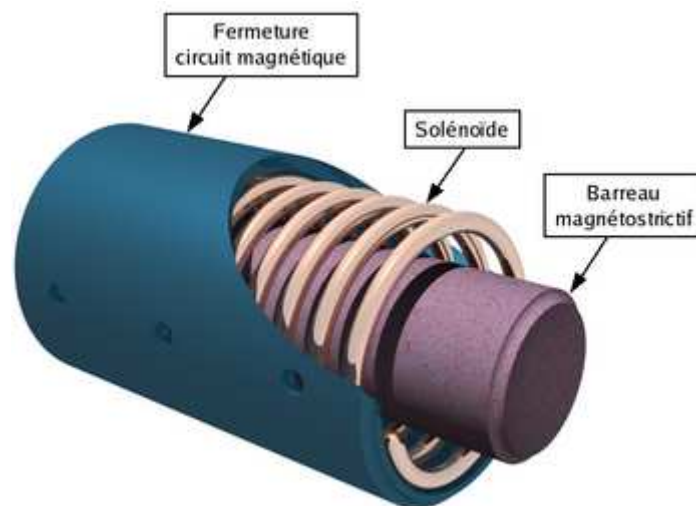


Figure An.1.2 : Schéma de principe d'un générateur magnétostrictif.

En appliquant un courant alternatif à la bobine, on induit des variations du champ magnétique et donc, des déformations périodiques du barreau. Pour obtenir une onde ultrasonore, il est nécessaire d'avoir une résonance entre la fréquence du champ magnétique alternatif et la fréquence propre du barreau. Dans ces conditions, lorsque des ondes stationnaires s'établissent dans le barreau et si la longueur du barreau est égale à la demi-longueur d'onde, les deux extrémités de celui-ci seront alors des ventres de mouvement. Les transducteurs magnétostrictifs sont réservés aux ultrasons de basses fréquences ($f < 100$ kHz) car l'augmentation de la fréquence conduirait à une diminution de la taille du barreau trop

importante et dans ce cas, il serait impossible de réaliser un bon couplage avec le milieu. Actuellement, les systèmes magnétostrictifs sont très peu utilisés, hormis pour des applications où de fortes puissances (plusieurs kW) sont nécessaires. Ce sont des dispositifs très robustes qui résistent à des températures supérieures à 180 °C. Cependant, le principal inconvénient de ces systèmes est leur faible efficacité par rapport à leur consommation électrique.

3) Les générateurs piézo-électriques :

Les transducteurs piézo-électriques sont les plus utilisés pour générer des ultrasons car ils présentent l'intérêt de couvrir une large gamme de fréquences comme de puissances acoustiques ^[2]. Les premiers transducteurs piézo-électriques étaient constitués de cristaux naturels de quartz dont les mailles élémentaires s'ordonnent sous l'effet d'une pression pour constituer un dipôle électrique. Actuellement, la plupart des transducteurs piézo-électriques sont constitués de matériaux ferroélectriques qui se polarisent sous l'effet d'un champ électrique. Il existe plusieurs grandes familles de matériaux piézo-électriques. Les familles les plus fréquemment utilisées sont les zirconotitanates de plomb ($\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$) et les zircotitanates de baryum ($\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$). En soumettant ce matériau à un champ électrique intense, les moments dipolaires des cristaux élémentaires s'alignent selon la direction du champ électrique. Ceci s'accompagne de contraintes mécaniques dont la libération lente engendre un retour progressif à l'état désordonné qui correspond au vieillissement des céramiques. Il faut aussi préciser qu'une élévation de la température tend à détruire l'alignement des dipôles élémentaires. En effet, si la céramique atteint une température critique, dite température de Curie (environ 320 °C pour les céramiques en zirconotitanate de baryum), alors le moment dipolaire macroscopique n'existe plus. La céramique aura alors perdu toutes ces propriétés piézo-électriques. Progressivement, les céramiques piézo-électriques ont remplacées les cristaux naturels car leurs températures de Curie sont nettement supérieures. De plus, ces céramiques permettent la réalisation de transducteurs de taille et de fréquence de résonance déterminée. La puissance transmise par les céramiques est cependant limitée, d'une part par la différence de potentiel applicable à ces dernières (qui doit être inférieure à la tension de claquage), et d'autre part par l'échauffement induit par les fortes puissances (la céramique ne devant pas dépasser la température de Curie).

II/ Propagation d'ondes planes dans un milieu infini :

Lorsqu'une vibration acoustique se propage, elle met en mouvement les particules de matière. Le milieu de propagation ne subit pas un mouvement d'ensemble, mais chaque « particule » oscille de part et d'autre de sa position d'équilibre et transmet le mouvement à ses voisins en produisant une alternance de zones de compression et de dépression (ou de raréfaction) (**figure An1.3**). Les ondes ultrasonores peuvent se propager dans tous les milieux possédant des propriétés d'élasticité (gaz, liquides et solides); c'est-à-dire qui sont déformables réversiblement ^[3].

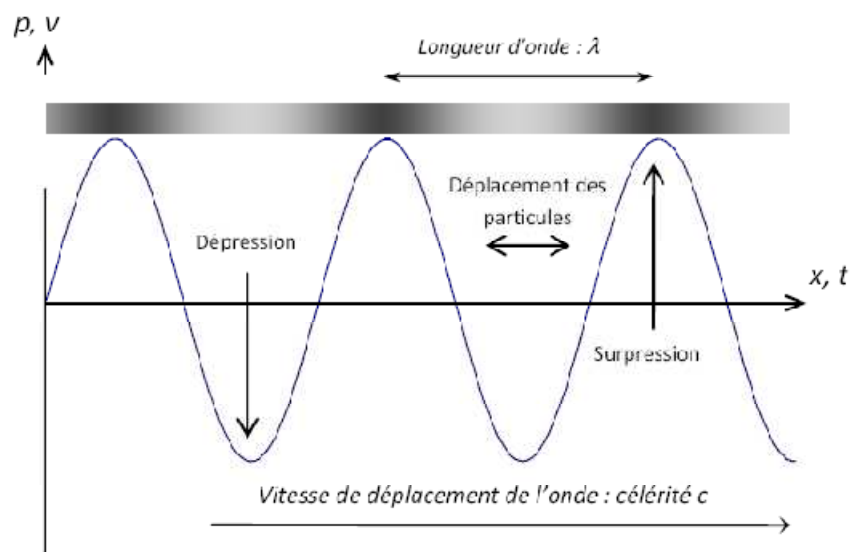


Figure An.1.3 : Modèle de propagation d'une onde.

Une onde est généralement caractérisée par le mode de vibration des particules. On distingue généralement les ondes longitudinales des ondes transversales.

- Une onde est dite longitudinale (ou de compression) lorsque la direction de vibration des particules est parallèle à la direction de propagation de l'onde. Les ondes longitudinales se propagent dans tous les milieux possédant des propriétés d'élasticité (solides, liquides et gaz).
- Une onde est dite transversale quand la direction de vibration des particules est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. Les ondes transversales ne se propagent que dans les solides ou les fluides très visqueux.

1) Rappels sur les ondes acoustiques :

Les principales grandeurs physiques à prendre en compte pour caractériser une onde acoustique sont les suivantes :

- La pression instantanée qui est induite par le passage de l'onde dans le liquide :

$$P = P_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{An.1.1})$$

- La valeur totale de la pression dans le liquide en un point donné :

$$P_{\text{tot}} = P + P_h \quad (\text{An.1.2})$$

$$P_h = \rho_0 \cdot g \cdot h \quad (\text{An.1.3})$$

- La fréquence :

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (\text{An.1.4})$$

- La période :

$$T_\omega = \frac{1}{f} \quad (\text{An.1.5})$$

- La longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (\text{An.1.6})$$

- Le nombre d'onde :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \quad (\text{An.1.7})$$

2) Équation de propagation de l'onde :

Les ondes planes n'ont pas de réalité physique car les transducteurs utilisés pour produire l'onde ultrasonore sont de dimension finie. La notion d'onde sphérique peut être utilisée pour décrire les champs acoustiques émis par la source, mais pour des raisons de commodité, nous

avons choisi de ne présenter l'équation de propagation de l'onde que dans le cas d'une onde plane.

L'équation régissant la propagation d'une onde plane unidirectionnelle dans un milieu infini, homogène et isotrope (c'est-à-dire des milieux présentant les mêmes propriétés dans toutes les directions de l'espace) est :

$$\frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{An.1.8})$$

On définit successivement :

- La compressibilité :

$$\chi = -\frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_s \quad (\text{An.1.9})$$

- La célérité de l'onde dans le milieu de propagation :

$$c = \frac{1}{\sqrt{\chi \cdot \rho_0}} \quad (\text{A1.n.10})$$

Pour établir l'équation de propagation **An.1.8**, plusieurs hypothèses sont faites ^[2] :

- La propagation de l'onde est supposée linéaire (c'est-à-dire que l'élongation est uniquement fonction du temps et de la distance à la source).
- Le milieu est supposé immobile. Les mouvements convectifs ne sont pas pris en compte.
- La gravité est négligeable.
- Les transformations induites par le passage de l'onde sont supposées adiabatiques.

Dans le cas où le milieu est infini (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'onde régressive) et où la solution est périodique et s'annule à $t = 0$ et en $x = 0$, l'équation **An.1.8** admet une solution de la forme :

$$P(x, t) = P_{\max} \cdot \sin \left[\frac{\omega}{c} \cdot (c \cdot t - x) \right] = P_{\max} \cdot \sin \left[\omega t - \frac{\omega}{c} \cdot x \right] \quad (\text{An.1.11})$$

La vitesse et le déplacement d'une particule de fluide sont explicités à l'aide de la relation suivante :

$$P = \rho.c. \frac{\partial A}{\partial t} = \rho.c.v \quad (\text{An.1.12})$$

À partir des équations **An.1.11** et **An.1.12**, il est possible de calculer l'amplitude des oscillations d'une particule de fluide.

$$A(x, t) = -A_{\max} \cdot \cos\left(\omega.t - \frac{\omega}{c}.x\right) \quad (\text{An.1.13})$$

Avec A_{\max} , l'amplitude maximale du déplacement de la particule :

$$A_{\max} = \frac{P_{\max}}{\rho.c.\omega} \quad (\text{An.1.14})$$

La pression et le déplacement des particules de fluide induites par le passage de l'onde au sein du milieu de propagation sont donc déphasés de $\frac{\pi}{2}$.

3) Célérité de d'onde :

D'après l'équation **An.1.9**, la célérité de l'onde dans le milieu de propagation est égale à :

$$c = \frac{1}{\sqrt{\chi.\rho_0}} \quad (\text{An.2.9})$$

Or, la masse volumique à l'état non perturbé est une grandeur intrinsèque, caractéristique des matériaux. Connaissant l'expression du coefficient isentropique de compressibilité, nous pouvons trouver une expression de la célérité de l'onde dans un matériau donné :

➤ Cas d'un gaz :

Dans le cas d'un gaz parfait, la compressibilité isentropique est donnée par la **relation An.1.15** :

$$\chi = -\frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_s = \frac{1}{\gamma.P} \quad (\text{An.1.15})$$

Avec :
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (\text{An.1.16})$$

$$p = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M} \quad (\text{An.1.17})$$

La célérité de l'onde dans un gaz parfait a pour expression :

$$c = \sqrt{\frac{\gamma \cdot R \cdot T_0^*}{M}} \quad (\text{An.1.18})$$

Pour les gaz, la vitesse de l'onde est généralement de l'ordre de quelques centaines de m.s^{-1} .

Pour un gaz parfait, la célérité de l'onde n'est fonction que de la température. Dans le cas d'un gaz réel, la vitesse dépend également de la pression mais son influence reste cependant négligeable. À titre d'exemple, la célérité du son dans de l'argon à température et pression usuelles ($25\text{ }^\circ\text{C}$; 1 bar) vaut 321 m.s^{-1} alors qu'à la même température et pour une pression de 1 000 bars, la vitesse est de 312 m.s^{-1} .

➤ **Cas d'un liquide :**

Contrairement aux gaz, il n'existe pas de relation d'état simple exprimant la compressibilité des liquides en fonction d'autres paramètres. Étant donné que la densité moyenne des liquides est environ 1 000 fois plus importante que celle des gaz et que leur compressibilité est environ 10 000 fois plus petite, la vitesse du son dans les liquides est alors de quelques km.s^{-1} .

➤ **Cas d'un solide :**

La propagation du son dans les solides serait impossible si ces solides étaient parfaits puisque aucune déformation ne pourrait s'y produire. En fait, toutes les matières sont déformables. La masse volumique et la compressibilité des solides ne dépendent quasiment pas de la température et de la pression. La théorie de l'élasticité permet de déterminer le coefficient de compressibilité des solides. Dans le cas de solides isotropes, les équations fondamentales de la théorie d'élasticité ont été établies par Cauchy et Poisson. Ces équations

permettent de déterminer les vitesses de propagation des différents types d'onde à partir du module de Young E , du coefficient de Poisson σ_p et de la masse volumique ρ .

$$c = \sqrt{\frac{E_y}{\rho}} \cdot f(\sigma_p) \quad (\text{An.1.19})$$

$f(\sigma_p)$ est une fonction du coefficient de Poisson qui dépend du mode de propagation de l'onde.

➤ Pour les ondes longitudinales :

$$c_L = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \cdot \sqrt{\frac{1-\sigma_p}{(1+\sigma_p) \cdot (1-2\sigma_p)}} \quad (\text{An.1.20})$$

➤ Pour les ondes transversales :

$$c_T = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2(1+\sigma_p)}} \quad (\text{An.1.21})$$

Milieu	$c / (\text{m.s}^{-1})$	Milieu	$c / (\text{m.s}^{-1})$
Eau (20°C) ; C_L	1483	Dioxyde de carbone (25 °C) ; C_L	258
Éthanol (20 °C) ; C_L	1162	Acier (1 % C) (25 °C) ; C_L C_T	5940
Éthylène glycol (25 °C) ; C_L	1658		3220
Mercure (25 °C) ; C_L	1450	Verre (25 °C) C_L C_T	3500-6000
Air sec (25 °C) ; C_L	346		2000-3500

Tableau An.1.1 : Célérité des ondes acoustiques dans différents milieux ^[4].

4) Énergie, intensité et puissance acoustique :

Lors de sa propagation, une onde acoustique transmet au milieu une certaine quantité d'énergie sous forme d'énergie cinétique et d'énergie potentielle. Dans le cas d'une onde plane progressive se propageant dans un milieu élastique, l'énergie potentielle d'un élément de volume V suivant l'action de la pression qui subit une élongation $\frac{\partial A}{\partial x}$, est donnée par :

$$E_{\text{Pot}} = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot c^2 \cdot V \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)^2 \quad (\text{An.1.22})$$

La perte d'énergie acoustique sous forme de chaleur, du fait des frottements, est négligée. Par conséquent, l'élément de volume (de masse m) a une énergie cinétique égale à :

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot u^2 = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot V \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)^2 \quad (\text{An.1.23})$$

L'énergie totale par unité de volume e_t vaut :

$$e_t = \frac{(E_c + E_p)}{V} = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot c^2 \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)^2 \quad (\text{An.1.24})$$

$$e_t = \rho \cdot A_{\text{max}}^2 \cdot \omega^2 \cdot \sin^2 \left(\omega t - \frac{\omega}{c} x \right) \quad (\text{An.1.25})$$

L'énergie acoustique E_a , contenue dans un cylindre de section Ω et de hauteur λ_a parcourue en un temps t_a , s'exprime par l'intégrale de la fonction e_t sur l'élément de volume.

$$E_a = \rho \cdot A_{\text{max}}^2 \cdot \omega^2 \cdot \Omega \cdot \int_0^{\lambda_a} \sin^2 \left(\omega t - \frac{\omega}{c} x \right) dx \quad (\text{An.1.26})$$

$$E_a = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot A_{\text{max}}^2 \cdot \omega^2 \cdot \Omega \cdot \lambda_a \quad (\text{An.1.27})$$

L'intensité acoustique I_a , exprimée en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ (ou $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$), se définit comme l'énergie par unité de surface et de temps s'écrit :

$$I_a = \frac{E_a}{\Omega \cdot t} = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot c \cdot A_{\text{max}}^2 \cdot \omega^2 \quad (\text{An.1.28})$$

I_a peut également s'écrire en fonction de la pression acoustique, sous la forme suivante :

$$I_a = \frac{1}{2} \cdot \frac{P_{\text{max}}^2}{\rho \cdot c} \quad (\text{An.1.29})$$

On définit alors la puissance acoustique :

$$W_a = \frac{E_a}{t} = I_a \cdot \Omega \quad (\text{An.1.30})$$

III/ Propagation d'ondes dans un espace clos :

En sonochimie, les milieux de propagation sont finis et correspondant aux limites du réacteur ou de la phase liquide. L'onde est réfléchiée aux interfaces (frontières entre deux milieux possédant des propriétés acoustiques différentes), donnant naissance à un système d'ondes progressives et régressives. Dans certaines conditions, un système d'ondes stationnaires peut s'établir.

1) Phénomènes de réflexion et de réfraction :

Lorsqu'une onde incidente (i) progressive (c'est-à-dire pour laquelle le sens de propagation se fait selon les x positifs) atteint une interface entre deux milieux (notés 1 et 2), alors une partie de celle-ci est réfléchiée (r) sous la forme d'une onde régressive (orientée selon les x négatifs) (**figure An.1.4**). L'onde réfléchiée et l'onde incidente se superposent. L'autre partie de l'onde incidente est réfractée ou transmise (t) dans le second milieu sous la forme d'une onde progressive.

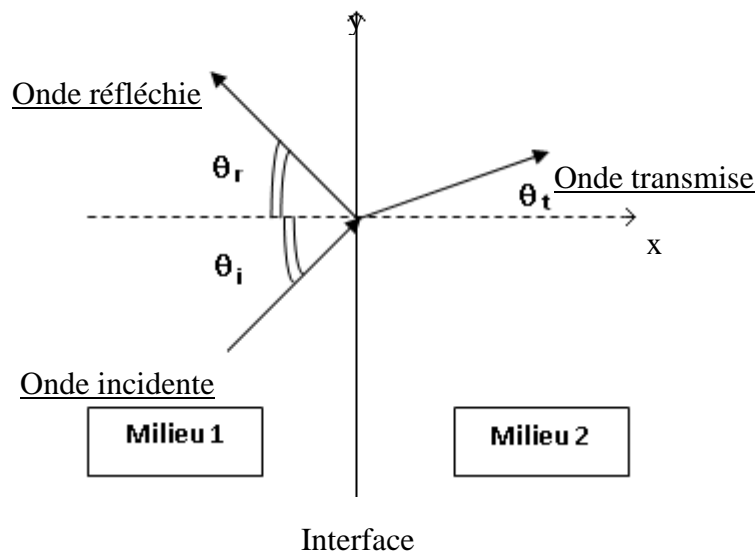


Figure An.1.4 : Réflexion et transmission d'une onde incidente sur une surface plane.

La continuité de la surpression et de la vitesse à l'interface impose que :

- La pression totale doit être la même de part et d'autre de l'interface :

$$P_t = P_r + P_i \quad (\text{An.1.31})$$

- La conservation de la quantité de mouvement de part et d'autre de l'interface est respectée, c'est-à-dire :

$$v_t \cdot \cos(\theta_t) = v_i \cdot \cos(\theta_i) - v_r \cdot \cos(\theta_r) \quad (\text{An.1.32})$$

Sachant que la réflexion et la transmission des ondes acoustiques sont régies par les lois de Snell-Descartes, on a : $\theta_i = \theta_r$ et $\frac{\sin(\theta_i)}{c_1} = \frac{\sin(\theta_t)}{c_2}$.

Pour des milieux sans perte d'énergie, il est possible de définir un coefficient de réflexion **R** ainsi qu'un coefficient de transmission **T** à partir des impédances acoustiques des deux milieux (l'impédance acoustique étant le rapport entre la pression acoustique P_1 et la vitesse de propagation de l'onde v_1). L'impédance acoustique caractérise l'aptitude d'un matériau à résister au passage d'une onde sonore. Elle s'exprime généralement en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ou en Rayleigh ($1 \text{ Rayl} = 1 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

$$Z_1 = \frac{P_1}{v_1} \quad (\text{An.1.33})$$

L'équation d'Euler pour une onde monochromatique s'écrit :

$$\rho_0 \cdot j \cdot \omega \cdot \vec{v}_1 = j \cdot \vec{k} \cdot P_1 \quad (\text{An.1.34})$$

Le vecteur vitesse \vec{v}_1 et le vecteur d'onde \vec{k} sont colinéaires : il est alors possible de définir un vecteur unitaire « \vec{u}_x » ayant la même direction qu'eux. En posant $\vec{v}_1 = v_1 \cdot \vec{u}_x$ et $\vec{k} = k \cdot \vec{u}_1$, la relation **A.2.35** peut être exprimée de la manière suivante :

$$\rho_0 \cdot j \cdot \omega \cdot v_1 = j \cdot k \cdot P_1 \quad (\text{An.1.35})$$

Le rapport entre la pulsation de l'onde et le nombre d'onde étant égal à la célérité du son $\frac{\omega}{k} = c$, nous avons donc :

$$P_1 = \rho_0 \cdot c \cdot v_1 \quad (\text{An.1.36})$$

Les champs de pression acoustique et de vitesse sont proportionnels et vibrent en phase. Dans le cas d'une onde régressive, le vecteur d'onde s'écrit $\vec{k}' = -\vec{k} = -k \cdot \vec{u}_x$. L'équation d'Euler s'écrira alors :

$$\vec{P}_1 = -\rho_0 \cdot c \cdot \vec{v}_1 \quad (\text{An.1.37})$$

Les deux champs sont toujours proportionnels ; cependant ils sont en opposition de phase. Les relations **A.2.37** et **A.2.38** ne dépendent pas de la nature de l'onde. De plus, les champs de pression et de masse volumique sont toujours en phase. Nous avons donc :

$$P_1 = \pm \rho_0 \cdot c \cdot v_1 \quad (\text{An.1.38})$$

$$\rho_1 = \frac{P_1}{c^2} \quad (\text{An.1.39})$$

On définit l'impédance acoustique par la relation suivante :

$$Z = \rho_0 \cdot c = \sqrt{\frac{\rho_0}{\chi}} \quad (\text{An.1.40})$$

Les liquides sont généralement plus denses que les gaz. De même, leur compressibilité est moindre. Il apparaît donc que l'impédance acoustique sera plus grande pour les liquides que pour les gaz. Pour les solides, cette impédance sera encore plus élevée (**Tableau An.1.2**).

Milieu	ρ / (kg.m ⁻³)	c / (m.s ⁻¹)	Z / (kg.m ⁻² .s ⁻¹)
Eau	1000	1483	1,5.10 ⁶
[Bmim] [Tf ₂ N]	1430	1238 ^[5]	1,8. 10 ⁶
Air	1,29	344	413
Verre	2200	6050	13,3.10 ⁶

Tableau An.1.2 : Impédances acoustiques caractéristiques de différents milieux.

Les coefficients de Réflexion et de Transmission sont déterminés à partir des impédances acoustiques des deux milieux.

$$\mathbf{R} = \frac{P_r}{P_i} = \frac{Z_2 \cdot \cos(\theta_i) - Z_1 \cdot \cos(\theta_t)}{Z_1 \cdot \cos(\theta_t) + Z_2 \cdot \cos(\theta_i)} \quad (\text{An.1.41})$$

$$\mathbf{T} = \frac{P_t}{P_i} = \frac{2Z_2 \cdot \cos(\theta_i)}{Z_1 \cdot \cos(\theta_t) + Z_2 \cdot \cos(\theta_i)} \quad (\text{An.1.42})$$

La somme des flux réfléchis et transmis est égale au flux incident, soit :

$$\mathbf{R} + \mathbf{T} = 1 \quad (\text{An.1.43})$$

R et **T** sont indépendants du sens de propagation des ondes. Si l'impédance du milieu 2 est très petite devant celle du milieu 1 alors **R** tend vers 1. Dans ce cas, la réflexion peut être considérée comme totale. Ce cas correspond à une interface air / eau (**Tableau An.1.3**).

Interface	R / (%)	T / (%)
Eau / Air	99,94	0,06
Eau / [Bmim] [Tf ₂ N]	90,91	9,09
Verre / Eau	79,73	20,27

Tableau An.1.3 : Exemple de valeurs de coefficients de réflexion et de transmission pour différents milieux.

2) Établissement des ondes stationnaires :

Lorsqu'une onde se propage dans un milieu fini, elle subit des réflexions multiples aux interfaces. La pression acoustique totale induite par l'onde sonore est la somme des pressions acoustiques liées au passage de l'onde incidente et de l'onde réfléchie.

La pression acoustique induite par le passage d'une onde incidente supposée plane, sinusoïdale et non amortie est donnée par la relation :

$$P_i = P_{i\max} \cdot \sin(\omega t - k \cdot x) \quad (\text{An.1.44})$$

Dans le cas d'une réflexion de l'onde incidente sous incidence normale, la pression acoustique engendrée par passage de l'onde réfléchie est :

$$P_r = P_{r\max} \cdot \sin(\omega t + k \cdot x) \quad (\text{An.1.45})$$

L'onde résultante s'écrit comme la somme des deux ondes :

$$P = P_i + P_r = P_{i\max} \cdot \sin(\omega t - k \cdot x) + P_{r\max} \cdot \sin(\omega t + k \cdot x) \quad (\text{An.1.46})$$

Si la réflexion à l'interface est totale (cas d'une interface air/eau), alors l'amplitude de la pression induite par le passage de l'onde incidente est égale à l'amplitude de la pression induite par le passage de l'onde réfléchie.

$$P_{i\max} = P_{r\max} = P_{\max} \quad (\text{An.1.47})$$

$$P = P_{\max} \cdot [\sin(\omega t - k \cdot x) + \sin(\omega t + k \cdot x)] \quad (\text{An.1.48})$$

$$P = 2P_{\max} \cdot [\cos(k \cdot x) \cdot \sin(\omega t)] \quad (\text{An.1.49})$$

C'est une équation à variables séparées. La dépendance spatio-temporelle n'existe plus, nous avons une période temporelle $T_\omega = \frac{2\pi}{\omega}$ et une période spatiale (ou longueur d'onde)

$T_x = \lambda = \frac{2\pi}{k}$. Il est très important de remarquer que cette longueur d'onde n'a aucune similitude avec l'onde progressive car le découplage des variables supprime la notion de propagation. Cette onde, ne se déplaçant plus dans l'espace, est appelée onde stationnaire. La

pression acoustique s'annule pour les points vérifiant la relation $x = (2n + 1) \cdot \frac{\pi}{2k} = (2n + 1) \cdot \frac{\lambda}{4}$ avec n entier naturel. Ces points particuliers sont appelés des nœuds de pression. Les points vérifiant la relation $x = n \cdot \frac{\pi}{k} = n \cdot \frac{\lambda}{2}$ constituent des ventres de pression. Pour une réflexion totale de l'onde à l'interface, la pression aux ventres oscille entre deux extrema ($\pm 2 P_{\max}$). La même démonstration peut être faite en prenant en compte le déplacement des particules. Le déplacement $A(t, x)$ étant déphasé de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la pression, les ventres de pression correspondent donc à des nœuds de déplacement et réciproquement.

Dans le cas d'une onde plane, des plans équidistants s'établissent perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde. Ces plans sont tour à tour des ventres et des nœuds de pression, distants entre eux de $\frac{\lambda}{4}$. Les ventres de pression se situent aux abscisses $x = n \cdot \frac{\lambda}{2}$ et les nœuds de pression aux abscisses $x = (2n + 1) \cdot \frac{\lambda}{4}$. Dans le cas où la surface réfléchissante est une interface rigide (comme par exemple l'interface eau / verre), le déplacement des particules au niveau de la paroi est nul (**figure An.1.5**). Dans le cas d'une interface libre (comme par exemple l'interface air / eau), c'est la surpression qui est nulle à l'interface (**figure An.1.6**).

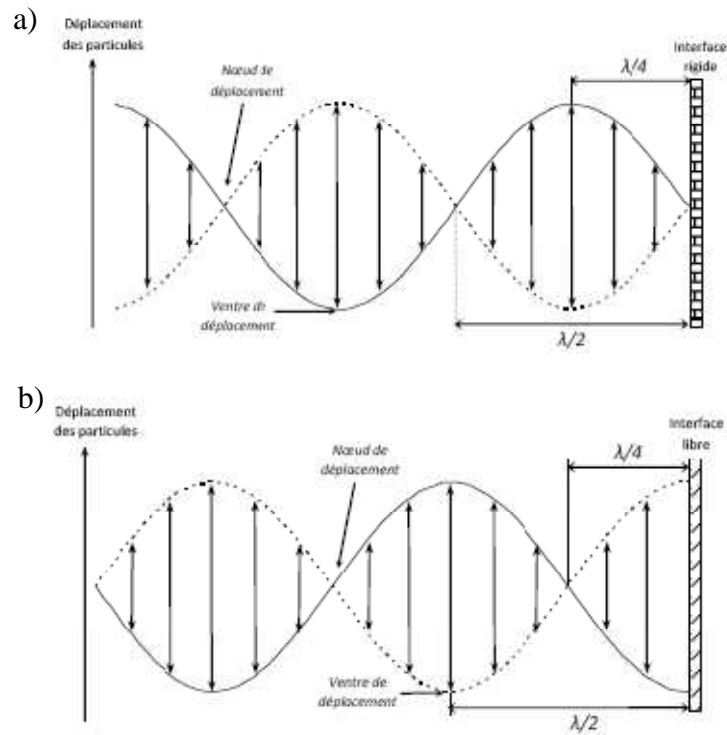


Figure An.1.5 : Établissement d'une onde stationnaire par : (a) Réflexion d'une onde de déplacement sur une interface rigide ; (b) Réflexion d'une onde de déplacement sur une interface libre ^[6].

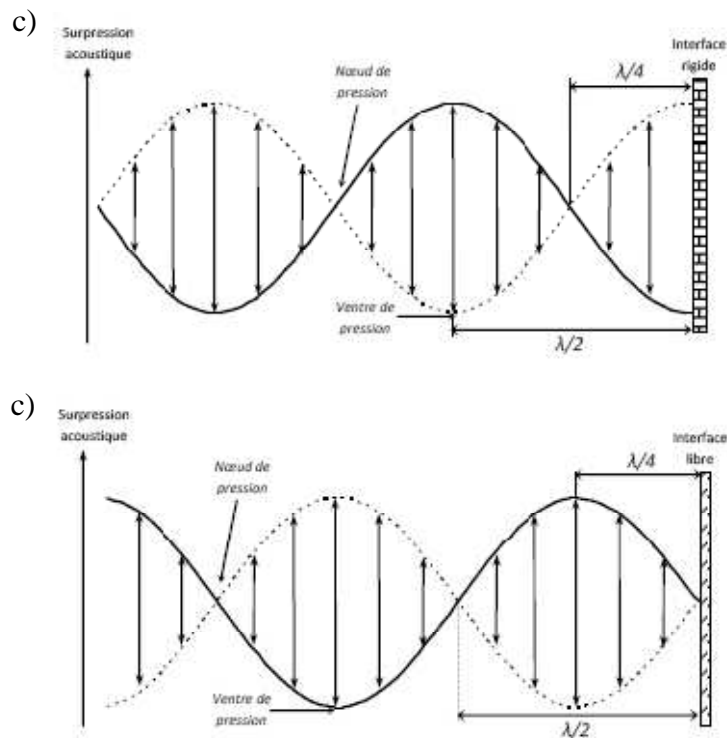


Figure An.1.6 : Établissement d'une onde stationnaire par : (a) Réflexion d'une onde de pression sur une interface rigide ; (b) Réflexion d'une onde de pression sur une interface libre ^[6].

3) Atténuation de l'onde :

Jusqu'ici, nous avons négligé les pertes d'énergies lors de la propagation de l'onde sonore, ce qui correspond à un système idéal. Or, dans un fluide réel, une fraction plus ou moins importante de l'énergie vibratoire est dissipée. Il y a alors amortissement de l'onde acoustique.

Le déplacement des particules de fluide au passage d'une onde amortie à une distance x de la source s'écrit :

$$A = A_{\max} \cdot \exp^{(-\alpha_{\text{att}} \cdot x)} \quad (\text{An.1.50})$$

Avec α , le coefficient d'atténuation acoustique (en m^{-1}).

De même, la décroissance de l'intensité acoustique s'écrira :

$$I = I_0 \cdot \exp^{(-2\alpha_{\text{att}} \cdot x)} \quad (\text{An.1.51})$$

Nous pouvons remarquer que l'intensité acoustique diminue plus vite que l'amplitude de déplacement.

Deux phénomènes sont à l'origine de l'atténuation de l'onde :

- **La diffusion du rayonnement ultrasonore** dans toutes les directions de l'espace à cause de l'hétérogénéité dans le milieu de propagation, comme par exemple des bulles de cavitation.
- **L'absorption de l'onde** qui est due à trois causes :
 - ✓ La viscosité du fluide qui est à l'origine des frottements internes des particules du fluide entre elles mais aussi des particules du fluide sur les parois.

Le coefficient d'amortissement dû à la viscosité du fluide s'écrit :

$$\alpha_{\text{vis}} = \frac{\omega^2}{2 \cdot \rho_0 \cdot c^3} \cdot \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_d \right) \quad (\text{An.1.52})$$

Avec, η_d le coefficient de viscosité de cisaillement (ou viscosité dynamique), qui est lié aux contraintes tangentielles lors du glissement relatif de deux couches de fluide adjacentes, et η_v

le coefficient de viscosité de volume (second coefficient de viscosité) qui est lié aux variations de volume du fluide ($\eta_v = \lambda_1 + \frac{2}{3}\mu_1$).

- ✓ La conductivité thermique qui est responsable des échanges de chaleur entre les zones comprimées (dont la température augmente) et les zones du fluide relaxées (dont la température diminue).

D'après Mason et Lorimer ^[7], il faut prendre en compte l'absorption acoustique due à la conductivité thermique du fluide. En effet, il existe des échanges de chaleur entre les zones de compression (qui subissent une élévation de la température) et les zones de relaxation (qui subissent une baisse de la température). Il apparaît qu'une unité de volume donnera moins d'énergie lors de sa détente qu'elle n'en a reçue lors de sa compression. Il y a donc une perte d'énergie acoustique. Une expression du coefficient d'atténuation dû à l'absorption thermique a été établie par Kirchoff :

$$\alpha_{th} = \frac{\omega^2}{2\rho_0 \cdot c^3} \cdot \frac{K \cdot (\gamma - 1)}{C_p} \quad (\text{An.1.53})$$

- ✓ La relaxation moléculaire qui traduit, pour un fluide polyatomique, un échange d'énergie entre l'onde acoustique et les mouvements internes des molécules (translation, rotation, vibration).

Selon Jordan ^[8], il faut introduire un facteur de relaxation moléculaire dans le calcul de l'absorption acoustique. Pour Fox et Rock, ce facteur de relaxation est à prendre en compte pour les basses fréquences, mais devient négligeable pour les hautes fréquences, quand la période du signal est plus courte que le temps de relaxation (τ) ^[9]. Dans le cas où le temps de relaxation du liquide est beaucoup plus faible que la période de l'onde (c'est-à-dire, lorsque la fréquence de l'onde est faible), le coefficient d'atténuation dû à la relaxation moléculaire s'écrit ^[10] :

$$\alpha_{rel} = \frac{\omega^2 \tau}{2c} \quad (\text{An.1.54})$$

L'absorption acoustique totale (α) comporte donc un terme dû à la viscosité (α_{vis}), un terme dû à la conductivité thermique du fluide (α_{th}) ainsi qu'un terme dû à la relaxation moléculaire (α_{rel}) :

$$\alpha_{\text{att}} = \alpha_{\text{vis}} + \alpha_{\text{th}} + \alpha_{\text{rel}} = \frac{\omega^2}{2 \cdot \rho_0 \cdot c^3} \cdot \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_d + \frac{k_T \cdot (\gamma - 1)}{C_p} \right) + \frac{\omega^2 \tau}{2c} \quad (\text{An.1.55})$$

L'inconvénient de cette expression est que la valeur de η_v ne peut être calculée théoriquement et ne peut être déterminée qu'en mesurant le coefficient d'absorption acoustique de l'onde dans le milieu considéré.

Fox et Rock ont étudié l'absorption des ondes sonores à des fréquences variant de 7 à 50 MHz ^[9]. Cette étude a permis d'établir une relation empirique qui donne le coefficient d'absorption acoustique en fonction de la fréquence de l'onde et du milieu considéré. À titre d'exemple : $\alpha_{\text{eau}} = 21,5 \cdot 10^{-15} f^2$ et $\alpha_{\text{air}} = 5,6 \cdot 10^{-7} f^2$. Cependant, il est important de noter que cette étude n'a été réalisée que pour de très hautes fréquences et que relations ainsi obtenues ne sont donc pas applicable aux basses fréquences.

Il faut remarquer que, dans le cas de liquides, les valeurs de α mesurées sont fréquemment plusieurs centaines de fois plus élevées que les valeurs théoriques ce qui induit une absorption beaucoup plus rapide de l'onde. L'écart ainsi observé est dû aux différentes hypothèses formulées. En effet, pour les calculs théoriques, le fluide est généralement considéré comme incompressible. Cette hypothèse permet de s'affranchir de l'influence du second coefficient de viscosité. De plus, la contribution de la relaxation moléculaire est généralement négligée. Finalement, les calculs théoriques sont généralement effectués en supposant un milieu parfaitement homogène. Cette dernière hypothèse est d'autant plus fautive que l'on se place dans le cadre d'un milieu cavitant.

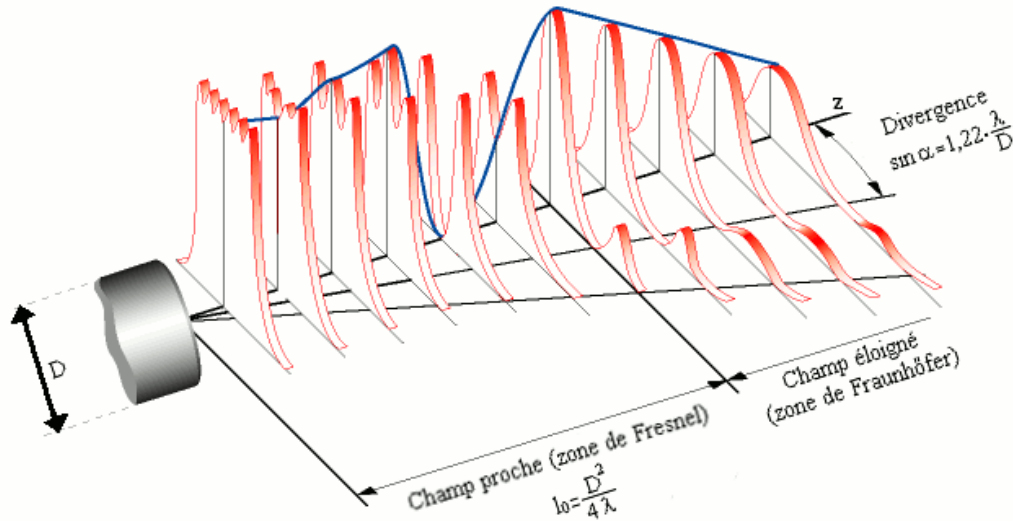
D'après Nyborg ^[11] les bulles vibrant dans un champ acoustique agissent comme autant de sources secondaires. Leurs oscillations créent un champ acoustique qui se superpose au champ acoustique ambiant. Dans l'eau, le coefficient d'atténuation dû aux bulles s'écrit :

$$\alpha_{\text{bulles}} = \frac{291}{\delta} \cdot \pi R_0^2 \quad (\text{An.1.56})$$

4) Représentation du champ acoustique :

Lorsqu'un transducteur circulaire (assimilable en première approximation à un piston) est mis en vibration par un signal sinusoïdal, il émet une onde qui donne naissance à un réseau complexe d'interférences. La **figure An.1.6** montre l'allure théorique en trois dimensions de

la répartition de l'intensité de l'onde le long son axe de propagation et au dessus du transducteur. Le champ ultrasonore est décomposé en deux zones : la zone de Fresnel (ou zone proche) et la zone de Fraunhofer (ou zone éloignée).



Hypothèses :

- émetteur circulaire vibrant comme un piston,
- émission harmonique continue,
- milieu de propagation homogène, isotrope et non dispersif.

Figure An.1.6 : Représentation schématique du faisceau acoustique émis par un transducteur circulaire ^[12].

➤ **La zone de Fresnel (zone proche) :**

Dans cette zone, la répartition des intensités est complexe. L'intensité acoustique s'annule en plusieurs points de l'axe et atteint des maxima dans le plan radial. Pour un transducteur

circulaire de rayon R_t , la longueur (l_0) de cette zone est égale à $\frac{R_t^2}{\lambda}$.

L'amplitude de pression engendrée par ce transducteur circulaire de rayon R_t en un point M sur son axe de révolution est donnée par la relation suivante :

$$P(M) = 2 \cdot \rho \cdot c \cdot A_{\max} \cdot \sin\left(\frac{k}{2}\left(\sqrt{z_M^2 + R_t^2} - z_M\right)\right) \quad (\text{An.1.57})$$

L'intensité au point M sera :

$$I(M) = I_0 \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \left(\sqrt{z^2 + R_t^2} - z \right) \right) \quad (\text{An.1.58})$$

Si $z \gg R_t$ alors :

$$\frac{I(M)}{I_0} = \sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \cdot \left(\sqrt{z^2 + R_t^2} - z \right) \right) \quad (\text{An.1.59})$$

Le dernier maximum se situe à une distance z_L tel que le rapport de l'intensité au point (M) sur l'intensité maximale soit égal à 1.

$$\frac{I(M)}{I_0} = 1 = \sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \left(\sqrt{z_L^2 + R_t^2} - z_L \right) \right) \quad (\text{An.1.60})$$

D'où :

$$z_L = \frac{\lambda}{4} - \frac{R_t^2}{\lambda} \quad (\text{An.1.61})$$

➤ **La zone de Fraunhofer (ou zone éloignée) :**

Dans cette zone, l'amplitude de l'onde décroît de façon monotone. La répartition d'intensité est conservée : le maximum de pression est toujours centré sur l'axe du transducteur. Nous pouvons cependant constater l'élargissement continu du lobe central au fur et à mesure de la progression spatiale de l'onde dans le milieu (**figure An.1.6**). Ce phénomène est caractérisé par l'angle de divergence « θ » qui relie l'élargissement du faisceau à l'éloignement du transducteur. L'angle de divergence θ donné par la **relation An.1.62**.

$$\sin \theta = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{2R_t} \quad (\text{An.1.62})$$

Le **tableau An.1.4** regroupe quelques exemples de valeurs calculées pour de l'eau.

f / (kHz)	λ / (cm)	l_0 / (cm)	θ / (°)
20	7,42	0,84	3,6
40	3,71	1,68	1,76
60	2,47	2,53	1,21

Tableau An.1.4 : Valeurs de longueur d'onde et de longueur de la zone de champs proche calculées pour quelques fréquences.

Dans leurs travaux Dahnke *et al.* ^[13] ont proposé un modèle qui permet de simuler en trois dimensions la propagation du champ de pression dans un milieu homogène. Les calculs ont été réalisés pour des transducteurs circulaires de 25 et 50 kHz avec différentes géométries de réacteur ^[13, 14]. La figure **An.1.7** représente le champ acoustique de transducteurs circulaires dans un plan infini (c'est-à-dire sans condition limite fixée) et homogène.

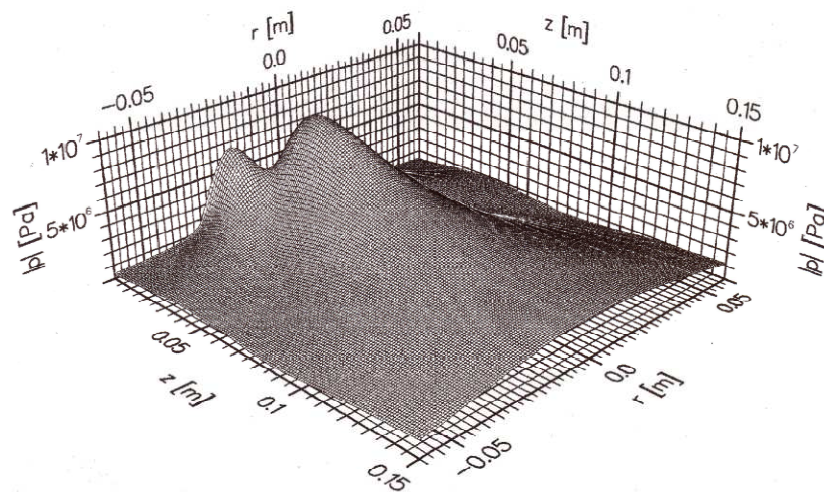


Figure An.1.7 : Représentation d'un champ de pression dans un milieu homogène et sans conditions limites pour un transducteur circulaire de 50 kHz ^[13].

D'autres simulations ont été effectuées en imposant des conditions limites liées notamment à la configuration géométrique du sonoréacteur ^[13, 14]. À titre d'exemple, la figure An.1.8 présente les résultats d'une simulation réalisée dans le cas d'un transducteur circulaire de 50

kHz plongeant dans un réacteur rectangulaire (**figure An.1.8**) ^[13]. La simulation obtenue montre une succession de maxima et de minima comparables à l'effet d'un champ de pression dans un tube de Kundt (dispositif expérimental permettant de mettre en évidence les ondes stationnaires sonores dans un tube rempli d'air). Dans le cas d'un réacteur cylindrique, la simulation réalisée pour une fréquence de 50 kHz (figure An.1.9) montre des différences pour les maxima situés au centre du réacteur le long de l'axe z. Ces différences sont attribuables aux interférences dues à la réflexion des ondes sur les parois incurvées du réacteur ^[13].

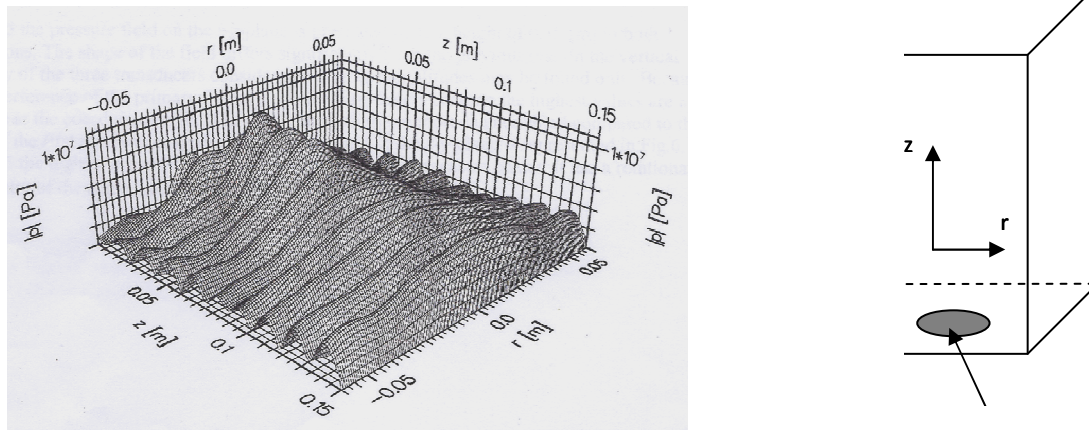


Figure An.1.8 : Représentation d'un champ de pression pour un transducteur circulaire de 50 kHz plongeant dans un réacteur parallélépipède ^[13].

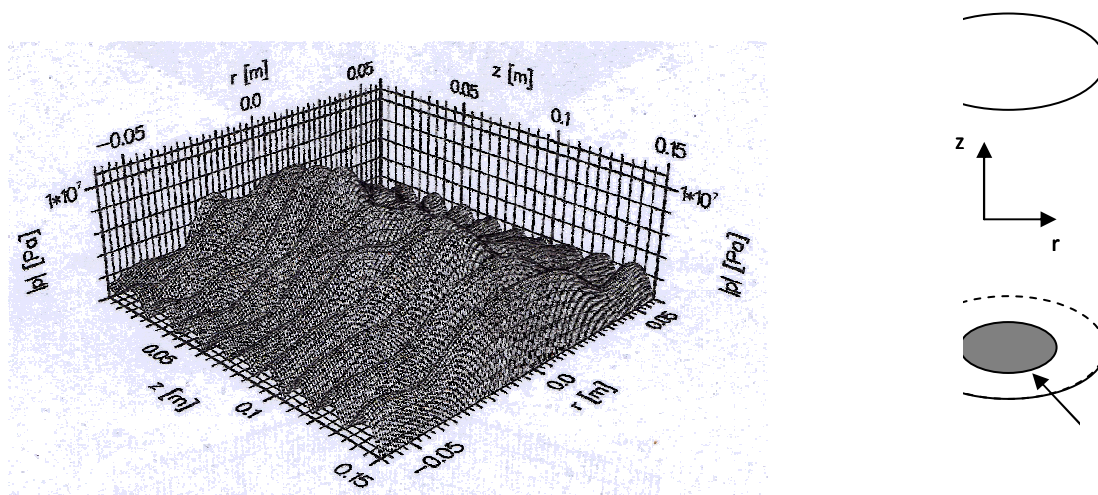


Figure An.1.9 : Représentation d'un champ de pression pour un transducteur circulaire de 50 kHz plongeant dans un réacteur cylindrique ^[13].

Dans la suite de leurs travaux, Dahnke et al ^[15] ont pris en compte dans leur simulation une distribution non homogène du milieu (**figure An.1.10**). La présence des bulles de cavitation produit en effet un amortissement supplémentaire du champ de pression. La fraction de volume des bulles de cavitation est intégrée dans le modèle sous la forme d'une surpression qui peut atteindre un maximum de 50 MPa. Le coefficient d'amortissement et la célérité de l'onde ont été déterminés d'après les théories de Commender et Prosperetti ^[16]. Lorsque la fraction de bulles est prise en compte, il se produit un amortissement de la première amplitude, toutefois l'allure générale reste identique (**figure An.1.10.a et An.1.10.b**). Des essais ont été menés en augmentant d'un facteur de 3 et 5 l'amplitude du premier maximum (**figure An.1.10.c et A.2.10.d**). Ces simulations montrent que l'atténuation due à la présence des bulles de cavitation devient alors très prononcée. Les résultats obtenus se rapprochent alors de certaines observations expérimentales ^[15].

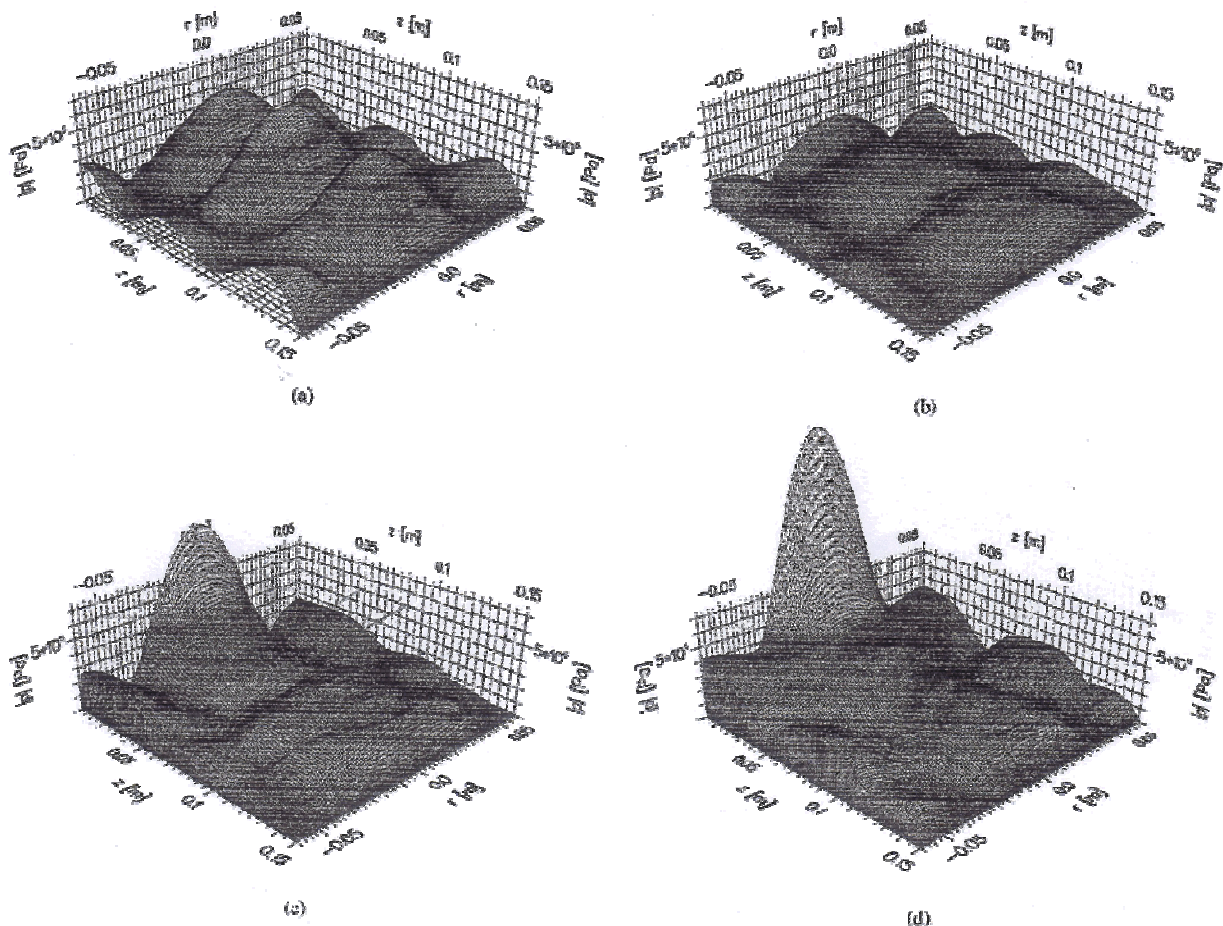


Figure An.1.10 : Représentation d'un champ ultrasonore de fréquence 20 kHz dans le cas (a) le milieu est monophasique et homogène ; (b) le milieu est diphasique (milieu cavitant) ; (c) et (d) Simulations dans un milieu cavitant dont, l'amplitude du premier maximum est augmentée respectivement par 3 et 5.

Annexe 2 : La cavitation acoustique

I/ Les différents seuils de cavitation :

Pour que la cavitation ait lieu, un seuil de puissance doit être atteint ^[6, 17]. Ce dernier, appelé seuil de cavitation, est de l'ordre de 0,5 W/cm² (surface de la source vibrante) à 20 kHz pour l'eau et de quelques W/cm² pour les solvants organiques.

1) Le seuil de Blake :

Le seuil de Blake ^[6] correspond à la pression minimale nécessaire pour provoquer la croissance d'une bulle au sein d'un fluide (**figure An.2.1**).

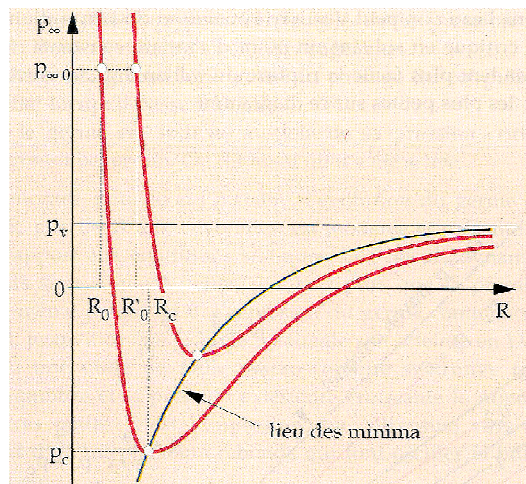


Figure An.2.1 : Équilibre d'une microbulle selon Blake ^[18].

Considérons une microbulle de rayon initial R_0 constituée de gaz et de vapeur de liquide. À l'équilibre, la pression interne du gaz $P_{g,i}$ et de la vapeur $P_{v,i}$ s'opposent à la pression hydrostatique P_h et à la tension de surface σ .

$$P_{g,i} + P_{v,i} = P_h + \frac{2\sigma_s}{R_0} \quad (\text{An.2.1})$$

En présence d'une onde ultrasonore, la pression acoustique induite par le passage de l'onde au sein du liquide s'ajoute à la pression hydrostatique.

$$P_{g,i} + P_{v,i} = P_h + \frac{2\sigma_s}{R_0} + P_a \quad (\text{An.2.2})$$

Pendant les phases de dépression, la bulle va croître de R_0 à r et sa pression va chuter de $P_{g,i}$ à $P'_{g,i}$. La nouvelle pression du gaz à l'intérieur de la microbulle, $P'_{g,i}$, vérifie la relation suivante :

$$\frac{P'_{g,i}}{P_{g,i}} = \frac{R_0^3}{r^3} \quad (\text{An.2.3})$$

Pour obtenir cette expression, il a été nécessaire de faire trois hypothèses :

- L'expansion de la bulle est isotherme (transformation lente),
- Il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur (la pression extérieure maintient le gaz dans la bulle),
- Le gaz est supposé parfait (pas de vapeur dans la bulle).

La nouvelle pression à l'intérieur de la bulle s'exprime alors de la manière suivante :

$$P'_{g,i} = \left(P_h + \frac{2\sigma_s}{R_0} - P_{v,i} \right) \left(\frac{R_0}{r} \right)^3 \quad (\text{An.2.4})$$

Le nouvel équilibre de la bulle s'écrit alors :

$$P'_{g,i} + P_{v,i} = P_h + \frac{2\sigma_s}{R_0} + P_a \quad (\text{An.2.5})$$

$$P_h + P_a = \left(P_h + \frac{2\sigma_s}{R_0} - P_{v,i} \right) \left(\frac{R_0}{r} \right)^3 + P_{v,i} - \frac{2\sigma_s}{r} \quad (\text{An.2.6})$$

Dans ce raisonnement, bien qu'elles soient importantes, l'inertie du liquide et la viscosité sont négligées. **L'expression An.2.5** permet de calculer le seuil de pression nécessaire pour la croissance d'une microbulle.

Il existe un rayon critique en deçà duquel la tension de surface empêche la croissance. Il lui correspond une pression relative négative d'amplitude suffisante pour provoquer la cavitation.

Si la pression croît, alors la pression relative du liquide sera positive avec une plus grande valeur que la précédente, la bulle devrait alors se contracter. Cette position d'équilibre est stable tant que la pression relative reste positive.

En cas de légère décroissance de la pression et si $P_h + P_a > 0$, la bulle devrait grossir mais rester stable. Une faible perturbation de ce nouvel équilibre devrait générer des forces qui tendent à faire retourner la bulle à un nouvel équilibre.

Si la pression relative du liquide devient négative $P_h + P_a < 0$ alors $P_h + P_a + P_\sigma = P_{g,i} + P_{v,i}$. La bulle est plus large que le rayon critique et elle poursuivra sa croissance jusqu'à devenir instable et implose, ce qui engendre la formation de petites bulles. Lorsque cette instabilité est atteinte, le comportement des bulles ne peut plus être prédit par la théorie de l'équilibre. En réalité, il est impossible de maintenir une pression relative négative autour de la cavité plus d'une fraction de seconde. Dans la pratique la bulle grossit jusqu'à sa taille maximale puis s'effondre.

Pour décrire complètement le comportement dynamique d'une bulle, il faudrait prendre en compte les effets visqueux et d'inertie du liquide, mais le modèle de Blake les ignore. Il ne prend en compte que les effets de tension de surface dans les cas quasi-statiques. De plus, il est appliqué seulement à des bulles de très petites tailles où P_σ domine. Il est cependant possible de trouver une valeur relative de $P_h + P_a$ qui soit négative.

Physiquement il est clair que pour imploser, ces petites cavités doivent être plus grandes que la taille critique. Quand R tend vers 0, la pression due à la tension de surface permet le confinement de la bulle et assure sa stabilité.

Le rayon critique est donné par la **relation An.2.7**.

$$R_c = \sqrt{\frac{3R_0^3}{2\sigma_s} \left(P_h + \frac{2\sigma_s}{R_0} - P_v \right)} \quad (\text{An.2.7})$$

Pour résumer :

- Si $r = R_c$, alors $\frac{d(P_h + P_a)}{dr} = 0$
- Si $r > R_c$, alors la bulle est instable,
- Si $r < R_c$, alors la bulle est stable.

Les microbulles dont le rayon est supérieur à R_c vont grossir. La pression du liquide est insuffisante pour s'opposer aux forces intérieures qui tendent à faire grossir la bulle. La pression minimale se déduit du nouvel équilibre de la microbulle.

$$(P_h + P_a)_{\min} = P_{v,i} - \frac{4\sigma_s}{3R_c} \quad (\text{An.2.8})$$

Donc si la pression dans le liquide est inférieure à cette valeur, les bulles deviennent instables. La pression de Blake est définie comme suit :

$$(P_h + P_a)_{\min} = P_h - P_B \quad (\text{An.2.9})$$

Le seuil de Blake vaut donc :

$$P_B = P_h + \frac{4\sigma_s}{3R_c} - P_v \quad (\text{An.2.10})$$

La **figure An.2.2.a** présente l'évolution du seuil de Blake pour de l'eau en fonction du rayon initial de la bulle ainsi que de la pression surpression appliquée au fluide. Il apparaît que, plus le rayon de la bulle est important plus le seuil de Blake est faible. De même, l'application d'une surpression au fluide permet d'augmenter la valeur du seuil. L'effet de la pression est particulièrement visible pour les bulles de grande taille.

La **figure An.2.2.b** établit la comparaison entre le seuil de Blake de l'eau et celui du [Bmim] [Tf₂N]. Comme attendu, le seuil est légèrement plus important pour le liquide ionique.

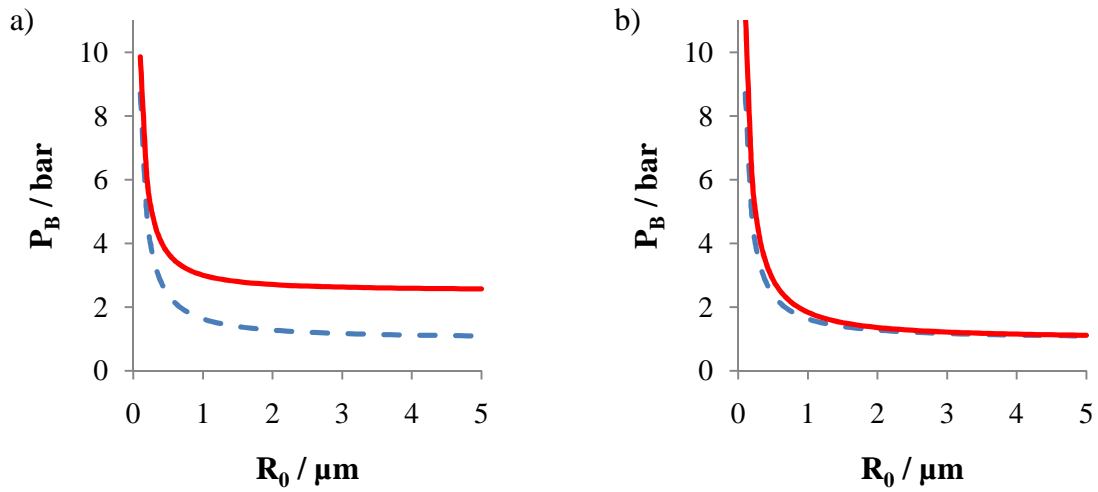


Figure An.2.2 : (a) Évolution du seuil de Blake pour de l'eau en fonction du rayon initial de la bulle pour différentes valeurs de surpression appliquées au liquide : 0 bar (— —) et 1,5 bars (— —). (b) Seuil de Blake pour du [Bmim] [Tf₂N] (— —) par comparaison avec celui de l'eau (— —) sans appliquer de surpression au liquide.

2) Seuil de diffusion rectifiée :

Safar propose l'expression suivante comme pression acoustique minimale, pour qu'une bulle de rayon R_D puisse croître par diffusion rectifiée ^[17] :

$$\frac{P_D}{P_0} = \frac{[3\gamma(1+X_D) - X_D][1 - (f/f_{\text{res}})^2](1 - C_g + X_D)^{1/2}}{[6(1+X_D)]^{1/2}} \quad (\text{An.2.11})$$

$$X_D = \frac{2\sigma}{P_0 R_D} \quad (\text{An.2.12})$$

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 ^[17]. 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 et donne la valeur du rayon de la bulle en fonction de sa fréquence de résonance ^[17] :

$$R^* = 1,7 \left(\frac{K}{\rho C_p f_{\text{res}}} \right)^{1/2} \quad (\text{An.2.13})$$

Selon cette expression, le rayon de résonance de la bulle est inversement proportionnel à la fréquence de résonance (**figure An.2.3**). À une fréquence donnée, le rayon de résonance de la bulle sera d'autant plus petit que la masse volumique du liquide et que sa capacité calorifique est importante. La **figure An.2.3** illustre bien cela puisque le rayon de résonance de la bulle est toujours plus faible pour le [Bmim] [Tf₂N] que pour l'eau. La différence observée entre les deux milieux est cohérente vis-à-vis des propriétés physico-chimiques de ces milieux (**tableau An.2.1**).

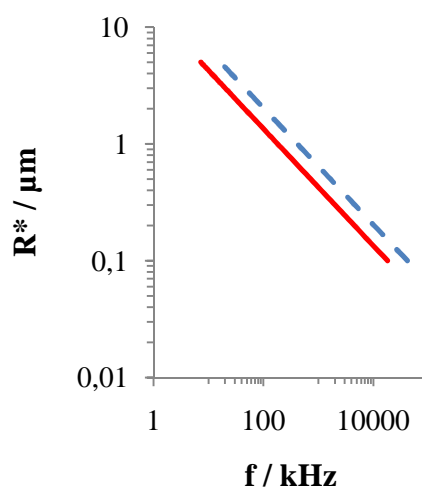


Figure An.2.3 : Rayon de résonance des bulles de cavitation en fonction de la fréquence. Valeurs calculées pour (— —) de l'eau et du (—) [Bmim] [Tf₂N] à partir de l'équation An.2.13.

Grandeur	Eau	[Bmim] [Tf ₂ N]
$K / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0,6 ^[4]	0,128 ^[19]
$\rho / (\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	10^6 ^[4]	$1,43 \cdot 10^6$ ^[20]
$C_p / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$	4,18 ^[4]	1,42 ^[19]
$\sigma_s / (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	0,073 ^[4]	0,0328 ^[21]

Tableau An.2.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau et du [Bmim] [Tf₂N] à 20 °C.

L'évolution du seuil de diffusion rectifiée en fonction du rayon de la bulle est représentée à la **figure An.2.4**. Il apparaît clairement que ce seuil décroît lorsque le rayon de la bulle augmente. La valeur minimum du seuil de diffusion rectifiée est atteinte lorsque la fréquence de résonance de la bulle est du même ordre de grandeur que la fréquence de l'onde ultrasonore. Plus la fréquence de l'onde est haute, plus vite sera atteint le rayon de résonance. Le phénomène de diffusion rectifiée est donc d'autant plus favorisé que la fréquence de l'onde est haute. La valeur du seuil de diffusion rectifiée est plus faible pour le [Bmim] [Tf₂N] que pour l'eau.

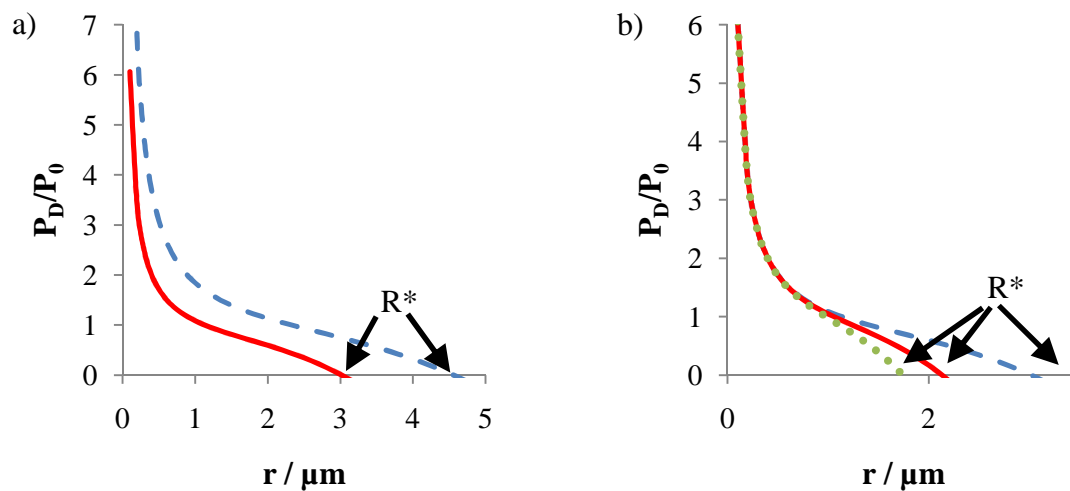


Figure An.2.4 : Seuil de diffusion rectifié à 20 kHz en fonction du rayon de la bulle. (a) Influence de la nature du liquide : (— —) eau et (—) [Bmim] [Tf₂N] à 20 kHz. (b) Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore pour du [Bmim] [Tf₂N]. Valeur déterminées à partir de l'équation An.2.11.

Comme le montre la **figure An.2.5**, l'application d'une surpression au fluide caloporteur augmente la valeur du seuil.

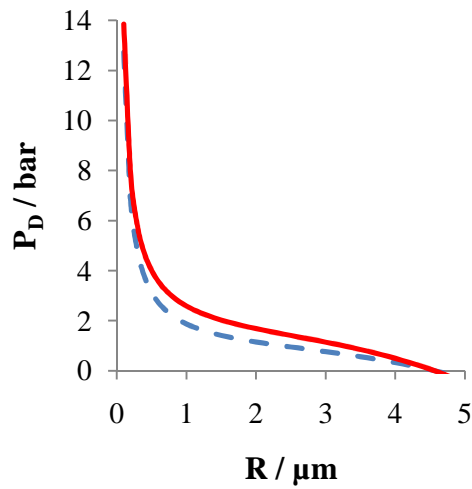


Figure An.2.5 : Évolution du seuil de diffusion rectifiée en fonction du rayon initial de la bulle pour différentes valeurs de surpression appliquées au liquide : 0 bar (— —) et 1,5 bars (— —).

3) Seuil de cavitation transitoire :

Ce seuil de cavitation est calculé par Apfel à partir de l'équation de Rayleigh-Plesset ^[17]. C'est une étude fréquentielle de la dynamique de la bulle. En dérivant l'équation **An.2.18** par rapport au temps, en considérant la vapeur compressible, les gaz incompressibles, les termes de viscosités négligeables et la surpression acoustique de la forme $P_a = -P_{\max} \sin(\omega t)$ (on commence par la pression négative), Apfel donne le seuil de cavitation transitoire suivant :

$$R_T = \frac{0,82}{\omega} (r_p - 1) \left(\frac{P_0}{\rho r_p} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{2}{3} (r_p - 1) \right]^{1/3} \quad (\text{An.2.14})$$

$$r_p = \frac{P_{\max}}{P_0} \quad (\text{An.2.15})$$

Dans le cas où $r_p \gg 1$, l'expression **An.2.14** devient :

$$R_T = \frac{0,72}{\omega} \left(\frac{P_0}{\rho} \right)^{1/2} r_p^{5/6} \quad (\text{An.2.16})$$

Pour les fréquences élevées et pour les pressions acoustiques faibles, il faut tenir compte de la viscosité du fluide. Si le temps caractéristique de la viscosité est supérieur au cinquième de la période ^[17], il faut apporter une correction à l'équation An.2.14, qui est définie par le rayon d'inertie R_1 :

$$R_1 = \frac{0,3}{f} \left(\frac{\Delta P}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{An.2.17})$$

II/ Représentation graphique des différents seuils de cavitation :

1) Représentation de Nepperias :

Nepperias ^[22] a rassemblé sur un même diagramme (figure An.2.6) les différents comportements possibles d'une bulle de cavitation en fonction de la pression. À 20 kHz, une bulle d'air aura un rayon d'équilibre égal à 160 μm . Sur ce diagramme, nous pouvons distinguer différentes régions :

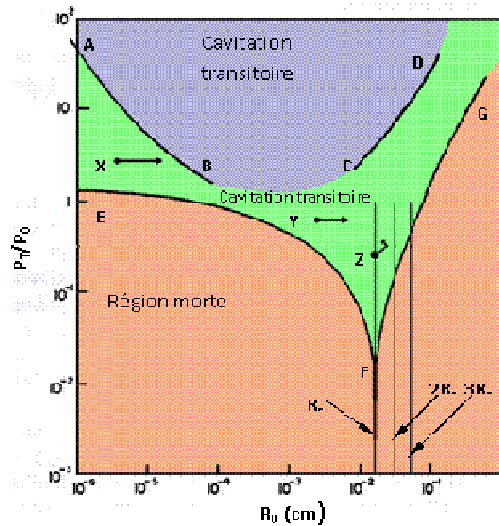


Figure An.2.6 : Comportement d'une bulle d'air dans de l'eau en présence d'une irradiation ultrasonore basse fréquence selon Nepperias ($P_0 = 1 \text{ bar}$, $f = 20 \text{ kHz}$) ^[11].

En dessous du seuil de cavitation stable (EFG), les bulles de cavitation se stabilisent à une petite taille et se dissolvent. Cette région est dite région morte.

Au point X, la bulle se trouve dans une région stable en dessous du seuil de cavitation transitoire (ABCD). Cependant, cette dernière croît rapidement par diffusion rectifiée puis subit une violente implosion. La bulle se fragmente alors en plusieurs microbulles qui cavitent à leur tour. Ceci décrit le cycle de cavitation gazeuse. Il concerne les bulles regroupées dans des nuages prisonniers des nœuds de pression. Les microbulles qui cavitent tendent à s'éloigner de ces nuages et sous l'effet de la pression de radiation se dirigent vers les ventres de pression. Ceci explique la forme très particulière des nuages de bulles appelés figures de Lichtenberg^[23].

Au point Y, la bulle est dite stable. Cette dernière se trouve non loin du point de pente nulle du seuil de cavitation transitoire. Elle grossit par diffusion rectifiée jusqu'à atteindre une taille suffisante. Des lors, elle gagnera rapidement la surface. Il s'agit du phénomène de dégazage. Cette région est très bien définie. C'est pourquoi les conditions d'applications industrielles utilisant le dégazage sont spécifiques. La fréquence et l'intensité de l'onde ultrasonore doivent être adaptées à la taille de la population de bulles souhaitées.

Au point Z, la taille de la bulle correspond à son rayon d'équilibre. Elle absorbe alors l'énergie de l'onde acoustique sous la forme de chaleur. Le liquide se trouve vaporisé et la bulle grossit. À chaque cycle, la bulle s'éloigne progressivement de son rayon d'équilibre. Elle absorbe alors de moins en moins d'énergie. Sa température baisse et la vapeur contenue dans la bulle se condense. La bulle retrouve alors sa taille d'équilibre.

2) Représentation d'Apfel :

Apfel a rassemblé sur un même diagramme par fréquence plusieurs seuils de cavitation^[17]. Sur ces diagrammes, Apfel a choisi de représenter l'évolution du rayon d'équilibre de la bulle en fonction de la surpression acoustique. La **figure An.2.7** représente un exemple de diagramme établi pour une fréquence de 20 kHz. La pression initiale P_0 est fixée à 1 bar, la température est de 293 K.

Apfel a basé ses représentations sur les notions suivantes :

- Le seuil de Blake (R_B)
- Le seuil de diffusion rectifiée (R_D)
- Le seuil de cavitation transitoire (R_T)
- Le seuil d'inertie au-delà duquel les effets d'inertie l'emportent (dégazage) (R_I)

- Le rayon d'équilibre ($R_{\text{équi}}$)

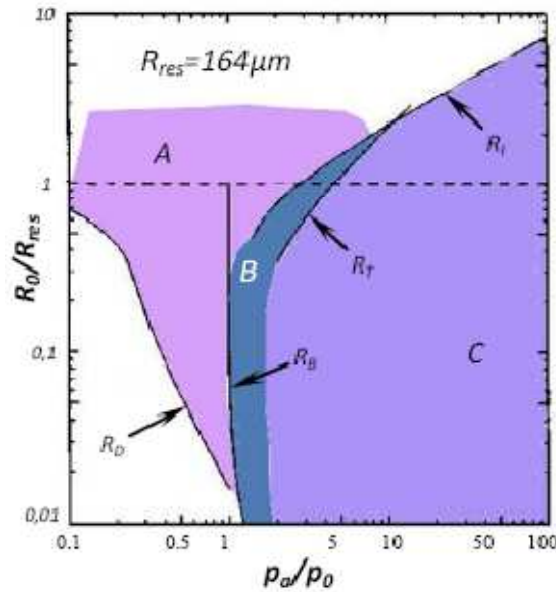


Figure An.2.7 : Diagramme prédictif du comportement d'une bulle d'air dans de l'eau en présence d'une onde ultrasonore ($f = 20$ kHz). Diagramme établi pour une pression initiale de 1 bar. On retrouve en abscisse le rapport de pression et en ordonnée le rapport des rayons^[17].

Zone A : La bulle ne croît que par diffusion rectifiée. Les bulles qui atteignent la taille d'équilibre oscillent en phase avec l'onde acoustique puis implosent en formant des microbulles. L'implosion de la bulle est amortie par les gaz qu'elle contient. Ce type de cavitation n'est donc pas responsable du phénomène d'érosion des surfaces solides. Cette zone est plus grande pour les basses fréquences ainsi que pour les liquides ayant une saturation en gaz élevée. Si la saturation en gaz est faible, seules les bulles de taille proche du rayon de résonance connaîtront une croissance par diffusion rectifiée.

Zone B : La bulle croît soit par diffusion rectifiée, soit par diffusion des gaz dissous. Ces bulles n'ont pas la possibilité d'atteindre le seuil de cavitation transitoire : c'est le domaine de la cavitation stable. Dans le cas où une bulle atteint le rayon d'équilibre, elle peut imploser pour former des microbulles.

Zone C : La bulle connaît une croissance explosive, il s'agit d'une bulle de cavitation transitoire. L'implosion n'est pas amortie et l'énergie libérée est extrêmement importante.

III/ La dynamique de la bulle :

Après avoir évoqué quelques généralités concernant les différents types de cavitation ainsi que la notion de seuil de cavitation, nous nous intéressons désormais à l'étude dynamique de la bulle de cavitation. Pour cela, nous utilisons l'équation de Rayleigh-Plesset qui décrit le mouvement de la surface de la bulle induite par le passage de l'onde.

1) L'équation de Rayleigh-Plesset :

Nous examinons ici la dynamique de la bulle aux amplitudes finies. Pour cela, une approximation sur la non-linéarité de l'équation de mouvement doit être développée. Cette équation décrit la réponse d'une bulle sphérique à un temps variable du champ de pression dans un liquide incompressible (équation de Rayleigh-Plesset ^[6]).

Certaines hypothèses sont prises en compte :

- La bulle se déforme sphériquement,
- La bulle est petite devant le domaine de fluide qui l'entoure,
- Le liquide est incompressible et non visqueux. De plus, nous supposons qu'il obéit à un comportement rhéologique de type newtonien (c'est-à-dire qu'il existe une relation linéaire entre le gradient de vitesse et la contrainte de cisaillement).
- Les effets thermiques de conduction ainsi que la gravité sont négligés.

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 **l'équation An.2.18** :

$$\frac{\rho}{2} \int_{R_0}^{\infty} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 4\pi r^2 dr = 2\pi\rho r^3 \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \quad (\text{A.2.18})$$

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

$$-\int_{R_0}^r \left(P_h + P_a + \frac{2\sigma}{r} - P_{int} \right) 4\pi r^2 dr \quad (\text{An.2.19})$$

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

$$P_i = \left(P_h + \frac{2\sigma}{r} - P_v \right) \left(\frac{R_0}{r} \right)^3 + P_v \quad (\text{An.2.20})$$

L'équation de Rayleigh-Plesset est obtenue en effectuant le bilan énergétique de la bulle (c'est-à-dire en combinant les expressions **A.2.81** et **A.2.82**):

$$\rho \left[r \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right] = \left(P_h - P_v + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{r} \right)^3 - P_h - P_a + P_v - \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{An.2.21})$$

Cette équation est accompagnée de conditions aux limites sur R_0 et sur $\frac{dR(0)}{dt}$.

Supposons qu'après avoir grossi, cette bulle atteint le rayon r . Celui-ci est choisi comme le nouveau rayon initial à partir duquel commence la phase d'implosion. Lors de l'effondrement de la bulle, les effets associés à la tension de surface ainsi qu'à la viscosité peuvent être négligés, l'équation se met sous la forme :

$$\rho d \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 r^3 \right] = 2r^2 (P_v - P_h - P) dr \quad (\text{An.2.22})$$

L'intégration de **l'équation An.2.22**, en supposant $(P_h + P_a)$ constant, donne accès à la vitesse radiale de déformation de la bulle.

$$\frac{dr}{dt} = - \sqrt{\frac{2(P_h + P_a - P_v)}{3\rho} \left(\frac{R_0^3}{r^3} - 1 \right)} \quad (\text{An.2.23})$$

En intégrant une seconde fois la **relation An.2.23** entre R_0 et 0, nous déterminons la durée d'implosion de la bulle « τ_i » :

$$\tau_i = 0,915 R_0 \sqrt{\frac{\rho}{(P_h + P_a - P_v)}} \quad (\text{An.2.24})$$

La comparaison avec l'expérience donne généralement de bons résultats, justifiant que les termes de viscosité et de tension superficielle puissent être négligés. Cependant, il apparaît que ces hypothèses ne sont plus fondées pour des diamètres de bulles très petits. Dans ce cas, le temps d'implosion de la bulle est donné par l'expression :

$$\tau = \tau_i + \tau_\eta + \tau_p + \tau_\sigma \quad (\text{An.2.25})$$

Avec :

- τ_η , le temps caractéristique de la viscosité :

$$\tau_\eta = \frac{R_0^2}{\eta} \quad (\text{An.2.26})$$

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

$$\tau_p = R_0 \sqrt{\frac{\rho}{P_h - P_v}} \quad (\text{An.2.27})$$

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

$$\tau_\sigma = \sqrt{\frac{\rho R_0}{2\sigma}} \quad (\text{An.2.28})$$

2) Phénomène de population de bulles :

Jusqu'à présent, nous avons considéré le cas d'une bulle « unique », dont la taille est petite devant le domaine de fluide qui l'entoure. Or, à l'échelle du réacteur, la cavitation intervient d'une toute autre manière : les bulles, qui sont organisées en amas, interagissent de manière non-négligeable avec l'onde acoustique. La propagation d'une onde en milieu cavitant est très différente de celle en milieu homogène, même pour un faible taux de bulles. Les bulles induisent un changement significatif de la compressibilité du milieu et constituent 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 ». Ils définissent également la fraction volumique des bulles par la relation suivante ^[16] :

$$\delta = n \frac{4\pi R_0^3}{3 V} \quad (\text{An.2.29})$$

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

$$\bar{\rho} = \delta \cdot \rho_{\text{gaz}} + (1 - \delta) \cdot \rho_{\text{liq}} \quad (\text{An.2.30})$$

En supposant que la masse volumique moyenne est une fonction de la pression $\bar{\rho} = \bar{\rho}(P)$, alors la vitesse moyenne du son dans un milieu cavitant s'exprimera par la relation suivante :

$$\frac{1}{c^2} = \frac{\delta}{c_{gaz}^2} + \frac{1-\delta}{c_{liq}^2} - (\rho_{liq} - \rho_{gaz}) \frac{d\delta}{dP} \quad (\text{An.2.31})$$

En réalité, les modèles de croissance et d'implosion des bulles sont totalement différents de ceux prédits par la dynamique de la bulle isolée. Les forces Bjerknes (primaire et secondaire) permettent la description des populations de bulles au sein d'un fluide ^[6].

La force de Bjerknes primaire correspond à la force de radiation qui s'exerce sur les bulles. Dans un système d'ondes stationnaires, la force qui agit sur ces bulles dépend de la pression relative locale. Suivant la position de la bulle, cette pression relative peut être positive ou négative. La bulle qui aura tendance à monter vers la surface peut subir une force égale dirigée vers le bas si elle est prise dans une région où la force de radiation est négative. La bulle semblera ainsi léviter au sein du liquide.

La force de Bjerknes secondaire régit les interactions entre les bulles. Chaque bulle ayant sa propre oscillation, émet son propre champ acoustique. Lorsque deux bulles vibrent en phase, alors elles subissent une force d'attraction. Si ces bulles vibrent en opposition de phase, elles subiront alors une force de répulsion. Deux bulles vibrent en phase lorsque leurs rayons sont proches. Dans le cas contraire elles vibreront en opposition de phase.

Ce sont les forces de Bjerknes qui conduisent les bulles de cavitation à former des nuages et expliquent également leur déplacement vers les nœuds de pression. Ce modèle étant complexe, il n'est que très brièvement développé.

Annexe 3 :

Principe général de la spectrométrie de masse électrospray

La spectrométrie de masse est une méthode analytique permettant de détecter et d'identifier une molécule ou un élément chargé, à l'aide de la mesure du rapport masse sur charge des ions qui en proviennent. Le spectromètre de masse comporte une source d'ionisation suivie d'un ou de plusieurs analyseurs, qui séparent les ions produits selon leur rapport m/z , d'un détecteur, qui compte les ions et amplifie le signal, et enfin d'un système informatique permettant de traiter le signal. Le résultat obtenu est un spectre de masse représentant les rapports m/z des ions détectés selon l'axe des abscisses et l'abondance relative de ces ions selon l'axe des ordonnées.

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons un spectromètre de masse Bruker Esquire LC équipé d'une interface électrospray (ESI). Ce spectromètre de masse est équipé d'un analyseur quadripolaire.

Le principe de fonctionnement de la source d'ionisation par électrospray repose sur l'introduction de l'échantillon dans un capillaire qui est portée à un haut potentiel électrique (**figure An.3.1**). Le champ électrique intense, appliqué à la sortie du capillaire, provoque la formation d'un nuage de gouttelettes chargées qui traversent simultanément un gradient de champ électrique ainsi qu'un gradient de pression dans la direction de l'analyseur du spectromètre de masse dans lequel règne un vide poussé.

Dans la source (à pression atmosphérique), les gouttelettes traversent un flux d'azote chaud à contre courant, ce qui conduit à l'évaporation progressive du solvant. Le premier effet en est la diminution de la taille de la gouttelette ainsi que l'augmentation de la densité de charge au sein de la solution. Lorsque la répulsion coulombienne excède la tension superficielle de la gouttelette, celle-ci implose en formant des gouttelettes de seconde génération, beaucoup plus petites. Après plusieurs étapes de désintégration, la densité de charge dans la gouttelette devient telle que le champ électrique local, très intense, conduit à la désorption des ions par

effet de champ. Cela se traduit par la production d'ions en phase gazeuse, physiquement intacts.

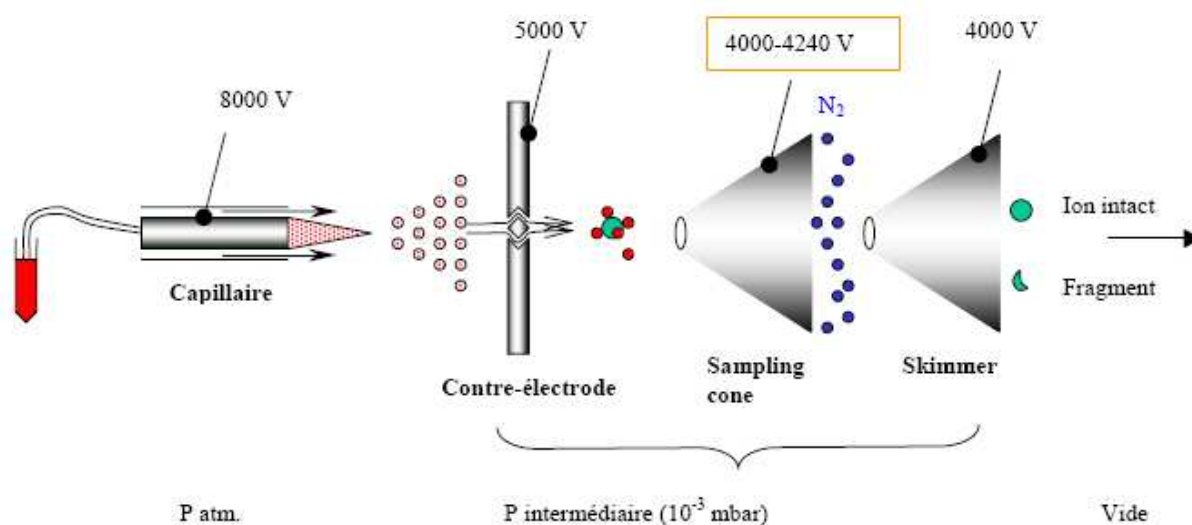


Figure An.3.1 : Schéma de principe de l'ionisation par électrospray (ESI).

L'interface entre la source et l'analyseur de masse est réalisée par une série de lentilles (cône d'échantillonnage, « écumoire » ou skimmer) qui réalise d'une part la désolvation complète des ions et d'autre part leur activation par collision (phénomène que l'on peut mettre à profit pour obtenir des ions-fragments et donc des informations de structure). La région d'activation se situe entre le cône d'échantillonnage (sampling cone) et l'écumoire (skimmer). En modulant la tension du skimmer, il est possible de faire varier l'énergie de collisions entre les ions et les molécules de gaz ou de solvant et ainsi provoquer une fragmentation plus ou moins importante des ions dans la source.

Références bibliographiques

- [1] P. Fleury and J. P. Mathieu, *Edition Eyrolles* **1968**.
- [2] V. Renaudin, *Thèse de l'université de Savoie* **1994**.
- [3] A. Dognon, *La science vivante, P.U.F.*, **1953**.
- [4] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, **2005**, p.
- [5] R. G. de Azevedo, J. Esperanca, J. Szydlowski, Z. P. Visak, P. F. Pires, H. J. R. Guedes and L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 888-899.
- [6] T. G. Leighton, *The acoustic bubble*, London, **1997**, p.
- [7] T. J. Mason and J. P. Lorimer, *Chichester, UK : Ellis Horwood* **1988**.
- [8] J. Jordan, R. T. Beyer and R. B. Lindsay, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 353-411.
- [9] F. E. Fox and G. D. Rock, *J. Acous. Soc. Am.* **1941**, *12*.
- [10] D. Royer and E. Dieulesaint, *Techniques de l'ingénieur* **2001**, *AFP3 812*, 1-16.
- [11] J.-L. Laborde, C. Bouyer, J.-P. Caltagirone and A. GERARD, *Ultrasonics* **1998**, *36*, 581-587.
- [12] Lambert, Pralls and Rivenez, *Les cahiers formations, C. E. T. I. M.* **1997**, 1997.
- [13] S. W. Dahnke and F. J. Keil, *Periodica Polytechnica. Ser. Chem. Engng.* **1997**, *41*, 41-55.
- [14] S. W. Dahnke and F. J. Keil, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 848-864.
- [15] S. W. Dahnke and F. J. Keil, *Chem. Engin. Sci.* **1999**, *54*, 2865-2872.
- [16] K. W. Commender and A. Prosperetti, *J. Acous. Soc. Am.* **1989**, *85*, 732-746.
- [17] R. E. Apfel, *J. Acous. Soc. Am.* **1981**, *69*, 1624-1633.
- [18] J.-L. Laborde, *Thèse de l'université de Bordeaux I* **1998**.
- [19] R. Ge, C. Hardacre, P. Nancarrow and D. W. Rooney, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1819-1823.
- [20] Solvionic, *Manufacturers data* **2009**.
- [21] A. Wandschneider, J. K. Lehmann and A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 596-599.
- [22] E. A. Nepperias, *Ultrasonics* **1980**, *18*, 201-209.
- [23] R. Mettin, S. Luther, C. D. Ohl and W. Lauterborn, *Ultrason. Sonochem.* **1999**, *6*, 25-29.