THÈSE

présentée à
L'U.F.R. des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté
pour obtenir le

Grade de Docteur de l'Université de Franche-Comté
SPECIALITÉ CHIMIE

EFFETS DES ULTRASONS HAUTE FRÉQUENCE SUR L'ÉLECTROSYNTHÈSE DES POLYMÈRES CONDUCTEURS

Présentée et soutenue publiquement par

Abdeslam ET TAOUIL

Le 30 septembre 2011

Sous la direction du Professeur Jean- Yves HIHN et du Professeur Fabrice LALLEMAND

Equipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces de l'Institut UTINAM – UMR CNRS 6213

Membres du jury

Rapporteurs :	**Pierre AUDEBERT**	Professeur, École Nationale Supérieure de Cachan, Cachan
	Zineb MEKHALIF	Professeur, Université Notre-Dame-De-La-Paix, Namur
Examinateurs :	**Michel TACHEZ**	Professeur, Université de Franche-Comté, Besançon (Président)
	Jean-Christophe LACROIX	Professeur, Université Paris Diderot, Paris VII
	Catherine DEBIEMME-CHOUVY	Chargé de Recherche, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI
	Jean-Yves HIHN	Professeur, Université de Franche-Comté, Besançon
	Fabrice LALLEMAND	Professeur, Université de Franche-Comté, Besançon
	Mickaël KNORR	Professeur, Université de Franche-Comté, Besançon



« Au Nom de Dieu, Le Clément, Le Miséricordieux »

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi ! »

Albert Einstein

Remerciements

Il y a quelques mois, lorsque je commençais la rédaction, certains m'ont dit « tu verras, la partie biblio c'est la pire, une fois qu'elle est écrite le reste va tout seul… » ; d'autres ont tenu ces propos « les résultats c'est très difficile à rédiger, les compiler, les interpréter, les résumer c'est horrible ! » ; une dernière catégorie m'a assuré « l'intro et la conclu générale c'est le plus long… ». Je sais aujourd'hui que je ne suis d'accord avec aucun de ces points de vue ! Même si la rédaction de ce manuscrit ne m'a pas été facile, sa difficulté n'est rien comparée à celle que j'éprouve en ce moment à essayer de rédiger ces quelques lignes de remerciements. Je me gratte la tête depuis un bout de temps sans savoir par où commencer. Honnêtement, je pense que les remerciements sont nécessaires mais qu'à partir d'un certain point, à partir d'une certaine limite, ils deviennent obsolètes et inutiles quant à leur incapacité à exprimer ce qu'il y a vraiment au fond de la personne. Cette sensation de reconnaissance et d'amitié qu'un simple « merci » ne pourra jamais combler, même si répété encore et encore… Je me livrerai tout de même à un essai de rédaction, comme le veut la coutume.

Je commencerai évidemment par remercier tous **les membres du jury**, sans qui l'évaluation de cette humble contribution n'aurait pas été possible. J'adresserai un remerciement particulier au Professeur **Pierre Audebert**, qui répondit à mes questions sur le polypyrrole chaque fois que je l'eus sollicité ; ainsi qu'au Professeur **Zineb Mekhalif** pour m'avoir accueilli plusieurs fois au sein de son Laboratoire ainsi que pour les analyses PM-IRRAS. Je remercie également le Professeur **Jean-Christophe Lacroix**, le Docteur **Catherine Debiemme-Chouvy**, le Professeur **Mickael Knorr** et le Professeur **Michel Tachez** pour avoir pris le temps de juger ce travail.

Je me souviens d'une discussion que j'avais eue avec **Jean-Yves Hihn** il y a plusieurs années, alors que j'étais en licence et indécis sur mon avenir. Il me conseilla alors de continuer mes études et de faire une thèse. Je suivis ce conseil et me voilà aujourd'hui… Je lui dois beaucoup et lui serai toujours reconnaissant. Il fut bien plus qu'un simple directeur de thèse. Il fut toujours là pour m'aider et m'aiguiller malgré un emploi du temps un peu chargé (seulement si on considère qu'une journée dure 24 heures et une semaine 7 jours…). Il s'assura toujours que je bénéficiais des meilleures conditions pour travailler tout en me laissant une grande part de liberté. Ses sacrifices pour le bon fonctionnement de l'équipe sont indiscutables et je suis triste à l'idée de penser qu'il sera probablement très difficile pour moi de retrouver un chef avec de si grandes qualités humaines. Qu'il reçoive, par ces quelques mots, l'expression de toute ma reconnaissance et de mes remerciements.

Fabrice Lallemand… Cet homme ne saura jamais à quel point son influence sur moi fut grande, tant au niveau scientifique qu'au niveau humain. Il est avec moi depuis mes premiers pas dans la recherche et je ne sais vraiment pas comment je vais faire sans lui. Il est mon mentor. Il m'enseigna la démarche et la rigueur scientifiques, l'art de présenter des résultats ainsi que l'art de réaliser des posters (à but lucratif évidemment !). Son ouverture d'esprit sur de nombreux sujets m'a toujours étonné et il est, à mes yeux, ce qu'on peut appeler un homme juste. Mais il fut bien plus, il fut un très bon ami et je serai toujours là pour lui. Il me manquera beaucoup… Merci pour tout Fabrice !!!

En septembre 2003, je découvris l'IUT Chimie de Besançon et pour être franc, ma première impression fut assez lugubre ! C'était ma première année hors du foyer familial et disons que les façades grisâtres des bâtiments ne m'inspiraient pas plus que çà… J'ai appris plus tard que la qualité d'un endroit ne se mesure pas à sa beauté extérieure mais aux personnes qui la composent. « Ces murs, on commence par les détester… Puis les aimer… Puis, on finit par en avoir besoin ! ». J'ai eu la chance d'enseigner trois ans au sein de l'IUT, auprès de mes collègues qui furent, pour certains, mes enseignants quelques années auparavant.
Je remercie **Rémy Viennet**, directeur des études, pour sa sympathie et pour m'avoir permis d'enseigner la chimie organique. De même que je n'oublierai pas une certaine scène qui se déroula juste après l'entraînement sportif du mardi midi.
Au rez-de-chaussée du bâtiment se trouve également un bureau occupé par deux personnes hors du commun. Deux personnes dont la bonne humeur et le sens de l'humour ont coloré mes journées. J'ai toujours pu compter sur eux en toute circonstance et l'IUT Chimie ne saurait être le même sans ces deux personnes qui comptent parmi celles qui me manqueront le plus… Il s'agit évidemment de **Loïc Hallez** et son père spirituel **Francis Touyeras** ! Je remercie Loïc (mon poussin) pour ses schémas qui m'apprirent certains aspects de la vie et que je conserve dans mon tiroir pour le jour J, ainsi que pour la qualité de nos débats théologiques et même si on ne sera probablement jamais d'accord, j'aurai toujours beaucoup de considération pour cet homme ! Quant à Francesco, il m'apprit la démarche d'un vrai homme et notre petite virée au Maroc restera toujours dans les annales. Et comme je l'eus toujours dit : « Quand je serai grand, je serai Francis ». Merci pour tout les gars…
Le bureau juste au-dessus appartient à deux demoiselles d'une grande élégance. **Magali Barthes** qui est ce que j'appelle une collègue parfaite. Toujours souriante, de bonne humeur, présente… Quant à ses gâteaux au chocolat…no comment ! Ma tendre et chère **Marie-Laure**… Il y aurait tant de choses à dire sur notre amour impossible ! Je la remercie pour ses leçons de vie et d'électrochimie, pour avoir été là lorsqu'il fallut rafistoler mon armure déchirée et transpirante ainsi que pour être ma maman de l'IUT.

Plus loin dans ce couloir, se trouve un bureau qui fut occupé par des grands noms de l'IUT. Les grands **Jean-Marie Lamarche** ou autres **Michel Tachez** y ont résidé. Je remercie Jean-Marie pour m'avoir appris à me « débrouillez-vous » lors des TP de chimie ana, ainsi que pour avoir été mon compagnon sportif que ce soit à vélo ou en portant des kilos de fonte ! Je suis extrêmement reconnaissant envers Michel pour tous les efforts qu'il a fait pour l'IUT et pour sa recherche durant de nombreuses années. Je le remercie également pour sa sympathie, ses leçons d'histoire et pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Dans ce bureau, se côtoient l'ancienne et la nouvelle génération. Ainsi, je remercie **Michel Rebetez** pour toute l'aide qu'il m'a apportée ne serait-ce que par sa bonne humeur légendaire mais aussi pour son aide logistique. Ce grand sportif a été à mes côtés lors de mes premiers pas au canyoning ou à l'escalade (il m'a d'ailleurs sauvé la vie en m'empêchant de décrocher le dernier mousqueton…) et je l'en remercie. Je suis fier d'avoir été un de ses étudiants puis un de ses collègues ! Juste en face se trouve la relève de l'IUT : **Mister Storz** ! Mon coach sportif (remarquez que dans ce bureau, se concentre 80% de l'activité physique de l'IUT Chimie). Je le remercie pour son aide, sa sympathie et son honnêteté…
Je remercie les occupants du bureau d'en face : **Mouss** (le pro du méchoui) et **Sophie** pour son aide lors des cultures cellulaires ainsi que pour sa thèse qui me sauva de périples interterritoriaux plusieurs fois !
Le deuxième et dernier étage est l'étage organicien… Je remercie mon cher collègue **Gilles André** qui me légua ses cours et m'initia aux TP de chimie organique (et ses très très nombreuses règles) si patiemment ! Je le remercie également pour sa gentillesse et pour m'avoir laissé partager son bureau pendant ces nombreuses années, même suite à quelques incidents digestifs difficilement oubliables ! Lui et moi avons formé pendant longtemps l'équipe des secrétaires de Fabrice. J'eu d'ailleurs l'honneur d'hériter du bureau d'un autre grand nom de l'IUT : le grand **Bernard Monfort** que je remercie pour la qualité de sa formation (malgré une succession de 0/5 au hit-parade 9 mois consécutifs pour la vaisselle). On trouve à cet étage la mascotte de l'IUT. Un enseignant tellement apprécié qu'il n'est pas une blouse d'étudiant qui ne porte son nom. Je veux parler du grand **Jean-Marie Melot** alias JMM. Je lui suis reconnaissant pour m'avoir guidé lors des différentes synthèses organiques de ma thèse, ainsi que pour avoir été mon conseiller météo tant de fois. Je suis fier d'avoir eu l'occasion de côtoyer un si grand puits de science durant toutes ces années. Que dire à propos de ma glousseuse préférée, ma glousseuse d'amour dont le nom n'est autre qu'**Audrey Mandroyan**. Ses gloussements caractéristiques furent plus doux à mon oreille qu'une symphonie de Beethoven. Je la remercie pour sa bonne humeur, son amitié, ses muffins et sa gestion de la sécurité du Laboratoire de recherche. Elle restera aussi ma conseillère cinématographique et le chef d'œuvre « le réveil de

la bête » restera pour toujours dans nos mémoires (ouinouinouinouinuoin….Ahahahahahah !!! krach !krach !krach !).
Je remercie également mes collègues physiciens et mathématiciens de l'autre bâtiment. Merci à **Daniel Auguié** et **Yannick Poujet** pour leurs conseils lors de l'utilisation de l'appareil 4 pointes. Un grand Merci à **Xavier Roizard** sur qui j'ai toujours pu compter de manière inflexible, que ce soit pour arranger mon emploi du temps mais surtout pour l'utilisation du MEB et de l'Alicona. Il ne m'a jamais rien refusé. Merci Xav !!
La vie d'un Laboratoire est rythmée par de nombreux événements, heureux ou moins heureux, des anecdotes qui font de ces quelques années de thèse une tranche de vie bien complète et les différents doctorants et étudiants qui se succédèrent en sont pour une grande part. Je remercie en premier lieu **Gérald** qui fut mon compagnon depuis le début…D'abord en tant que faux pote (« ça va ? » « çà va et toi ? »…) puis en tant que camarade de fac puis de thèse. J'ai toujours pu compter sur lui en toute circonstance et je l'en remercie, malgré quelques humiliations infligées au billard. I will miss you bro !! S'en suit le grand **Mahmoud Mourad Mahmoud Mourad Mahmoud** euh…**Mourad** ah non **Mahmoud** ! Je le remercie pour sa sympathie et son aide et lui souhaite tout le bonheur du monde. Merci également à tous les autres qui ont croisé mon chemin : **Alex**, **Olivier**, **Magali**, **Cédric**, **Graciella** (le Chili c'est super bien, c'est super intéressant), **Olfa**, **Mohamed**, **Thibaut** le grugeur, **Geoffrey**, **Rémy**, **Sébastien**, **Stéphane**, **Anne-Sophie**, **Faouzi**. Merci à **Aurélie Escoda** et ses bises du Haut Doubs ainsi qu'à **Tilia Patois** (Titi) et son accent si…revivifiant.
L'IUT est également caractérisé par certains agents techniques de grande qualité. Je remercie **Laurent Chanez**, pour tout ce qu'il m'a appris comme la chasse ou l'abattage du cochon du Haut Doubs. Je le remercie également de m'avoir accueilli au sein de son havre de paix au fond du jardin… Je remercie toutes les personnes avec qui je partageais le café de 7h45 : **Véronique**, **Che** qui dépanna ma voiture plus d'une fois, **Sylvie** (Sylviiiiiiiiiiiieeeeeee !!!!!), **Béatrice** (auprès de qui je m'excuse de lui avoir fait peur tant de fois), **Kiki** et **Gilles**. Je remercie évidemment ma chère **Aurélie** toute belle dans sa blouse violette. Je remercie **Yvan** ainsi que **Georgette** pour m'avoir appris à relier mes rapports.
Je dédie ce paragraphe à mon grand ami **Cyrille**. Je le remercie pour les grandes rigolades que l'on a eues autour du café ; pour toutes les soirées Lost, Flash Forward, The Meast…qui me manqueront énormément. Il est la preuve que deux personnes que tout oppose peuvent être les meilleurs amis du monde… I am gonna miss you my pall !!!
Voilà pour ce qui est de l'IUT Chimie et c'est le cœur lourd que je m'en irai…

Je n'aurais jamais pu mener à bien ce travail sans l'aide précieuse de certaines personnes. Qu'elles reçoivent ici toute ma gratitude. Un tout grand merci aux

deux reines si élégantes de la SDL, mes tendres et chères **Marie-Pierre** et **Virginie**, pour m'avoir formé à l'utilisation de cet appareil. Merci à **Nicolas Rouge** pour le MEB et ses leçons de l'histoire coloniale, merci à **Virginie Blondeau-Patissier** pour les analyses XPS, merci à **Valérie Pétrini** pour m'avoir formé à l'utilisation du profilomètre mécanique, à **Sandrine Monnet** pour les mesures AFM, à **Jérôme Husson** pour les synthèses organiques, à **Luc Carpentier** pour l'appareil 4 pointes, un grand merci à **Séverine** pour les revêtements chrome sur acier ainsi que pour tous les délicieux desserts ! Merci également à **Claudine Filiatre** pour les mesures d'angle de contact et à **Cédric Buron** pour les mesures de taille de particules. Je n'oublie pas **Dominique** pour tous les services administratifs ainsi que **Mariette** et **Rachel** de l'école doctorale. Un petit clin d'œil à **Laurence**, la skieuse la plus rapide que j'ai pu voir ! Je remercie bien sûr **Jean-Baptiste Sanchez** et **Franck Berger** pour les mesures capteur gaz (en plus de la petite virée au Maroc). Enfin, j'adresse évidemment toute ma gratitude à **Boris Lakard** pour sa sympathie et toute l'aide précieuse qu'il m'apporta tout au long de cette thèse.
Je continue ces remerciements en adressant ma gratitude à mes chers amis belges du CES (**Jess**, **Greg**, **Isa**, **Seb**, **François**, **Chris**) pour leurs conseils et leur accueil à chacun de mes retours au pays de la frite et de la sauce bicky.

Les collaborations scientifiques ou professionnelles ne sont pas les seules nécessaires au bon déroulement d'une thèse. L'entourage du thésard joue un rôle primordial. Je remercie donc tous mes amis qu'ils soient d'enfance (**Oissim**, **Rédoine**, **Sofiane**, **Nabih**, **Kadoch**, **Anis**, **Rachid**, **Alix**, **Julien** et bien d'autres…), du collège-lycée (**Jessy**, **Adeline**, **Thomas**, **Mickaël**, **Claire**…), des années fac (**Mehdi**, **Fréty**, **Salah**, **Ibo**, **Soufiene**, **Toufik**, **Mounir**, **Samir**, **Farid**, **Zouhair**, **BenJ**, **Pitoux**, **Nicolas**, **Simon**, **Guillaume**, **Marlène, la Djibouti team**…), ex-IUTiens (**Laëtitia**, **Viochoux**, **Clélia**, **Fredix, Laétitia, Yoda**, **Cun**, **Senger, Lise, Laure, Nicolas**, **Solène** (que je n'oublie pas) **et tous les autres**…) ou d'horizons plus larges (**Vincent**, **Hakim**, **Hichem**, **Mohamed, Rabi'**, **Zinedine**…). Un grand merci à mes compagnons du hand (**Seb** le bucheron, **Jérémy**, **Jessica**, **Cyrielle**, **Abdelrani** et **Zouhair** ainsi que l'entraîneur **Pat**).

Enfin, puisque vu leur taille, mes remerciements risquent de constituer à eux seuls un chapitre de cette thèse, il faut à présent conclure… Et le meilleur pour la fin. Je dédie ces quelques lignes à tous les membres de ma famille. En particulier à mon grand frère **Jaoued** qui fut toujours un modèle pour moi, à mes sœurs **Mounia**, **Souad**, **Siham, Imane** et **Ouafae** (j'en ai oublié aucune **???** non c'est bon !) qui ne sauront jamais à quel point je tiens à elles.

Pour conclure, je remercie les deux personnes que j'aime le plus au monde, sans qui je ne serais rien et pour qui je sacrifierais tout sans hésiter : **mon papa et ma maman**.

SOMMAIRE

Glossaire des variables..... - 10 -

Introduction générale..... - 14 -

Partie A : Etude bibliographique..... - 18 -

Introduction Partie A..... - 19 -

Chapitre I – Les polymères conducteurs..... - 20 -

A. Généralités sur les polymères ..... - 20 -

I. Définition d'un polymère..... - 20 -

II. Les principales méthodes de polymérisation ..... - 20 -

B. Les polymères conducteurs ..... - 21 -

I. La théorie des bandes..... - 22 -

II. Les conditions pour qu'un polymère soit conducteur..... - 24 -

1. La conjugaison électronique..... - 25 -
2. Le dopage et les porteurs de charges ..... - 25 -

C. Différentes applications des polymères conducteurs..... - 27 -

I. Stockage d'énergie ..... - 27 -

II. Capteurs..... - 28 -

1. Capteurs de gaz..... - 28 -
2. Electroanalyse et biocapteurs ..... - 28 -

III. Protection contre la corrosion..... - 29 -

IV. Autres applications ..... - 29 -

D. La polymérisation électrochimique ..... - 30 -

I. Principe ..... - 30 -

II. Les systèmes électrochimiques..... - 30 -

1. L'interface électrochimique..... - 31 -
2. Réactions électrochimiques ..... - 32 -

3. Cinétique des réactions électrochimiques ..... - 36 -
E. Cas du polypyrrole (PPy) ..... - 40 -
I. Présentation du PPy ..... - *40* -
II. Synthèse du PPy ..... - *40* -
1. Synthèse chimique du PPy ..... - 41 -
2. Synthèse électrochimique du PPy ..... - 41 -
Chapitre II - Les ultrasons de puissance ..... - 47 -
A. Généralités sur les ondes ultrasonores ..... - 47 -
I. Définition d'une onde ..... - *47* -
II. Les ultrasons ..... - *47* -
1. Un peu d'histoire… ..... - 48 -
2. Classification des ultrasons ..... - 48 -
3. Les générateurs d'ultrasons ..... - 49 -
B. Propagation d'une onde ultrasonore en milieu liquide ..... - 51 -
I. Propagation des ultrasons en milieu infini ..... - *51* -
II. Propagation des ultrasons en milieu fini ..... - *54* -
1. Réflexion et réfraction ..... - 54 -
2. Ondes stationnaires ..... - 55 -
3. Atténuation acoustique ..... - 56 -
4. Rayonnement d'une source ultrasonore ..... - 57 -
C. Interactions ultrasons / liquide ..... - 58 -
I. Effets primaires ..... - *58* -
1. La cavitation acoustique ..... - 58 -
2. Dynamique des bulles de cavitation ..... - 60 -
3. Effets thermiques ..... - 62 -
4. La pression de radiation et le geyser ..... - 63 -
5. Les courants acoustiques ..... - 64 -

II. Effets secondaires ..... - *64* -

1. Microjets et ondes de choc ..... - 65 -

2. Sonoluminescence ..... - 66 -

3. Sonolyse ..... - 67 -

Chapitre III - L'électropolymérisation sous ultrasons : état de l'art et contexte de l'étude ..... - 69 -

A. Introduction ..... - 69 -

B. La modification des propriétés des films polymères conducteurs ..... - 70 -

C. L'utilisation des ultrasons en synthèse et électrosynthèse organique ..... - 70 -

I. Réactions organiques sous ultrasons ..... - *70* -

II. Polymérisation électrochimique sous ultrasons ..... - *72* -

1. Effets sur la morphologie de surface ..... - 72 -

2. Effets sur la cinétique de dépôt ..... - 73 -

3. Effets sur la conductivité électrique ..... - 74 -

4. Effets sur les propriétés mécaniques ..... - 75 -

5. Analogie avec la polymérisation chimique sous ultrasons ..... - 75 -

6. L'inconvénient majeur des basses fréquences lors de l'électropolymérisation ..... - 76 -

7. Electropolymérisation sous ultrasons haute fréquence ..... - 78 -

Conclusion Partie A ..... - 79 -

Partie B : Etude du système d'irradiation ..... - 80 -

Introduction Partie B ..... - 81 -

Chapitre I – Présentation des systèmes d'irradiation ultrasonore ..... - 82 -

A. Dispositif expérimental ..... - 82 -

B. Les transducteurs ..... - 83 -

I. Le transducteur plan ..... - *83* -

II. Le transducteur focalisé (HIFU) ..... - *83* -

Chapitre II - Caractérisation de l'activité acoustique ..... - 85 -

A. Techniques de caractérisation globale ..... - 85 -

I. Calorimétrie ..... - *85* -

1. Principe ..... - 85 -

2. Mise en oeuvre ..... - 85 -

3. Résultats expérimentaux ..... - 86 -

II. Dosimétrie de Fricke ..... - *87* -

1. Principe ..... - 87 -

2. Mise en oeuvre ..... - 87 -

3. Résultats expérimentaux ..... - 88 -

B. Techniques de caractérisation locale ..... - 89 -

I. Sonochimiluminescence (SCL) ..... - *89* -

1. Principe ..... - 89 -

2. Mise en oeuvre ..... - 89 -

3. Résultats expérimentaux ..... - 90 -

II. Transfert de matière ..... - *92* -

1. Principe ..... - 92 -

2. Mise en œuvre ..... - 93 -

3. Résultats expérimentaux ..... - 93 -

Conclusion Partie B ..... - 95 -

PARTIE C : Effets des ultrasons sur la synthèse électrochimique et les propriétés des polymères conducteurs ..... - 96 -

Introduction Partie C ..... - 97 -

Chapitre I - Étude potentiodynamique ..... - 98 -

A. Votamétrie cyclique ..... - 98 -

B. Taux de dopage ..... - 99 -

Chapitre II - Étude potentiostatique ..... - 102 -

Chapitre III - Croissance et morphologie des films polymères ..... - 104 -

Chapitre IV - Mobilité des ions dans les films polymères ..... - 109 -

A. PPy/ClO_4^- ..... - 110 -

B. PPy/TS- ..... - 113 -

C. PPy/MoO_4^{2-} ..... - 116 -

Chapitre V - Effets des ultrasons sur l'électroactivité des films : influence des radicaux OH· ..... - 124 -

A. Effets de la présence des radicaux OH· pendant l'électrosynthèse ..... - 125 -

B. Effets des radicaux OH· sur les films électrosynthétisés ..... - 130 -

Chapitre VI - Effets des ultrasons sur le taux de dopage et la conductivité électrique des films ..... - 134 -

A. Effets des ultrasons sur le taux de dopage des films ..... - 134 -

I. Influence de l'épaisseur ..... - 134 -

II. Effets des ultrasons sur le taux de dopage de films PPy épais ..... - 135 -

III. Effets des radicaux OH· sur le taux de dopage des films ..... - 136 -

B. Effets des ultrasons sur la conductivité électrique des films ..... - 138 -

Conclusion Partie C ..... - 140 -

PARTIE D : Applications des polymères conducteurs ..... - 141 -

Introduction Partie D ..... - 142 -

Chapitre I - Capteurs pH potentiométriques ..... - 143 -

A. Capteurs pH à base de polymères conducteurs ..... - 143 -

B. Étude de l'effet de fonctionnalisation chimique ..... - 144 -

I. Synthèse et caractérisation des monomères fonctionnalisés ..... - 144 -

1. Le N-undecyl-pyrrole ..... - 144 -

2. L'acide 11-N-pyrrolylundécanoïque ..... - 145 -

II. Synthèse électrochimique ..... - 145 -

III. Caractérisation des films ..... - 146 -

1. Etudes spectroscopiques ..... - 146 -
2. Microscopie Electronique à Balayage ..... - 149 -
3. Caractérisation électrochimique ..... - 149 -
IV. Utilisation des électrodes modifiées dans des capteurs pH ..... - 150 -
1. Réponse potentiométrique aux variations pH ..... - 150 -
V. Étude de la biocompatibilité des films PPUA ..... - 153 -
C. Étude de l'effet morphologique ..... - 155 -
I. Utilisation de l'électrode macroscopique modifiée dans des capteurs pH ..... - 156 -
II. Utilisation de l'électrode microscopique modifiée dans des capteurs pH ..... - 157 -
D. Bilan sur les capteurs pH ..... - 158 -
Chapitre II - Protection contre la corrosion ..... - 159 -
A. Revêtements de PPy pour protection contre la corrosion du zinc ..... - 159 -
B. Préparation et caractérisation des substrats d'acier électrozingués ..... - 160 -
C. Préparation et caractérisation des revêtements inorganiques Cr (III) et Cr (VI) - 161 -
D. Électrosynthèse et caractérisation des films PPy sur Zn ..... - 162 -
I. Comportement des substrats zingués dans différents électrolytes aqueux .. - 162 -
II. Élaboration de films PPy par voie potentiostatique avec et sans ultrasons - 163 -
1. Synthèse électrochimique ..... - 163 -
2. Caractérisation morphologique par profilomètre optique ..... - 163 -
E. Caractérisation des revêtements PPy utilisés en tant que revêtements protecteurs ..... - 165 -
F. Tests de corrosion ..... - 166 -
I. Suivi du potentiel libre ..... - 166 -
II. Tests de chronopotentiométrie ..... - 168 -
III. Courbes de polarisation ..... - 170 -
G. Bilan sur les études anti-corrosion ..... - 174 -
Chapitre III - Le système de masquage sélectif ..... - 175 -

A. Intérêt de l'étude ..... - 175 -
B. Comportement du cuivre dans différents électrolytes aqueux ..... - 176 -
C. Effets des ultrasons sur la passivation du cuivre ..... - 177 -
I. En milieu oxalate de sodium ..... - *178* -
II. En milieu salicylate de sodium ..... - *179* -
D. Électrosynthèse du PPy sur cuivre avec et sans ultrasons ..... - 181 -
I. Étude potentiodynamique ..... - *181* -
1. En milieu oxalate de sodium ..... - 181 -
2. En milieu salicylate de sodium ..... - 182 -
II. Étude potentiostatique ..... - *183* -
1. Photographie des substrats irradiés obtenus ..... - 183 -
2. Dépôt et caractérisation de films PPy en milieu salicylate de sodium - 184 -
E. Utilisation du faisceau ultrasonore focalisé pour masquage sélectif ..... - 186 -
F. Élaboration d'un substrat biphasé ..... - 188 -
I. Greffage de la monocouche ..... - *188* -
II. Caractérisation du substrat bipahsé ..... - *190* -
G. Bilan sur le système de masquage sélectif ..... - 192 -
Conclusion Partie D ..... - 194 -
Conclusion générale ..... - 195 -
Références ..... - 198 -
Liste des Figures ..... - 205 -
Liste des Tableaux ..... - 209 -
Annexes ..... - 210 -
Annexe 1 – Les techniques de caractérisation ..... - 211 -
A. Imagerie de surface ..... - 211 -
I. La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ..... - *211* -
1. Principe ..... - 211 -

2. Dispositif expérimental ..... - 212 -
II. La Microscopie à Force Atomique (AFM) ..... *- 213 -*
III. La profilométrie optique ..... *- 215 -*
1. Appareillage ..... - 215 -
2. Principe ..... - 215 -
3. Résolution des acquisitions ..... - 216 -
B. Analyses spectroscopiques ..... - 216 -
I. La Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X (XPS) ..... *- 216 -*
1. Principe ..... - 216 -
2. Appareillage utilisé ..... - 218 -
II. La Spectroscopie InfraRouge Réflexion Absorption avec Modulation de Polarisation (PM-IRRAS) ..... *- 218 -*
III. La spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL) ..... *- 220 -*
Annexe 2 – Les seuils de cavitation ..... - 222 -
A. Equilibre statique d'une bulle dans un liquide ..... - 222 -
B. Seuil de Blake ..... - 222 -
C. Seuil de cavitation inertielle ..... - 223 -
D. Représentation de Apfel ..... - 224 -
Annexe 3 – Protocoles opératoires de synthèse organique ..... - 226 -
A. L'acide 11-N-pyrrolylundécanoïque ..... - 226 -
B. Le N-undécylpyrrole ..... - 227 -
Annexe 4 – Protocole de culture cellulaire ..... - 228 -
A. Culture cellulaire ..... - 228 -
B. Test de Mallassez ..... - 228 -
C. Test MTT ..... - 229 -
Annexe 5 – Préparations de revêtements anti-corrosion ..... - 230 -
A. Dépôt de zinc sur acier ..... - 230 -

B. Chromatation de l'acier électrozingué ..... - 230 -

I. Dépôt Cr VI ..... *- 230 -*

II. Dépôt Cr III ..... *- 230 -*

C. Dépôt solgel ..... - 231 -

Annexes 6 – Publications issues de cette thèse ..... - 233 -

Glossaire des variables

Lettres latines :

A : aire de l'électrode (m²)

A_m : amplitude de l'oscillation

C_i : concentration de l'espèce i ($mol.m^{-3}$)

$C_i\ (x=0)$: concentration de l'espèce i à la surface de l'électrode ($mol.m^{-3}$)

c : célérité de l'onde ($m.s^{-1}$)

c_P : chaleur spécifique massique à pression constante ($J.K^{-1}\ kg^{-1}$)

D : coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

$E°'$: potentiel formel du couple redox (V)

E_{corr} : potentiel de corrosion (V)

E_a : densité volumique d'énergie acoustique ($J.m^{-3}$)

F: constante de Faraday (96500 $C.mol^{-1}$)

F_B : force de Bjerknes primaire (N)

F_{rad} : force de radiation (N)

f : fréquence acoustique (Hz)

$G\ (Fe^{3+})$: rendement sonochimique

$G\ (r)$: facteur géométrique dépendant du rayon du transducteur (R_t) et du réacteur (R_c)

I : intensité acoustique ($W.m^{-2}$)

i_p : intensité du courant de pic (A)

j : densité de courant à l'électrode ($A.m^{-2}$)

j_{lim} : densité de courant du palier de diffusion ($A.m^{-2}$)

j_p : densité de courant de pic ($A.m^{-2}$)

j_{corr} : densité de courant de corrosion ($A.m^{-2}$)

$j°$: densité de courant d'échange à l'équilibre ($A.m^{-2}$)

J : flux molaire spécifique ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

$k°$: constante de vitesse standard de la réaction

k : nombre d'onde (m^{-1})

k_d : coefficient de transfert de matière ($m.s^{-1}$)

M : masse molaire ($g.mol^{-1}$)

m : masse (kg)

n : nombre d'électrons échangés

P_a : puissance acoustique (W)

P_a^{cal} : puissance acoustique mesurée par calorimétrie (W)

$P_{él}$: puissance électrique fournie au transducteur (W)

P_{chb} : pression de l'onde de choc due à l'implosion d'une bulle de cavitation (Pa)

$P_{rad,rayl}$: pression de radiation de Rayleigh (Pa)

P_{rad} ou $P_{rad,lang}$: pression de radiation de Langevin (Pa)

p : pression (Pa)

p_a : pression acoustique (Pa)

p_h : pression hydrostatique (Pa)

p_i : pression acoustique de l'onde incidente (Pa)

p_{int} : pression interne dans une bulle de cavitation (Pa)

p_r : pression acoustique de l'onde réfléchie (Pa)

p_t : pression acoustique de l'onde transmise (Pa)

p_v : pression de vapeur dans une bulle de cavitation (Pa)

Q_{us} : puissance acoustique absorbée par unité de volume ($W.m^{-3}$)

R : constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

R_0 : rayon initiale d'une bulle de cavitation (m)

R_B : seuil de Blake (m)

R_c : rayon critique de la bulle (m)

R_D : seuil de diffusion rectifiée (m)

R_{elec} : rayon de l'électrode (m)

R_I : seuil d'inertie (m)

R_{max} : rayon maximum de la bulle de cavitation (m)

R_{min} : rayon minimum de la bulle de cavitation (m)

R_t : rayon du transducteur (m)

r_E : coefficient de réflexion en termes d'énergie

S : élément de surface (m^2)

T : température (K)

t : temps (s)

U : vitesse des courants acoustiques ($m.s^{-1}$)

u_i : $i^{ème}$ composante du vecteur déplacement (m)

V : élément de volume (m^3)

V_T : volume total (m^3)

V_f : vitesse de l'ensemble du fluide ($m.s^{-1}$)

$\vec{v}$: vitesse du liquide ($m.s^{-1}$)

v_i : vitesse des particules de l'onde incidente ($m.s^{-1}$)

v_r : vitesse des particules de l'onde réfléchie ($m.s^{-1}$)

v_t : vitesse des particules de l'onde transmise ($m.s^{-1}$)

v_{cin} : viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$)

v : vitesse de balayage ($V.s^{-1}$)

W : densité d'énergie acoustique ($J.m^{-3}$)

x : distance à l'électrode (m)

z : nombre de charge

Z : impédance acoustique du milieu ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)

z_l : distance entre la zone de champ proche et la zone de champ lointain (m)

Lettres grecques :

Γ : recouvrement de surface ($mol.m^{-2}$)

α : coefficient de transfert anodique

α_{abs} : coefficient d'atténuation acoustique (m^{-1})

α_{cav} : coefficient d'absorption dans un milieu cavitant (m^{-1})

β : coefficient de transfert cathodique

γ : ratio des capacités calorifiques

δ : fraction volumique de bulles

η : surtension à l'électrode (V)

η_{cal} : rendement électroacoustique mesuré par calorimétrie

η_d : coefficient de viscosité dynamique (Pa.s)

θ_i : angle de l'onde incidente (rad)

θ_r : angle de l'onde réfléchie (rad)

θ_t : angle de l'onde transmise (rad)

λ : longueur d'onde (m)

ρ : masse volumique ($kg.m^{-3}$)

ρ_{gaz} : masse volumique du gaz ($kg.m^{-3}$)

ρ_{liq} : masse volumique du liquide ($kg.m^{-3}$)

σ : tension de surface de la bulle de cavitation ($N.m^{-1}$)

τ_i : temps d'implosion d'une bulle de cavitation (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)

Φ : potentiel électrostatique (V)

ω : pulsation acoustique (rad.s^{-1})

ω_{rot} : vitesse de rotation de l'électrode (rad.s^{-1})

Introduction générale

Même si le Prix Nobel de Chimie fut attribué en 2000 à Heeger, MacDiarmid et Shirakawa pour « la découverte et le développement des polymères conducteurs », plusieurs précurseurs furent à l'origine de cette découverte. Dès 1834, F. F. Runge observa un dépôt de polyaniline lors de l'oxydation de l'aniline en milieu acide. C. J. Fritzsche en 1840, puis Letheby en 1862 confirmèrent cette observation. Ce dernier mis même en évidence la conductivité électrique du dépôt. Un grand pas fut franchi par Buvet en 1967 lorsqu'il présenta une conférence lors du 18ème congrès du CITCE (qui deviendra l'ISE quelques années plus tard). Il cita les propriétés redox de la polyaniline, sa conductivité qu'il qualifia d'électronique ainsi que son caractère échangeur d'ions. Néanmoins, la communauté scientifique ne sembla pas être convaincue de l'intérêt de ces matériaux. Il fallut attendre une dizaine d'années plus tard et la préparation du polyacétylène par Shirakawa et ses collaborateurs ainsi que la découverte de l'augmentation de sa conductivité électrique suite à son dopage par le groupe de MacDiarmid et Heeger pour amorcer la recherche autour de ces matériaux. Depuis plus de 30 ans, d'innombrables travaux ont entourés ces polymères particuliers tant sur leurs propriétés physiques que chimiques. Parmi les raisons de l'engouement des scientifiques autour de ces matériaux, se trouve leur potentiel d'applications prometteuses dans divers domaines riches et variés comme le stockage d'énergie, l'électrocatalyse, l'électrochimie organique, la photoélectrochimie, l'électroanalyse, les capteurs, l'électronique, la protection contre la corrosion… Leur facilité d'élaboration rend leur étude d'autant plus accessible.

Néanmoins, les conditions d'élaboration influencent très fortement les propriétés physico-chimiques des films et le besoin de développer des techniques permettant un certain contrôle de ces propriétés se fit ressentir dès le milieu des années 80. Des techniques originales, telles que la centrifugation ou l'application d'un champ magnétique, furent proposées dans ce but. L'irradiation ultrasonore lors de la synthèse électrochimique des films polymères conducteurs fut proposée pour la première fois par Osawa en 1987.

L'utilisation des ultrasons par l'Homme remonte à la fin du XIXème siècle. La découverte de la piézoélectricité au début du siècle suivant permit d'élaborer des systèmes ultrasonores efficaces comme le sonar (Sound Navigation And Ranging) mis au point par Langevin durant la 1ère guerre mondiale. Les progrès technologiques des décennies suivantes dans les

domaines de l'électronique et des matériaux permirent de nombreuses études quant aux effets chimiques et biologiques des ultrasons. Les énormes quantités d'énergie libérées lors de la propagation de l'onde en milieu liquide furent mises en évidence. Dans les années 80, les chimistes s'intéressèrent à ces apports énergétiques pour les mettre à profit lors de réactions chimiques : la sonochimie était née.

L'équipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces (SRS) de l'Institut UTINAM de Franche-Comté (UMR CNRS 6213) est spécialisée dans ce domaine depuis une quinzaine d'années. Bénéficiant d'une grande expérience dans l'élaboration et la caractérisation de sonoréacteurs, elle a développé de nombreuses applications dans le domaine de la sonoélectrochimie dans divers milieux (aqueux, organiques, liquides ioniques...). Le travail présenté ici entre dans une thématique développée au sein de l'équipe depuis 2005, suite à une volonté du CNRS. Des transducteurs furent spécifiquement développés au sein même de l'équipe pour l'étude des effets des ultrasons haute fréquence sur la synthèse électrochimique des polymères conducteurs.

La partie A est consacrée à établir un état de l'art dans les différents domaines concernés. Le premier chapitre présente les polymères conducteurs, leurs techniques de synthèse, leurs propriétés et leurs applications. Le chapitre suivant traite de manière simplifiée de la propagation des ultrasons en milieu liquide. Les effets de courant et de cavitation acoustiques sont introduits. Enfin, le troisième chapitre dresse un état des lieux des effets des ultrasons sur les propriétés des polymères conducteurs. Ces études furent exclusivement réalisées à basses fréquences (20-45 kHz).

La partie B est dédiée à la caractérisation du sonoréacteur. Cette caractérisation traite différents aspects : tant celui des effets chimiques et d'agitation induits par les ultrasons que la morphologie des champs acoustiques. Cette étude, préalable à l'utilisation du sonoréacteur, est nécessaire pour permettre le contrôle des conditions expérimentales.

La partie C traite des effets des ultrasons sur les propriétés des polymères conducteurs. Les effets sur la morphologie durant la croissance du film sont abordés. La texture surfacique et volumique des films polymères synthétisés par voie électrochimique est caractérisée par divers techniques. Le taux de dopage et la conductivité électrique des films sont également appréciés afin d'étudier l'impact de l'irradiation sonore sur ces paramètres primordiaux.

La partie D achève ce travail en démontrant tout l'intérêt d'employer des films polymères irradiés au sein de plusieurs applications. L'importance du contrôle de la topographie de surface est révélée pour des films employés au sein de capteurs pH ou de revêtements anti-corrosion. Le dernier chapitre de cette partie développe un procédé de masquage sélectif original, basé sur l'utilisation d'un faisceau ultrasonore haute intensité focalisé (HIFU).

Partie A : Etude bibliographique

Introduction Partie A

Cette partie rassemble les connaissances préalables nécessaires pour aborder l'étude elle-même. Elle se divise en trois chapitres. Le premier est consacré aux polymères conducteurs, le deuxième aux ultrasons et le troisième présente les résultats reportés dans la littérature concernant l'électropolymérisation sous ultrasons.

Le premier chapitre rappelle les connaissances concernant l'électrosynthèse des polymères conducteurs. Les rappels basiques de l'électrochimie sont abordés, de l'interface électrochimique à la théorie cinétique. Les propriétés électriques des polymères conducteurs sont présentées, ainsi que leurs principaux domaines d'application. Enfin, le polypyrrole étant le polymère principal étudié dans ces travaux, sa présentation est particulièrement approfondie.

Le deuxième chapitre traite des ultrasons haute fréquence. Leur définition et leurs différents moyens de production sont discutés avant de s'intéresser à leur propagation en milieu liquide. Les interactions ultrasons/liquide primaires et secondaires sont révélées, notamment la notion de cavitation acoustique. L'intérêt de l'utilisation de ces ondes sonores est alors introduit.

Le dernier chapitre consiste en l'état de l'art de l'électropolymérisation sous ultrasons. Ces études concernent majoritairement les ultrasons basse fréquence. Les effets bénéfiques d'une telle application sont illustrés. L'utilisation de ces ondes pour la synthèse organique ou encore la polymérisation chimique est également abordée. Ce chapitre justifie le sujet de notre étude et présente donc son contexte.

Chapitre I – Les polymères conducteurs

A. Généralités sur les polymères

I. Définition d'un polymère

Les polymères sont omniprésents dans notre vie quotidienne, des pneus automobiles aux textiles en passant par l'électroménager. Même s'ils sont exploités depuis l'antiquité, leur utilisation a connu un énorme essor durant la seconde moitié du XX^{ème} siècle ; leur production industrielle a été multipliée par plus de 100 entre 1945 et nos jours.

Les travaux pionniers de Staudinger sur les polymères dans les années 1920-30 permirent de comprendre et d'asseoir enfin la définition d'un polymère grâce notamment à la notion de macromolécule [1]. Ces travaux lui valurent le Prix Nobel de Chimie en 1953. Une macromolécule résulte de l'enchaînement d'unités constitutives (appelées monomères) liées entre elles par des liaisons covalentes. Un polymère est constitué de macromolécules liées par des liaisons de faible énergie. La masse molaire de ces « molécules géantes » dépasse souvent 10000 g/mol. Notons que les termes polymère et macromolécule sont souvent confondus par abus de langage.

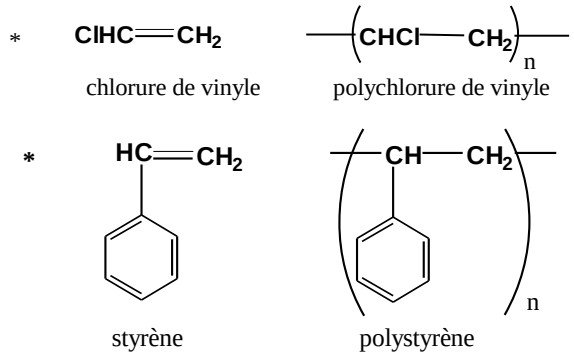


Figure 1. Quelques exemples de polymères avec leurs monomères respectifs.

II. Les principales méthodes de polymérisation

La réaction de polymérisation consiste en le regroupement des molécules de monomères *via* des liaisons covalentes. Deux grandes familles de réaction de polymérisation peuvent être citées :

- **La polycondensation** consiste en la formation des chaînes macromoléculaires à partir de réactions successives entre les chaînes en croissance présentant à leur extrémité au

moins un groupement réactionnel, et les monomères réactifs vis-à-vis de ce ou ces groupements. Ainsi, le monomère réagit avec la chaîne pour se lier de manière covalente à celle-ci et ainsi de suite jusqu'à formation complète de la macromolécule.

- **La polymérisation en chaîne** nécessite la présence d'amorceurs (radicalaires et/ou ioniques) qui vont activer les monomères pour les rendre réactifs les uns vis-à-vis des autres et permettre les réactions en chaîne menant à la formation de la chaîne macromoléculaire.

Les polymères furent longtemps considérés comme isolants électriques et grand nombre de leurs applications utilisaient cette propriété. Il y a plus d'une trentaine d'années, une nouvelle famille de matériau vit le jour: les polymères conducteurs. Ces « plastiques métalliques » créèrent un engouement croissant dans différents domaines, de par leurs propriétés alliant les avantages mécaniques des polymères à une conductivité électrique quelque fois proche de celle des métaux. L'élaboration de films minces est particulièrement utile dans le domaine de la fonctionnalisation de surface.

B. **Les polymères conducteurs**

En découvrant que le polyacétylène (PA) dopé pouvait atteindre une conductivité électrique proche de celle des métaux, Shirakawa, Heeger et MacDiarmid ont ouvert la voie à un nouveau domaine scientifique et ont engendré un grand engouement à l'égard de ces polymères particuliers, dès 1977. Cette découverte leur a d'ailleurs valu le Prix Nobel de chimie en 2000. Depuis, de nombreux autres polymères conducteurs intrinsèques (PCI) ont été synthétisés et étudiés.

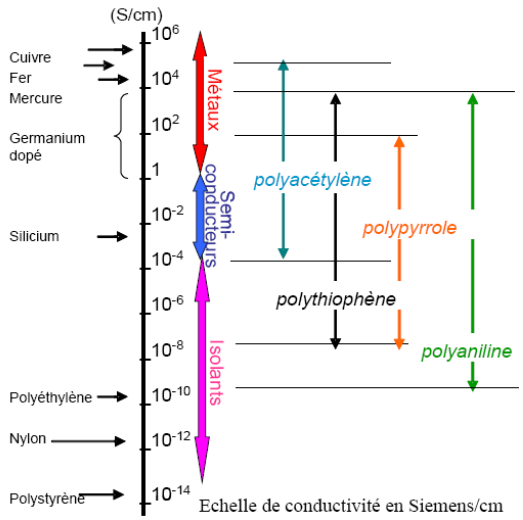


Figure 2. Les principaux polymères conducteurs intrinsèques (PCI) et leur conductivité électrique [2].

I. La théorie des bandes

Cette théorie fut établit par Bloch et Brilloin en 1930 afin de d'expliquer la conductivité électronique des métaux. Dans un atome isolé, l'énergie d'un électron ne peut prendre que des valeurs discrètes et bien définies au sein des différentes orbitales atomiques. Dans un solide, le contact entre les nombreux atomes de la structure va permettre aux électrons d'être un peu plus « libres » en se déplaçant dans des intervalles énergétiques plus grands appelés bandes. Ces bandes énergétiques se forment suite à la fusion des orbitales atomiques des atomes constituant le matériau. Selon cette théorie des bandes, la structure électronique d'un matériau peut être modélisée par deux types de bandes : les bandes énergétiquement permises au sein desquelles les électrons peuvent circuler librement (délocalisation électronique complète) et les bandes énergétiquement interdites inaccessibles pour les électrons. Cette représentation en bandes d'énergie est une représentation simplifiée de la densité d'états électroniques qui quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans un matériau. Les électrons du solide se répartissent donc dans les différents niveaux d'énergie autorisés ; cette répartition dépend principalement de la température et obéit à la statistique de Fermi-Dirac. Il existe une énergie caractéristique représentant le niveau d'énergie maximal des électrons à la température du zéro absolu (0K). Elle est appelée niveau de Fermi et représente le potentiel chimique du système.

Parmi toutes ces bandes, seulement deux sont concernées par le phénomène de conduction : la bande occupée de plus haute énergie (nommée bande de valence BV) et la

bande inoccupée de plus faible énergie (nommée bande de conduction BC). Ces deux bandes sont séparées entre elles par une bande d'énergie interdite appelée gap. Les électrons de la BV participent à la cohésion atomique du solide et se situent de fait dans des états localisés. Ils ne peuvent donc pas participer au phénomène de conduction électronique contrairement aux électrons de la BC qui se situent dans des états délocalisées. La conductivité électronique du matériau dépend de la répartition des électrons entre la BV et la BC, et plus précisément de la présence d'électrons dans cette dernière. Ainsi, si la BC est vide le matériau est isolant et si elle est partiellement remplie par des électrons, le matériau conduit le courant électrique. La largeur du gag entre la BV et la BC va jouer un rôle essentiel. Si ce gap est nul, la BV et la BC se joignent permettant ainsi à une partie des électrons de circuler librement dans la BC : c'est le cas pour les métaux. Si le gap est très important (supérieur à 5 eV), le matériau est isolant car l'énergie de la bande interdite est trop élevée pour être franchie par des électrons de la BV. Pour les matériaux semi-conducteurs, le cas est intermédiaire c'est-à-dire que le gap a une énergie moyenne située en général entre 0 et 5 eV. Ainsi, une simple excitation thermique permet à des électrons de la BV de franchir ce gap pour atteindre la BC : le matériau devient conducteur.

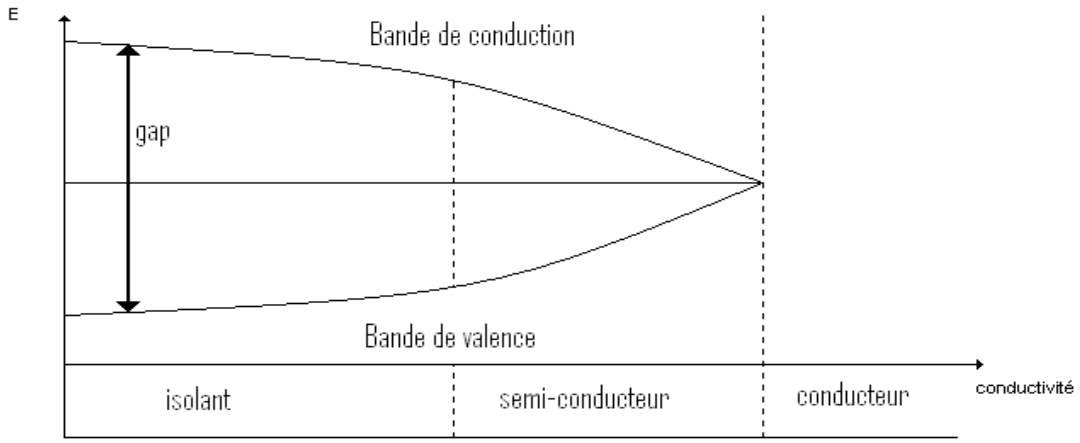


Figure 3. Évolution du gap en fonction de la nature du matériau [3].

Ce modèle est tout à fait applicable à une macromolécule constituée de monomères reliés par des liaisons covalentes. D'après la théorie ondulatoire des orbitales frontières, une liaison covalente est la combinaison de 2n orbitales atomiques (chaque atome de la liaison apportant n orbitales) pour former 2n orbitales moléculaires (OM). L'OM occupée par des électrons d'énergie la plus haute est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) tandis que

celle d'énergie directement supérieure est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Lorsque le nombre de monomères devient élevé au sein de la macromolécule, l'écart d'énergie entre les différentes HOMO devient de plus en plus faible pour ne finalement former qu'une seule et même bande. La même chose a lieu pour les LUMO. Ces deux bandes sont séparées par un gap. Théoriquement, pour un nombre d'OM tendant vers l'infini, le gap tend vers la valeur nulle. La bande HOMO et la bande LUMO peuvent être assimilées respectivement à la BV et la BC du modèle des bandes.

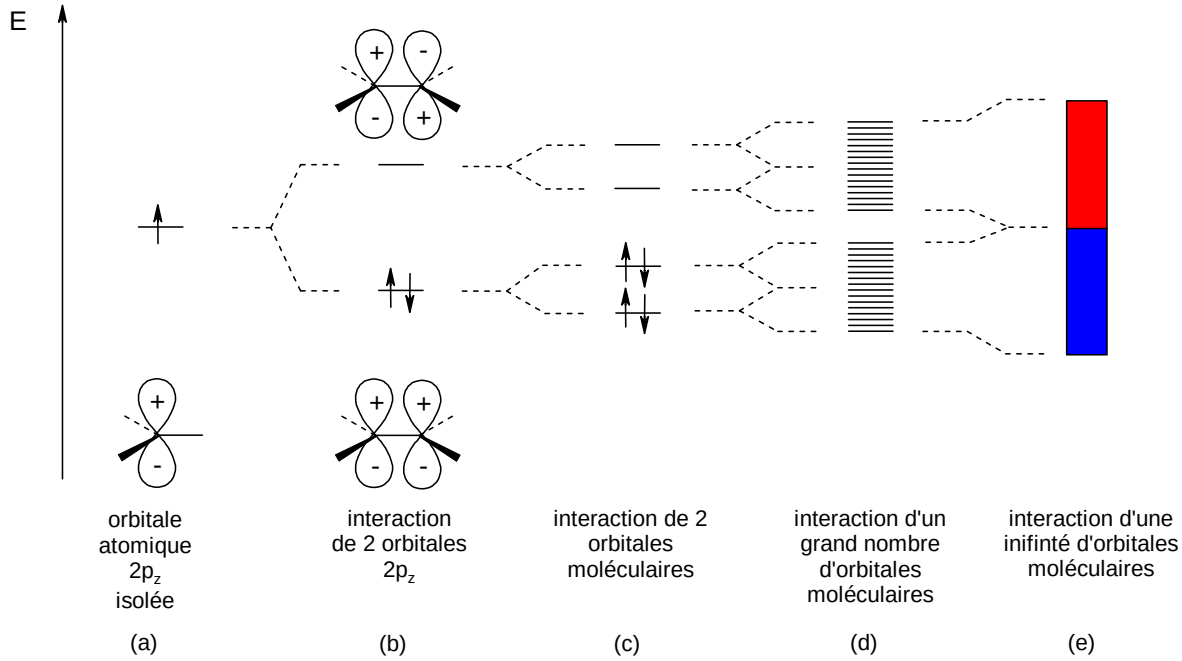


Figure 4. Schéma du modèle des bandes [4].

La valeur du gap entre la BV et la BC est différente d'un polymère conducteur à l'autre. Par exemple, pour le trans-polyacétylène elle est de 1,5 eV [5], elle est de 2,1 eV pour le polythiophène [6] et de 3,2 eV pour le polypyrrole [5].

II. Les conditions pour qu'un polymère soit conducteur

Maintenant que les grands points de la théorie des bandes ont été introduits, nous allons étudier les caractéristiques de conductivité des polymères conducteurs. Ainsi, pour qu'un polymère soit conducteur, il doit remplir deux conditions : une conjugaison électronique le long des chaînes macromoléculaires et il doit être dopé.

1. *La conjugaison électronique*

Tous les polymères conducteurs doivent présenter une conjugaison électronique totale tout le long de la chaîne macromoléculaire. Cette conjugaison est le plus souvent une conjugaison de type π-σ-π (alternance de liaisons simples et doubles) mais peut aussi être d'autre type comme c'est le cas pour la polyaniline qui exhibe une conjugaison n-σ-π (alternance doublet non liant – liaison simple – double liaison).

C'est grâce à cette conjugaison que les charges (négatives ou positives) pourront circuler au sein de la structure assurant donc la conductivité électrique du film.

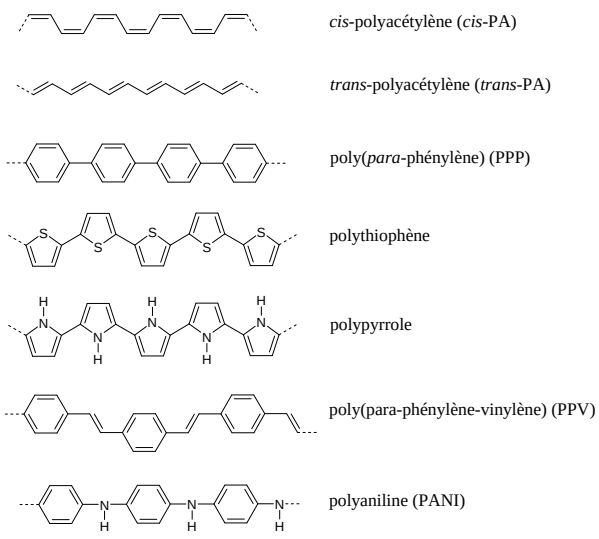


Figure 5. Quelques exemples de polymères conducteurs les plus courants.

2. *Le dopage et les porteurs de charges*

La conjugaison électronique au sein des polymères conducteurs, même si commune à tous, n'est pas suffisante pour assurer seule la conductivité du matériau. En effet, un tel polymère à l'état neutre est isolant (conductivité entre 10^{-7} et 10^{-15} S.cm^{-1}).

Prenons l'exemple du trans-PA. Les électrons π devraient normalement être complètement délocalisés tout au long des chaînes au sein de ce polymère, permettant ainsi la conduction du courant électrique. Malheureusement, ce n'est pas le cas. En effet, le PA n'est pas constitué de liaisons C-C de même longueur, mais d'une structure où sont alternées des liaisons doubles et simples de longueurs différentes. Cela est dû à l'instabilité du réseau devant toute distorsion de celui-ci. En effet, comme l'ont montrés les travaux théoriques de Peierls [7], le couplage entre les fonctions d'onde des électrons π et les modes de vibration du

réseau (appelés les phonons) entraîne une localisation des électrons empêchant, de fait, la délocalisation attendue. En conséquence, un gap non négligeable d'énergies interdites entre la BV et la BC s'ouvre faisant du trans-PA un mauvais conducteur électrique. Cela est généralisable pour les autres polymères conducteurs.

Afin de permettre une conductivité pour ce type de polymère, des défauts structuraux doivent être incorporés au sein des chaînes macromoléculaires. Ces défauts de structure se présentent sous la forme de porteurs de charges (ions, polyions, radicaux-ions…) qui vont être à l'origine de la création de nouveaux états d'énergie localisés dans la bande interdite. Leur déplacement le long des chaînes, grâce à la conjugaison électronique, permet ainsi une conduction électronique. L'incorporation de ces porteurs de charge s'appelle le dopage, leur neutralisation s'appelle le dédopage.

Afin de créer ces charges au sein du polymère celui-ci est réduit ou oxydé. Dans le cas de sa réduction, des charges négatives apparaissent et permettent la conduction : c'est le dopage négatif ou dopage n. Dans le cas où le polymère est oxydé, des charges positivent assurent la conduction du film : c'est le dopage positif ou dopage p. C'est ce type de dopage qui sera mis en œuvre tout au long de cette étude. Le dopage n est beaucoup moins fréquent que le dopage p car il est systématiquement neutralisé en présence d'espèces oxydantes qui retirent les électrons en excès du polymère. Ainsi, le dopage n est instable à l'air à cause de la présence de l'oxygène. Ces réductions ou oxydations sont parfaitement réversibles et sont mises en œuvre par voie chimique ou électrochimique.

Pour la mise en œuvre chimique, le transfert électronique a lieu entre le polymère et un réactif oxydant (halogène, $FeCl_3$…) dans le cas du dopage p ou un réactif réducteur (métal alcalin) dans le cas du dopage n.

Pour la mise en œuvre électrochimique, que nous utiliserons exclusivement, le transfert d'électrons a lieu entre le polymère et l'électrode de travail.

Dans tous les cas, le dopage/dédopage du polymère s'accompagne obligatoirement de l'incorporation/exclusion d'ions au sein du film pour compenser les charges introduites afin d'assurer l'électroneutralité. Ces ions proviennent du réactif chimique dans le cas d'un dopage chimique ou du sel électrolytique dans le cas d'un dopage électrochimique. Des phénomènes de dopage/dédopage de films de polypyrrole seront étudiés en profondeur dans la partie C.

Notons que les noms dopage et dédopage ont été choisi par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques. En effet, pour ces derniers la conduction électronique est augmentée en insérant au sein de leur matrice des impuretés atomiques accepteurs (dopage p) ou donneurs d'électrons (dopage n).

C. **Différentes applications des polymères conducteurs**

Les polymères conducteurs de type PANI, polythiophène ou PPy ont suscité un véritable engouement de la part des chercheurs ces dernières décennies. Le fait que ces composés puissent être synthétisés facilement dans différents milieux à partir de composés relativement peu coûteux y est pour quelque chose. Ces matériaux exhibent également des possibilités de modulation de propriétés impressionnantes. La conductivité électrique par exemple, qui est une des propriétés phares de ces polymères, peut être aisément modifiée en oxydant ou réduisant le revêtement. Toutes les propriétés physico-chimiques de ces films sont potentiellement modulables en fonction des conditions de préparation, au sens large. Un autre avantage que possède ces polymères conducteurs et qui en font une source d'études si abondante est leur aptitude à être fonctionnalisés. Cette fonctionnalisation est réalisée directement sur le monomère dans la plupart des cas, celui-ci étant ensuite soumis au mécanisme de polymérisation classique. De nombreux polymères différents peuvent ainsi être obtenus, ouvrant la voie à un grand pannel de possibilités.

Quelques applications parmi les plus connues des polymères conducteurs sont présentées ci-dessous. La liste des références bibliographiques donnée n'est pas exhaustive, tant la littérature est riche d'exemples.

I. <u>Stockage d'énergie</u>

L'habilité des polymères conducteurs à basculer d'un état redox à un autre a initié leur utilisation dans les batteries rechargeables [8-11]. Les premiers prototypes commerciaux mettant en œuvre des polymères conducteurs utilisaient des systèmes Li/PPy [12] ou Li/PANI [13]. Ces dernières années, des recherches ont été menées afin de proposer de nouveaux matériaux cathodiques pour les batteries lithium. Un dépôt de poly(terthiophène) fonctionnalisé par des fullerènes fut proposé à titre d'exemple [14]. De bons résultats ont été obtenus par des revêtements poly(1,2-di(2-thienyl)ethylene) ou autres polythiophènes substitués. Les problèmes majeurs de ces dépôts organiques dans ces applications sont une stabilité insuffisante suite à plusieurs cycles ainsi qu'un fort taux de décharge [15].

Des résultats encourageants furent obtenus récemment lors de l'utilisation de ces polymères en tant que couche protectrice anodique dans des piles à combustible [16, 17]. Néanmoins, les conditions sévères régnant dans de tels systèmes tendraient à faire douter d'une bonne stabilité de ces dépôts organiques sur une période d'utilisation prolongée.

Leur utilisation en tant que matériaux d'électrode dans des condensateurs ou supercondensateurs a été aussi investiguée [18, 19]. De telles applications font appel à des

matériaux permettant une charge et une décharge rapides, ainsi qu'une haute capacitance. La bonne conductivité ionique au sein des polymères conducteurs permet de tendre vers ces caractéristiques, notamment vers un fort taux de décharge.

La PANI, le polythiophène et leurs dérivés, ont été utilisés dans des systèmes photovoltaïques mais essentiellement dans leur état réduit [20-22].

II. Capteurs

L'utilisation des polymères conducteurs dans les capteurs est un domaine en plein essor et un nombre important de travaux continuent d'être régulièrement publiés [23]. Pour cette application, le film polymère est utilisé en tant que couche sensible de l'électrode. Il permet, *via* les groupements fonctionnels qu'il porte, d'établir des interactions spécifiques avec des molécules cibles de son environnement.

1. *Capteurs de gaz*

Les capteurs de gaz à base de polymères conducteurs permettent une réponse sensible et rapide. Un des avantages de tels capteurs est leur habilité à fonctionner à température ambiante, chose non réalisable pour les capteurs de gaz plus classiques à base d'oxyde métallique [24-26]. Les polymères les plus utilisés dans ce domaine sont la PANI [26, 27], le PPy [28-30] et le polythiophène [31-33].

Bien que les mécanismes d'interactions entre les molécules gazeuses et le film organique ne soient pas toujours entièrement élucidés, la qualité oxydante ou réductrice du gaz joue un rôle essentiel. L'état électronique du polymère s'en trouve modifié conduisant à des changements de propriétés physiques (résistance, aspect…).

2. *Electroanalyse et biocapteurs*

L'utilisation des polymères conducteurs a également été employée en chimie analytique pour la détection d'ions ou molécules en solution [23]. Leur sensibilité vis-à-vis des cations et anions est généralement bonne, mais une pauvre sélectivité est à déplorer. Ainsi, leur sensibilité à la concentration en protons en solution permet une utilisation en tant que capteur pH. Dans ce cas, une fonctionnalisation par des groupements protonables réversiblement peut être judicieuse. Ce type de capteurs sera étudié dans ce travail au sein de la partie D.

L'immobilisation d'enzymes dans la matrice de polymères conducteurs a été le sujet de nombreux travaux ces dernières décennies. Des enzymes tels que le glucose oxydase (GOD) ou l'urease ont été immobilisées dans des films polymères *via* différentes interactions

(électrostatiques, Van Der Waals, liaisons covalentes…). Le polymère conducteur peut transférer la charge électrique générée par la réaction biochimique à un circuit électrique. Un médiateur redox (ferrocene ou quinone) est généralement employé afin d'assurer un bon transfert électronique entre l'électrode et l'enzyme [34]. La détection d'espèces biologiques actives est un champ d'étude important en électrochimie analytique. Des biocapteurs à base de polymère conducteur et d'enzymes ont été utilisés, entre autres, pour détecter du glucose [35, 36], du fructose [37], de l'urée [38, 39], du cholestérol [40] ou encore de l'acide ascorbique [41].

III. Protection contre la corrosion

Les polymères conducteurs peuvent être déposés sur différents métaux actifs dans le but de les protéger contre la corrosion [42-45]. Des précautions particulières quant au choix de l'électrolyte à utiliser lors de l'électrosynthèse doivent tout de même être prises afin de permettre la formation d'une couche passive empêchant une dissolution trop importante du substrat tout en permettant la formation du film. Ces revêtements exhibent des propriétés anti-corrosion. La recherche dans ce domaine est motivée par un besoin de nouveaux matériaux de protection, remplaçant les plus couramment utilisés souvent toxiques pour l'environnement.

Le potentiel d'équilibre de certains polymères conducteurs (PANI, PPy) étant plus positif que celui des métaux classiquement protégés contre la corrosion (Fe, Al, Zn), une protection du même type que celle du Cr (VI) ou autres revêtements inorganiques est mise en œuvre. Ce type de mécanisme dépend du substrat actif et n'est néanmoins pas toujours élucidé. L'autre effet de protection est un simple effet de barrière physique du film polymère entre l'environnement oxydant et la surface métallique à protéger. Un des grands désavantages pour cette application est la modeste stabilité des films polymères conducteurs en environnement oxydant sur des longues périodes de temps. Ceux-ci perdent par la suite leurs propriétés redox. De même que leur porosité permet le passage d'espèces allant réagir à l'interface film/électrode, menant inévitablement au détachement du film par exfoliation.

Les propriétés anti-corrosion du PPy déposé sur l'acier électrozingué seront étudiées dans la partie D.

IV. Autres applications

D'autres applications importantes des polymères conducteurs existent que telles les revêtements antistatiques [46], les dispositifs électroluminescents ou électrochromiques [47-50], les membranes échangeuses d'ions [51-53] ou encore l'électrocatalyse [54-56].

Elles ne seront néanmoins pas développées ici.

La synthèse des polymères conducteurs peut être menée par voie chimique ou électrochimique. Seule l'étape initiale d'oxydation des monomères diffère. Dans le premier cas, elle est réalisée par un oxydant chimique alors que, pour le second, elle a lieu suite à un transfert électronique entre une électrode et le monomère. C'est cette dernière technique que nous utiliserons.

D. La polymérisation électrochimique

I. Principe

La polymérisation électrochimique entre dans la famille de la polymérisation en chaîne. Dans ce cas, les centres actifs (monomères radicaux et/ou ioniques) sont générés électrochimiquement de manière indirecte ou directe. En effet, les monomères peuvent être oxydés ou réduits par des espèces électro-initiées ayant été elles-mêmes oxydées ou réduites directement à l'électrode. Ces espèces sont généralement les anions ou les cations du sel de fond de la solution d'électropolymérisation. C'est ce qu'on appelle une électropolymérisation indirecte [57]. Dans le cas des électropolymérisations directes, les monomères s'oxydent ou se réduisent électrochimiquement directement à l'électrode pour former les centres actifs amorçant la polymérisation [58]. C'est ce type d'électropolymérisation que nous étudierons tout au long de ce travail.

II. Les systèmes électrochimiques

Cette sous-partie a pour but de rappeler des grands principes et des relations importantes en l'électrochimie. Elle servira de base tout au long de ce travail [59, 60].

La définition de ce qu'est réellement l'*électrochimie* n'est pas chose simple, surtout en observant les différentes étapes historiques qu'a subit cette discipline pour devenir aujourd'hui une science si diversifiée. Une définition simple serait de dire que l'électrochimie est l'étude des interactions électroniques entres différentes espèces, atomiques ou moléculaires.

Un système électrochimique est constitué d'un conducteur électronique au contact d'un conducteur ionique. Dans notre cas, ce conducteur ionique est une solution électrolytique (ou électrolyte) constituée d'un sel dissout dans un solvant aqueux ou organique. La surface de

contact entre ces deux conducteurs est de grande importance puisqu'elle est le siège des différentes interactions électroniques. Elle est appelée l'interface électrochimique.

1. *L'interface électrochimique*

Lorsque le conducteur électronique solide est plongé dans la solution électrolytique, la surface de celui-ci peut s'ioniser. Dans le cas d'un métal, cette ionisation a lieu par le passage en solution d'ions métalliques ce qui confère à la surface conductrice un excès de charge négatif compensé par un excès de charge positif dans la solution. Dans le cas d'autres types de surface inorganique (type silice par exemple), l'ionisation de surface a lieu par protonation/déprotonation des fonctions hydro-oxygénées présentes sur celle-ci.

La distribution des charges aux interfaces électrochimiques est étudiée depuis plus d'un siècle et demi. Ainsi, de nombreux modèles ont vu le jour, des modèles se perfectionnant en s'approchant d'une certaine réalité au cours du temps [61]. Le premier modèle fut celui d'Helmotz (1879) qui considéra seulement une couche d'ions non-solvatés adsorbés à la surface de l'électrode. Un peu plus d'une trentaine d'années plus tard, Gouy et Chapman apportent des améliorations considérables au modèle en incluant une étude statistique étudiant la distribution des charges au sein de la double couche du côté solution (appelée couche diffuse). Ils considèrent que cette distribution obéit à la loi de Boltzmann et l'équation unidimensionnelle de Poisson. Dans ce modèle étendu, le potentiel de surface décroît de façon exponentielle du à une couche de contre-ions adsorbés à la surface de l'électrode. Néanmoins, ce modèle reste limité aux solutions diluées et aux potentiels faibles. En 1924, Stern divise la double couche en deux régions : la couche compacte s'étendant de l'électrode au Plan Externe de Helmotz (PEH) et la couche diffuse s'étendant du PEH au sein de la solution (bulk). Grahame, quant à lui, finalisa le modèle pour en faire celui que l'on admet de nos jours. Il inclue une couche supplémentaire dans la couche compacte appelée Plan Interne de Helmotz (PIH) correspondant à un plan contenant des ions ou molécules de solvants spécifiquement adsorbés à la surface de l'électrode. Ainsi, la double couche est constituée de la couche compacte (PIH + PEH) et de la couche diffuse (Figure 6).

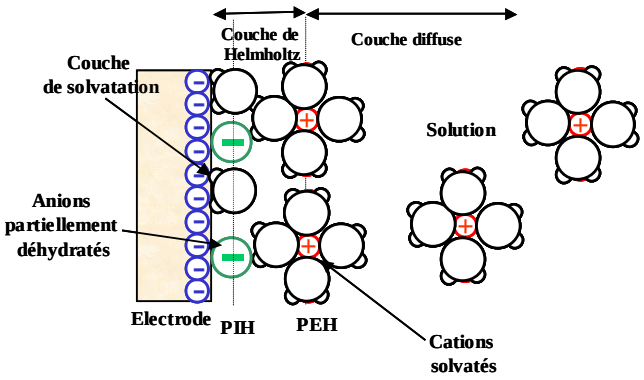


Figure 6. Modèle de Grahame de la double couche électrochimique.

2. *Réactions électrochimiques*

a Loi de Nernst

Le passage du courant à travers l'interface électrochimique correspond à un transfert de charge. Celui-ci est du à un transfert d'électrons en phase hétérogène entre l'électrode et une ou plusieurs espèces de l'électrolyte. C'est ce qu'on appelle une réaction électrochimique ou réaction d'électrode. Une oxydation correspond à une perte d'électron(s) de la part d'un réducteur (Red) tandis qu'une réduction est un gain d'électron(s) de la part d'un oxydant (Ox). L'oxydation d'une espèce est toujours accompagnée de la réduction d'une autre pour des raisons d'électroneutralité au sein de la solution.

Réaction d'oxydation : $\upsilon_{red}\,Red \rightarrow \upsilon_{ox}\,Ox + ne^-$

Réaction de réduction : $\upsilon_{ox}\,Ox + ne^- \rightarrow \upsilon_{red}\,Red$

υ_{red}, υ_{ox} et n sont des coefficients stochiométriques. Chacune de ces deux réactions est une demi-réaction. Combinées, elles illustrent la réaction d'oxydoréduction ou réaction redox.

Lorsque la réaction redox se déroulant à l'électrode n'est déplacée ni dans le sens de l'oxydation ni dans celui de la réduction, on dit que l'électrode est à l'équilibre. Dans le cas où cette réaction est la seule réaction électrochimique se déroulant à l'électrode, le potentiel d'équilibre correspondant ($E_{éq}$), aussi appelé potentiel d'abandon, peut être calculé par la loi de Nernst:

$$E_{éq} = E^{\circ\prime} + \frac{RT}{nF} * \ln \frac{Cox\,(x=0)}{Cred\,(x=0)} \quad \text{Équation 1}$$

Si le potentiel appliqué à l'électrode est inférieur au potentiel d'équilibre, la réaction est déplacée dans le sens de la réduction. C'est une polarisation cathodique et l'électrode est une cathode. Dans le cas inverse, c'est l'oxydation qui l'emporte. La polarisation est anodique et l'électrode est une anode. La différence entre le potentiel appliqué à l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelé surtension η de l'électrode.

Dans le cas où l'électrode est le siège de plusieurs réactions électrochimiques, le potentiel d'abandon prend une valeur appelée « potentiel mixte » qui dépend des vitesses des différentes réactions. Sa valeur se situe entre les potentiels d'équilibre de chacune des réactions ayant lieu.

b Les différentes étapes d'une réaction électrochimique

Avant de participer au transfert de charge de la réaction électrochimique, les réactifs participent à plusieurs étapes qui peuvent être rassemblées en deux groupes : le transfert de l'espèce de la solution vers l'électrode (transfert de masse) et les réactions physico-chimiques susceptibles d'intervenir avant le transfert d'électrons. S'en suit le mécanisme inverse pour le produit de la réaction électrochimique, c'est-à-dire éventuellement d'autres transformations physico-chimiques et enfin le transfert de l'électrode vers la solution. Ces étapes sont illustrées dans la Figure 7.

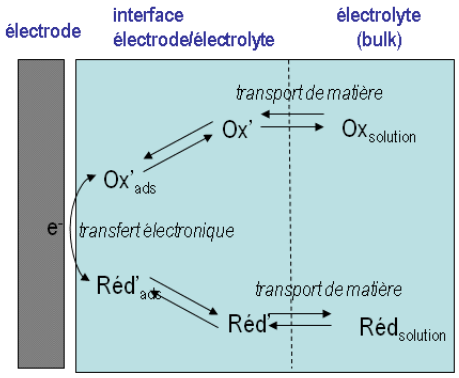


Figure 7. Différentes étapes d'une réaction électrochimique.

i. Etapes antérieures ou postérieures au transfert de charge

- *Le transfert de masse*

Le transfert de masse du réactif du cœur de la solution à l'électrode est de plusieurs types :

- Le transfert par **convection** est assuré par un gradient de température, de pression ou d'agitation mécanique. L'agitation ou le chauffage de la solution électrolytique assure donc un mouvement convectif entre la solution et l'électrode. Néanmoins, à cause des forces de frottement visqueux, la convection ne permet pas d'assurer le transfert des espèces jusqu'à la surface de l'électrode. La couche non agitée au voisinage de l'électrode est appelée couche limite de diffusion. Le transfert des espèces y est assuré grâce au phénomène de diffusion.

- Le transfert par **diffusion** est dû à une différence de concentration des réactifs entre le voisinage de l'électrode et le cœur de la solution. En effet, comme le montre la Figure 8 la concentration des espèces électroactives est plus faible à la surface de l'électrode qu'au sein de la solution. Ce gradient de concentration assure donc le transfert des réactifs de la solution à l'électrode, autrement dit de la zone concentrée en espèces électroactives à la zone plus diluée. Les réactifs étant consommés à la surface de l'électrode, la diffusion permet un « réapprovisionnement » permanent. Notons que les produits formés à l'électrode sont transportés vers la solution par le même mécanisme de diffusion étant donné que contrairement aux réactifs, leur concentration est plus élevée à la surface de l'électrode que dans la solution.

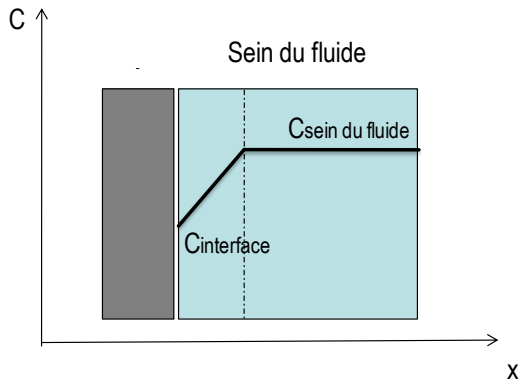


Figure 8. Profil de concentration simplifié au voisinage de l'électrode.

- Le transfert par **migration** ne concerne que les espèces chargées électriquement. Il est du à un gradient de potentiel électrique (champ électrique) entre deux électrodes plongées dans la solution. Les espèces chargées positivement vont migrer vers l'électrode négative et inversement pour les espèces chargées négativement.

L'équation globale prenant en compte ces trois modes de transfert est **l'équation de Nernst-Planck** :

$$J = -\sum_k D_k . \frac{\partial C_k}{\partial x} - \left(\frac{F}{RT} . \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \sum_k z_k D_k C_k + \sum_k C_k . V_f \qquad \text{Équation 2}$$

Le premier terme de l'équation correspond au transfert par diffusion (première loi de Fick), le deuxième décrit la migration des espèces sous l'action du champ électrique et le troisième terme se traduit lors d'un mouvement de convection forcée, entraînant une vitesse d'ensemble du fluide v_f.

- *Les réactions physico-chimiques*

Les réactions physico-chimiques sont de plusieurs types également. Elles peuvent aller de différents processus éventuels tels que des réactions acido-basiques, de complexation en passant par une solvatation/désolvatation des espèces. Le phénomène physique d'adsorption/désorption de l'espèce électroactive sur la surface avant et après le transfert de charge est quant à lui toujours présent.

ii. Le transfert de charge

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode au sein de la double couche. Le courant qui traverse la cellule électrochimique représente la cinétique globale des réactions électrochimiques. Cette cinétique dépend de la vitesse des différentes étapes de la réaction électrochimique. L'étape la plus lente sera celle qui imposera sa vitesse globale à la réaction et est nommée étape cinétiquement limitante. On distingue deux cas généraux :

- La **limitation par le transfert de matière**. Le courant dépend de l'apport en espèces électroactives à la surface qui se fait plus lentement que la réaction de transfert de charge quelle que soit la valeur du potentiel de l'électrode. On parle de système rapide ou **réversible**.
- La **limitation par le transfert de charge**. Dans ce cas, la surface de l'électrode est approvisionnée en espèces électroactives plus rapidement que ne se fait le transfert de

charge quelle que soit la valeur du potentiel de l'électrode. On parle de système lent ou **irréversible.**

3. *Cinétique des réactions électrochimiques*

L'étude thermodynamique d'un système électrochimique s'avère souvent insuffisante pour permettre la compréhension des phénomènes se déroulant à l'interface électrochimique. L'étude de la cinétique des réactions, c'est-à-dire de leur vitesse, est aussi nécessaire.

i. Vitesse d'une réaction électrochimique

D'une manière générale, la vitesse υ d'une réaction électrochimique est égale à :

$$\upsilon = j/(n.F) \qquad \text{Équation 3}$$

Par convention, la densité de courant est négative pour la réduction et correspond au passage des électrons de l'électrode à la solution électrolytique. La densité de courant est comptée positive pour l'oxydation et correspond au passage des électrons de la solution à l'électrode.

ii. Théorie de la cinétique électrochimique

- *Relation de Butler-Volmer*

Cette relation relie la densité de courant j traversant l'interface électrochimique à la surtension η de l'électrode.

$$j = j°.[\ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right)\ ] \qquad \text{Équation 4}$$

Elle est valable lorsqu'une seule réaction électrochimique se déroule à l'électrode, en régime pur de transfert de charge sous des bonnes conditions d'agitation ou à des courants très faibles : on peut alors considérer que la concentration des espèces en surface est sensiblement la même que celle des espèces en solution (bulk). Le premier terme de l'accolade représente la composante anodique de la densité de courant, tandis que le deuxième terme représente la composante cathodique.

A l'équilibre, la densité de courant d'échange est liée à la constante de vitesse standard de la réaction (k°) par la relation :

$$j° = F.k°.C_{ox}{}^{\alpha}.C_{red}{}^{\beta} \qquad \text{Équation 5}$$

k° est un paramètre important puisqu'il est directement lié à la cinétique de la réaction électrochmique. Il permet d'avoir une idée sur la facilité du transfert de charge. S'il est petit le système sera lent ; s'il est grand il sera rapide et l'équilibre sera facilement atteint.

- *Détermination de paramètres cinétiques*

Grâce à ce modèle cinétique de la réaction électrochimique, il est possible de déterminer des valeurs de paramètres cinétiques de transfert électronique.

✓ *Comportement de Tafel pour les fortes surtensions*

Lors d'une réaction anodique par exemple, il est possible dans certains cas de négliger la composante cathodique de l'équation de Butler-Volmer. En effet, en déplaçant fortement l'équilibre dans le sens de l'oxydation on peut négliger la réaction cathodique (on la considère négligeable si elle ne contribue pas à plus de 1% dans la densité de courant globale ; soit pour $\eta > 0{,}118/n$ à 25°C), l'expression du courant devient :

$$j = j^\circ . \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \qquad \text{Équation 6}$$

D'où l'équation de Tafel pour la réaction anodique :

$$\ln(j) = \ln(j^\circ) + \frac{\alpha n F \eta}{RT} \qquad \text{Équation 7}$$

En traçant ln (j) en fonction de la surtension η, la pente représente le coefficient de Tafel : $\frac{\alpha n F}{RT}$. L'extrapolation de la droite à η = 0 permet de remonter au courant d'échange de la réaction j°. La même approximation peut être appliquée dans le sens cathodique.

✓ *Comportement linéaire aux faibles surtensions*

Dans le cas de très faibles surtensions, l'expression du courant devient :

$$j = -j^\circ . \frac{nF}{RT} . \eta \qquad \text{Équation 8}$$

Ainsi, lorsque le potentiel de l'électrode est proche du potentiel d'équilibre, la densité de courant j est proportionnelle à la surtension η.

c Présentation du montage utilisé pour la polymérisation électrochimique

Tout au long de ce travail, le même montage est utilisé pour toutes les expériences électrochimiques. Un **montage à trois électrodes** est systématiquement utilisé, que ce soit pour les modifications d'électrode par polymérisation électrochimique ou les caractérisations électrochimiques de celle-ci.

Le montage est constitué d'une électrode de travail, de référence et d'une contre-électrode plongeant dans une solution électrolytique et reliées à un potentiostat (Figure 9).

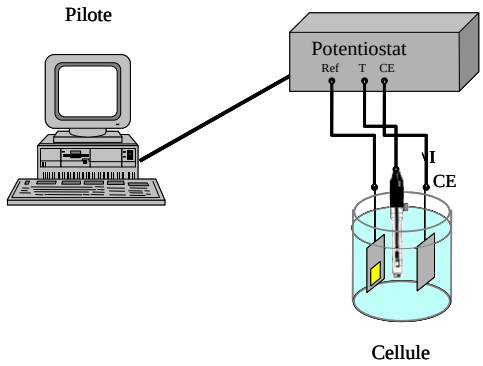


Figure 9. Schéma du montage à trois électrodes.

i. L'électrode de travail

Elle est le siège des réactions électrochimiques étudiées. C'est sur cette électrode que le film polymère conducteur est électrodéposé. Lors de cette étude, différents types d'électrodes de travail sont utilisés : des électrodes de verre présentant en surface une couche d'oxyde d'étain dopée aux ions fluor pour la rendre conductrice (FTO – Fluorine Tin Oxide) ; des électrodes en platine, en cuivre massif ou des électrodes d'acier recouvertes d'une couche de zinc. L'état de surface de ces électrodes (rugosité, propreté, épaisseur des couches déposées…) est primordial pour l'obtention de dépôts de films polymères de bonne qualité et reproductibles. La préparation des électrodes sera détaillée plus loin dans le manuscrit.

ii. La contre-électrode

Le potentiel de l'électrode de travail étant polarisé dans le sens cathodique ou anodique vis-à-vis des espèces électroactives de l'électrolyte, une autre électrode plongée dans la même solution doit être polarisée exactement de manière opposée afin de produire les réactions permettant d'assurer l'électroneutralité de la solution. Ainsi, lors de réactions anodiques à

l'électrode de travail des réactions cathodiques ont lieu à la contre-électrode et vice-versa. La contre-électrode permet donc le passage du courant dans le circuit électrique. Pour toutes les expériences électrochimiques, la contre-électrode est en platine. Néanmoins, la géométrie de cette électrode dépend de la cellule électrochimique utilisée.

iii. L'électrode de référence

Cette électrode permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. Pour les électrochimistes, la « référence zéro » est l'électrode normale à hydrogène (ENH). Elle est réalisée en faisant barboter de l'hydrogène sous pression atmosphérique dans une solution d'ions H^+ de normalité connue dans laquelle une lame de platine est plongée. A l'interface de ce métal l'équilibre électrochimique suivant est atteint :

$$H^+ + e^- \leftrightarrow ½\ H_2$$

Malheureusement, l'utilisation de cette électrode est peu aisée et pour cette raison une électrode dite secondaire est souvent utilisée comme référence.

Dans notre cas, c'est l'électrode au calomel saturé (ECS) qui est choisie lors des expériences électrochimiques. C'est une électrode métallique de seconde espèce constituée de mercure en équilibre avec une phase solide de chlorure mercureux (appelé aussi calomel), le tout plongeant dans une solution de chlorure de potassium saturé : $Hg/Hg_2Cl_2/KClsat$.

La réaction d'électrode est :

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$$

A 25°C, le potentiel de cette électrode par rapport à l'ENH est de 244 mV.

iv. La solution électrolytique

Elle est composée tout d'abord de l'espèce électroactive dissoute dans un solvant aqueux ou organique. Dans notre cas, l'espèce électroactive est le monomère qui par oxydation mène à la croissance du film polymère à l'électrode. Les mécanismes seront développés plus loin. Le solvant sera l'eau déminéralisée la plupart du temps ou bien l'acétonitrile dans certains cas nécessitant une fenêtre électrochimique plus grande ou bien une bonne solubilisation de composés organiques. Un électrolyte-support ou sel de fond est ajouté en quantité conséquente à la solution. Constitué d'ion électro-inactifs, il joue plusieurs rôles : il permet d'augmenter fortement la conductivité ionique de la solution assurant un bon passage du courant dans celle-ci mais aussi de s'approcher d'un régime de diffusion pur en subissant entièrement l'effet du gradient électrique (migration). Un effet supplémentaire est rempli par l'électrolyte dans le cas de l'électropolymérisation : celui de participer au dopage des films

polymères permettant ainsi d'obtenir des films conducteurs. Le dopage des films sera abordé en profondeur dans la partie C.

v. Le potentiostat et l'interface informatique

Le potentiostat utilisé est un appareil Radiometer®France PGZ 301 piloté par le logiciel Voltamaster 4® pour l'acquisition et le traitement des données.

E. Cas du polypyrrole (PPy)

Ce polymère est celui qui sera principalement étudié lors des présents travaux. Ainsi, nous le présentons ici de manière relativement approfondie tant dans son histoire, sa synthèse, ses propriétés que dans ses applications.

I. Présentation du PPy

Le pyrrole tient son nom du chimiste allemand Friedlieb Ferdinand Runge. En 1834, ce dernier a mis en évidence un composé contenu dans le goudron devenant rouge au contact de l'acide chlorhydrique. Il l'appelle alors pyrrole, du grec pyrrôs qui veut dire « feu » [62].
En 1857, T. Anderson est le premier à isoler le pyrrole par distillation [63] mais la formule correcte de ce composé ne sera pas élucidée avant 1870 par Bayer et Emmerling [64].
La première polymérisation du pyrrole fut une polymérisation chimique obtenue en mélangeant du pyrrole et du peroxyde d'hydrogène, fort oxydant, dans l'acide acétique. Elle fut réalisée en 1916 par Angeli et Alessandri [65]. Le polypyrrole ainsi obtenu est alors très oxydé et peu conducteur. La première polymérisation électrochimique du pyrrole rapportée dans la littérature fut réalisée par Dall'Olio *et al.* en 1968 [62]. Elle fut menée dans l'acide sulfurique 0,1 N et la conductivité du film noir de PPy obtenu fut évaluée à 8 S/cm.
Depuis, ce polymère conducteur fut largement étudié du point de vue de ses propriétés physico-chimiques, électrochimiques, électriques ou même optiques.

II. Synthèse du PPy

Comme précisé précédemment, le PPy peut être obtenu par voie chimique ou électrochimique. Dans les deux cas, le mécanisme de polymérisation est le même. Il est présenté sur la Figure 10. L'oxydation du pyrrole mène à la création d'un radical cation. Le couplage entre deux radicaux cations mène à la formation d'un dimère, d'abord doublement chargé. Ce dimère n'étant pas aromatique, la perte de deux protons est énergétiquement favorable afin de mener à une molécule de bipyrrole. Des réactions d'oxydations successives

mènent ensuite à la croissance du film en ajoutant à chaque fois un nouveau monomère à l'édifice pour enfin parvenir à la macromolécule de polypyrrole. Cette réaction de polymérisation s'accompagne donc de l'acidification du milieu. Le polypyrrole ainsi synthétisé est obtenu directement à l'état dopé intrinsèque (dopage de type p) et est donc conducteur. En effet, le potentiel d'oxydation du polypyrrole est beaucoup plus bas que celui du pyrrole. Les contre-ions assurant l'électroneutralité proviennent du réactif oxydant dans le cas d'une polymérisation chimique, ou du sel de fond pour une polymérisation électrochimique.

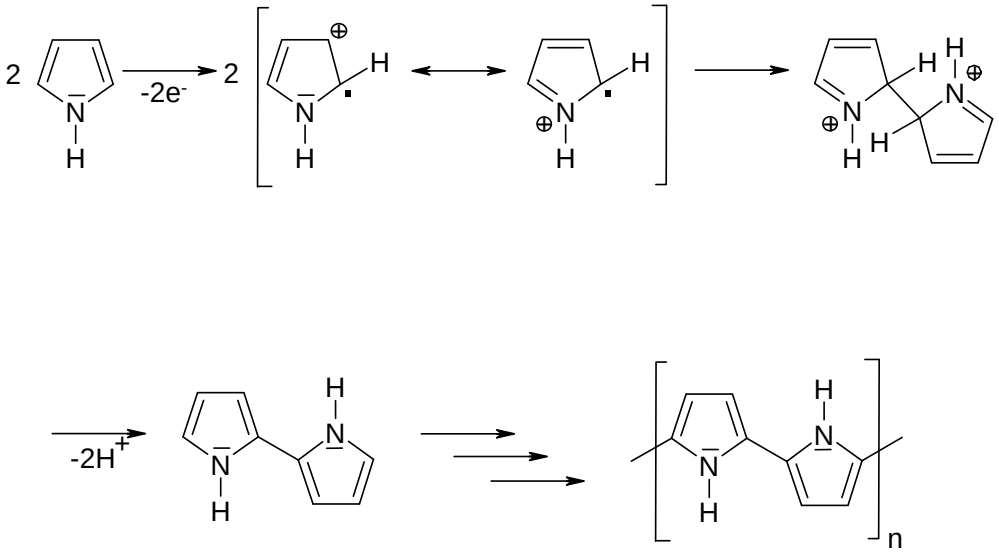


Figure 10. Mécanisme de polymérisation du polypyrrole.

1. *Synthèse chimique du PPy*

Ce type de synthèse présente l'avantage de permettre le dépôt de PPy sur un substrat isolant. Néanmoins, le film de PPy est obtenu sous la forme d'un précipité noir dont les propriétés physico-chimiques peuvent difficilement être contrôlées. La polymérisation chimique du Py peut avoir lieu dans différents solvants aqueux ou organiques (éthanol, benzène, acide acétique…), en présence d'un oxydant chimique (halogènes, Fe(III), Ag(I)…) [66]. Le choix du solvant et de l'oxydant influe de manière importante sur les propriétés physico-chimiques et électriques du PPy synthétisé.

2. *Synthèse électrochimique du PPy*

Cette synthèse est la plus répandue. C'est celle qui sera utilisée tout au long de ce travail. Elle est facile à mettre en œuvre, rapide, efficace et permet un bon contrôle des propriétés des

films de PPy synthétisés. Néanmoins, le polymère ne peut être déposé que sur une surface conductrice. Le PPy est déposé par voie anodique (oxydation) comme expliqué précédemment dans le mécanisme de polymérisation. Le potentiel d'oxydation du pyrrole est relativement faible puisqu'il est d'environ 0,7 V/ECS. Dans le cas d'une électrode inerte dans le domaine électrochimique considéré (Pt, Au, FTO…), le dépôt du PPy ne cause aucune difficulté particulière. Par contre, dans le cas d'un métal oxydable (Cu, Zn…) la polymérisation électrochimique du pyrrole est plus difficile car une compétition s'engage entre l'oxydation du substrat métallique et l'oxydation du pyrrole. Toute la difficulté réside dans le choix d'un sel électrolytique permettant une passivation efficace du métal tout en rendant la polymérisation possible au dessus de la couche d'oxyde formée. Ce point fera l'objet d'études dans la partie D, lors de dépôts sur zinc et cuivre. La polymérisation électrochimique du pyrrole peut avoir lieu en milieu aqueux, car même si la solubilité du pyrrole dans l'eau n'est pas très grande, elle est suffisante pour permettre la réaction à l'électrode. Ce facteur est important du point de vue industriel, l'eau étant évidemment préférée à d'autres solvants notamment organiques pour des raisons de coûts, de sécurité et de respect de l'environnement. Les solvants organiques sont malgré tout les plus souvent utilisés car ils engendrent des films de meilleure qualité. Parmi eux, on trouve l'acétonitrile, le dichlorométhane ou encore le carbonate de propylène. Les centres actifs de la polymérisation étant de charge positive, les solvants nucléophiles (type diméthylformamide DMF ou diméthylsulfoxyde DMSO) ne sont pas utilisés car ils risqueraient de réagir avec ces centres actifs et ainsi bloquer la réaction de polymérisation. Un des autres avantages de ce type de polymérisation est la possibilité d'incorporer une grande diversité de contre-ions (halogénure, ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, carboxylate, surfactant anionique, polyanions…) durant la synthèse en choisissant simplement le sel électrolytique approprié.

a Les propriétés du PPy élaboré électrochimiquement

i. Les propriétés structurales et physico-chimiques du PPy

En bloquant les positions 2 et 5 du pyrrole par une fonctionnalisation donnée, celui-ci ne polymérise pas alors qu'en fonctionnalisant les positions 3 et 4, le pyrrole polymérise sans problème formant un film bien structuré et bon conducteur [67, 68]. Ainsi, le pyrrole polymérise par ses carbones 2 et 5 pour former un enchaînement de type α,α'. Des études radiocristallographiques réalisées sur des oligomères de pyrrole révèlent que pour une polymérisation en position 2 et 5, les carbones sont coplanaires tandis que les fonctions amines pour deux monomères voisins sont parallèles et dirigées en sens opposé [5].

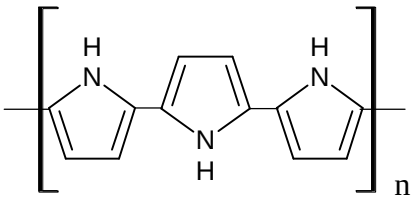


Figure 11. Structure du PPy à enchaînement α,α'.

Néanmoins, des défauts d'enchaînements suite à une polymérisation en β ont été mis en évidence, notamment par RMN ^{13}C. Ces défauts d'enchaînement de type α,β ou β,β' rompent la conjugaison électronique de la chaîne, diminuant de fait la conductivité du PPy.

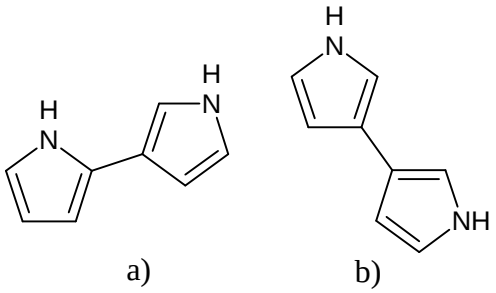


Figure 12. Défauts d'enchaînement de type a) α,β et b) β,β' au sein du PPy.

Le PPy étant amorphe, aucune technique cristallographique classique (diffraction des RX, d'électrons) ne peut être utilisée pour étudier sa structure. C'est pour cette raison que ces études sont menées sur des oligomères de pyrrole. Néanmoins, l'utilisation de techniques cristallographiques peut être réalisée sur du PPy fonctionnalisé en position 3 et 4. En effet, les défauts d'enchaînement étant évités par la fonctionnalisation, ce type de PPy est très ordonné et assez cristallin. Mise à part cette possibilité de fonctionnalisation, il n'existe aucune technique permettant d'éviter ces défauts d'enchaînement lors de la polymérisation.

Il existe très peu de données concernant les propriétés moléculaires du PPy telles que son degré de polymérisation, sa masse moléculaire moyenne… Ceci est dû au fait que ce polymère n'est soluble dans aucun des solvants organiques classiques. Ainsi, les techniques permettant la détermination de ces paramètres telle que la chromatographie par exclusion stérique (SEC) ou la viscosimétrie ne sont pas utilisables.

Le PPy dopé (donc à l'état conducteur) est relativement stable à l'air. Il exhibe une résistance thermique atteignant plus de 200 °C ainsi qu'une résistance mécanique convenable.

Ces dernières dépendent néanmoins beaucoup des conditions d'élaborations (solvant, sel électrolytique, potentiel d'élaboration…).

ii. Les porteurs de charges et les propriétés électriques au sein du PPy

Comme expliqué précédemment, des porteurs de charges doivent être présents au sein du PPy pour permettre sa conductivité. Ces porteurs de chargent diffèrent d'un polymère à l'autre. Pour le radical cation formé par oxydation du PPy, l'électron et la charge positive ne peuvent se mouvoir de manière indépendante. Ainsi, ils se déplacent ensemble au sein d'une structure quinoïdique étendue sur 4 monomères de pyrrole appelée polaron (Figure 13). Cette structure n'étant pas aromatique, elle est énergétiquement moins stable que la structure aromatique du pyrrole (Figure 14). Néanmoins, elle possède un potentiel d'ionisation plus faible et une affinité électronique plus élevée que cette dernière. C'est pourquoi lors du dopage, la structure géométrique autour des charges se relaxe en structure quinoïdique dotée d'une meilleure affinité pour celles-ci. La formation du polaron donne lieu à la création de deux nouveaux niveaux énergétique localisés dans la bande interdite. Le plus bas est occupé par l'électron célibataire du polaron et le plus haut est vide. Ces deux niveaux sont disposés de manière symétrique par rapport au centre de la bande interdite.

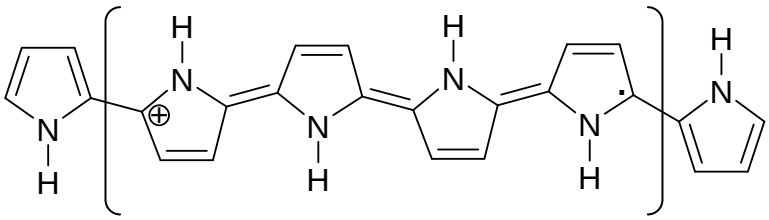
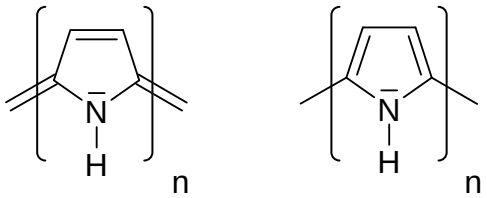


Figure 13. Représentation du polaron en structure quinoïdique.



(a) (b)

Figure 14. Structure (a) quinoïdique et (b) aromatique du polypyrrole.

Deux électrons libres de la structure polaronique peuvent se combiner pour former un dication appelé bipolaron (Figure 15). De même, une oxydation supplémentaire du polaron peut retirer l'électron célibataire de la structure de celui-ci pour mener aussi au bipolaron. La formation de ces bipolarons créé un rapprochement entre les niveaux énergétique formés lors de la création des polarons. Lorsque le nombre de bipolarons devient élevé (haut taux de dopage), l'interaction entre les états bipolaroniques provoque l'apparition de deux bandes d'énergies (Figure 16). Ce modèle des bandes appliqué ici par Brédas *et al.* permet d'expliquer l'évolution des spectres UV-visible observée au cours du dopage du PPy [5, 69].

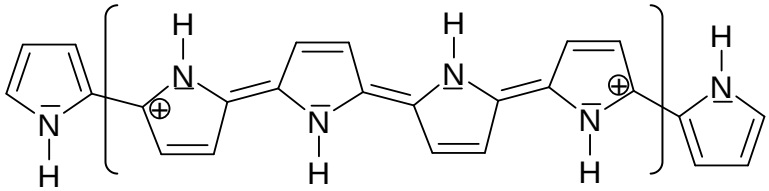


Figure 15. Représentation du bipolaron.

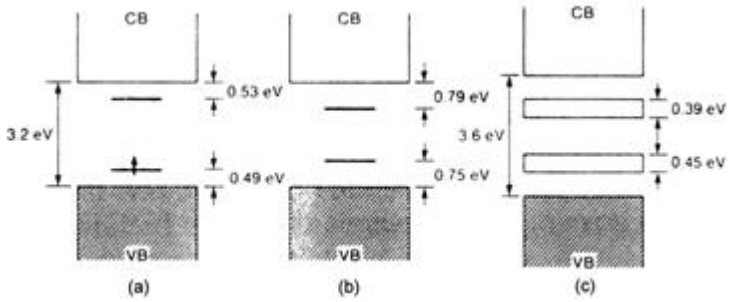


Figure 16. Évolution de la structure des bandes énergétiques du polypyrrole en fonction du dopage : (a) dopage faible, formation du polaron ; (b) dopage moyen, formation du bipolaron ; (c) dopage élevé, formation de bandes bipolaroniques.

Le déplacement des polarons et bipolarons le long des chaînes macromoléculaires de PPy est responsable de la conduction électrique intrachaîne. Afin d'expliquer la conduction au sein du matériau volumique, un transfert de charge entre chaînes doit être possible. Il a lieu par un mécanisme de π-dimérisation entre chaînes voisines afin de permettre une conduction électrique interchaîne.

Les propriétés électriques du PPy électrosynthétisé dépendent fortement des conditions d'élaboration. Le solvant et l'électrolyte support ont une profonde influence sur la structure des chaînes de PPy, principalement leur longueur et leur planéité. C'est de ces propriétés que

va dépendre la conjugaison électronique le long des chaînes du polymère et donc de ce fait, sa conductivité électrique. Le potentiel et le temps de synthèse sont également très importants. Pour des potentiels supérieurs à 1V/ECS en milieu aqueux, des problèmes de suroxydation du PPy peuvent avoir lieu. Cette suroxydation entraîne une diminution de la conductivité du film en rompant la conjugaison par l'introduction de groupements carbonyle ou hydroxyle le long des chaînes de PPy. Cette suroxydation entraîne l'exclusion des ions dopants du polymère vers la solution électrolytique.

Chapitre II - Les ultrasons de puissance

A. Généralités sur les ondes ultrasonores

I. Définition d'une onde

Une onde est la propagation de perturbations réversibles de propriétés physiques locales. Une onde est donc un champ, c'est-à-dire une zone de l'espace au sein de laquelle des propriétés physiques sont modifiées. L'intensité de la perturbation peut donc s'exprimer sous forme d'énergie. Deux types d'ondes peuvent être cités :

- **Les ondes électromagnétiques** qui peuvent se propager dans le vide. Elles sont constituées d'un champ électrique et d'un champ magnétique vibrant en phase. Parmi elles, on compte les ondes radio, les micro-ondes, la lumière infrarouge, visible et ultraviolet, les rayons X…

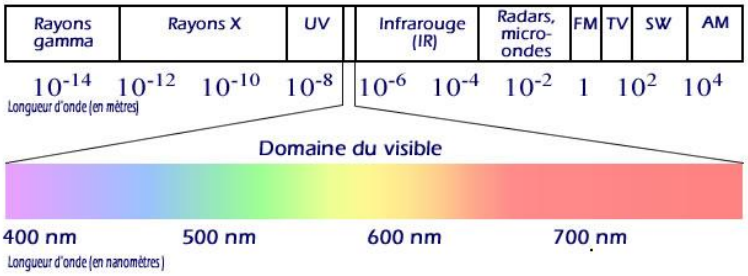


Figure 17. Spectre électromagnétique avec un zoom sur le domaine de lumière visible (extrait de [70]).

- **Les ondes mécaniques** qui ont besoin d'un milieu de propagation élastique (gaz, liquide ou solide). Celui-ci doit être stable et exercer un mécanisme de rappel vers sa situation d'équilibre suite à la perturbation apportée par l'onde. Les ondes ultrasonores font partie de cette famille.

II. Les ultrasons

Les ultrasons (US) sont des ondes mécaniques dont la fréquence est comprise entre 16 kHz environ (limite de l'audibilité humaine) et quelques centaines de Mégahertz. Comme

pour toutes les ondes acoustiques, le milieu de propagation des ultrasons contient des zones soumises à des dépressions et compressions successives.

1. *Un peu d'histoire…*

Les ultrasons, avant d'être utilisés par l'Homme, le furent d'abord par la Nature. En effet, les dauphins, les baleines ou encore les chauves-souris produisent des ultrasons afin de se guider et de communiquer au sein de leur environnement naturel.

La première utilisation humaine de ces ondes fut celle du sonar développé dès la fin de la première guerre mondiale par Langevin afin de détecter la présence de submersibles. Pour générer les ultrasons, il mit au point un dispositif à base de lamelles de quartz collées entre deux plaques d'acier [71]. En 1927, Richard et Loomis étudient pour la première fois leurs effets chimiques [72, 73]. Les travaux pionniers sur leurs effets biologiques sont, quant à eux, étudiés pour la première fois en 1930 par Dognon [74]. Dès les années 1940, les recherches se développèrent rapidement et d'autres applications militaires, industrielles ou domestiques virent le jour. Depuis le regain d'intérêt apparu au début des années 80, un des grands axes de recherche étudié depuis et opposant encore de nos jours de nombreuses théories est le phénomène de cavitation acoustique, son origine et ses effets physico-chimiques.

2. *Classification des ultrasons*

Il est généralement admis que les ultrasons sont divisés en deux catégories :

- **Les ultrasons de faible puissance** aussi appelés ultrasons de diagnostic dont la fréquence est comprise entre quelques Mégahertz et quelques Gigahertz. Les intensités à ces fréquences sont relativement faibles (quelques Watts par cm^2) et n'entraînent aucune modification irréversible du milieu de propagation. Le principe consiste à émettre une onde ultrasonore dans le milieu à étudier et de capter l'écho produit par les hétérogénéités ou les frontières du milieu. Les applications les plus connues des ultrasons se trouvent dans cette catégorie : l'échographie, la télémétrie (mesure de distances) ou encore la mesure des propriétés élastiques des matériaux… Elles sont toutes regroupées dans ce que l'on appelle le Contrôle Non Destructif (CND).
- **Les ultrasons de puissance** dont la fréquence est située entre 16 kHz et quelques Mégahertz. Les intensités peuvent atteindre plusieurs centaines de Watts par cm^2 et de ce fait, l'interaction de l'onde avec le milieu de propagation peut créer des modifications physico-chimiques irréversibles au sein de celui-ci. De nombreuses applications sont possibles: le nettoyage, l'émulsification, l'homogénéisation, la

sonoélectrochimie… Cette catégorie est elle-même divisée en deux groupes : les ultrasons basse fréquence allant de 20 à 100 kHz étant les plus utilisés et les ultrasons haute fréquence de 100 kHz à quelques Mégahertz. Nous utiliserons exclusivement ces hautes fréquences dans ce travail.

3. *Les générateurs d'ultrasons*

Les ultrasons peuvent être émis par différents dispositifs. Les plus connus sont présentés dans cette sous-partie [75].

a Les générateurs mécaniques

Le générateur mécanique le plus simple est le sifflet (Figure 18) mis au point par Galton en 1883 [75]. Il se compose d'un tube dans lequel un jet de fluide entre par un orifice pour atteindre une cavité résonante dont la taille, flexible, détermine la fréquence du son émis. Elles peuvent varier de 3 à 50 kHz et l'intensité produite est suffisante pour induire des effets chimiques en milieu liquide.

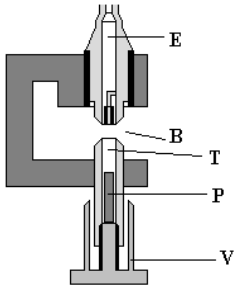


Figure 18. Sifflet de Galton.

b Les transducteurs piézomagnétiques

Aussi appelés transducteurs magnétostrictifs, ce type de transducteur contient un matériau piézomagnétique (ou magnétostrictif) c'est-à-dire capable de se déformer sous l'effet d'un champ magnétique. Ce matériau, souvent sous la forme d'un barreau, est généralement constitué de nickel ou d'un alliage nickel cobalt.

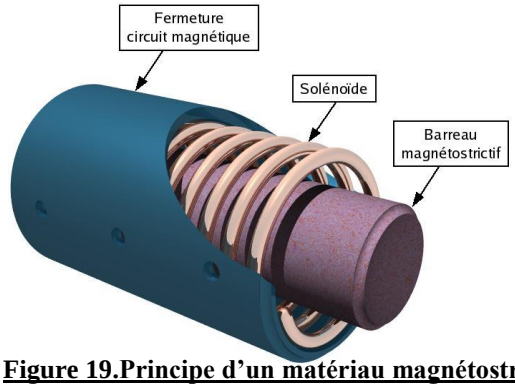


Figure 19.Principe d'un matériau magnétostrictif.

Ce barreau est entouré d'un solénoïde traversé par un champ magnétique variable qui induit des déformations périodiques du barreau, générant des ultrasons lorsqu'il y a résonance entre le champ magnétique alternatif et la fréquence propre du solénoïde. Ces transducteurs sont utilisés pour générer des ultrasons basse fréquence (< 100 kHz). Ils ont une résistance thermique très élevée (> 180 °C) mais un rendement relativement faible.

c Les transducteurs piézoélectriques

C'est ce type de transducteur qui sera utilisé tout au long de notre étude. Un matériau piézoélectrique est un matériau diélectrique pouvant se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (Figure 20). Cet effet est dû au déplacement relatif des barycentres négatifs et positifs des charges au sein du matériau suite à une contrainte mécanique, ce qui va créer une polarisation électrique interne.

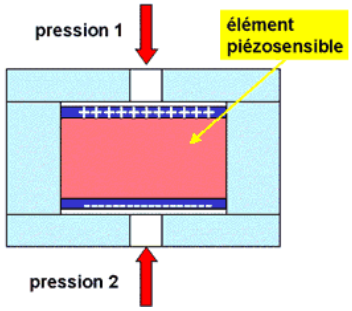


Figure 20. Principe de fonctionnement d'un matériau piézoélectrique [76].

L'effet piézoélectrique inverse signifie que le matériau peut se déformer suite à l'application d'un champ électrique. Dans ce cas, le champ électrique crée une polarisation interne au matériau qui va se déformer pour établir l'équilibre électrostatique. Les transducteurs piézoélectriques utilisent cette propriété inverse pour générer les ultrasons.

Il existe trois classes principales de matériaux piézoélectriques :

- **Les cristaux** qui furent les premiers piézoélectriques découverts par l'Homme. Pierre et Jacques Curie mirent en évidence cet effet en 1880 à l'aide de cristaux de quartz. C'est à base de ce matériau que fut mis au point le premier sonar par Paul Langevin en 1917. L'inconvénient principal de ces cristaux est leur faible rendement dû à leur mauvais couplage électromagnétique.
- **Les polymères ou copolymères** comme le Poly-Vynil-DiFluoridène (PVDF). Partiellement cristallisés, ils permettent d'obtenir des matériaux adaptés aux grandes déformations ou à l'acoustique sous-marine.
- **Les céramiques piézoélectriques** sont des céramiques cristallines de type pérovskite ou tungstène-bronze. Elles virent le jour en dans les années 40 notamment le titanate de baryum ($BaTiO_3$) qui permettait une grande augmentation du couplage électromagnétique dans les sonars, comparativement aux cristaux comme le quartz. Depuis, de nombreux autres matériaux de ce type ont vu le jour comme les titanates de plomb ($PbTiO_3$) ou les niobates de lithium ($LiNbO_3$) utilisés en imagerie haute résolution. Néanmoins, les céramiques de la famille des zirconotitanate de plomb

($Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$) ou PZT sont les plus utilisés dans l'industrie depuis leur découverte en 1954 par Takagi et ses collaborateurs à l'Université de Technologie de Tokyo. Ils présentent en effet de nombreuses propriétés intéressantes outre la piézoélectricité telles que la ferroélectricité et la pyroélectricité. Leur structure cristalline est de type pérovskite (orthorhombique). L'inconvénient majeur des PZT est certainement leur résistance thermique moyenne. La température au-delà de laquelle le matériau perd irréversiblement ses propriétés piézoélectriques est appelée « température de Curie » ou « point de Curie » [77]. Nous n'utiliserons que des céramiques à base de PZT lors de notre étude.

B. Propagation d'une onde ultrasonore en milieu liquide

En sonoélectrochimie, les effets de la propagation d'une onde ultrasonore sont mis à profit lors de réactions électrochimiques. Ce sous-chapitre présente de manière globale et simplifiée la propagation des ultrasons en milieu liquide, et plus particulièrement en milieu aqueux.

I. Propagation des ultrasons en milieu infini

La propagation d'une onde acoustique induit le déplacement d'une perturbation infiniment petite par rapport à l'état du milieu non perturbé. Les molécules composant le milieu sont soumises à une oscillation périodique autour de leur position d'équilibre. Dans le cas simple, cette périodicité est de forme sinusoïdale d'équation :

$$a = A_m \sin(\omega t) \qquad \text{Équation 9}$$

La propagation des ondes induit des zones de compression et de dépression au sein du liquide (Figure 21).

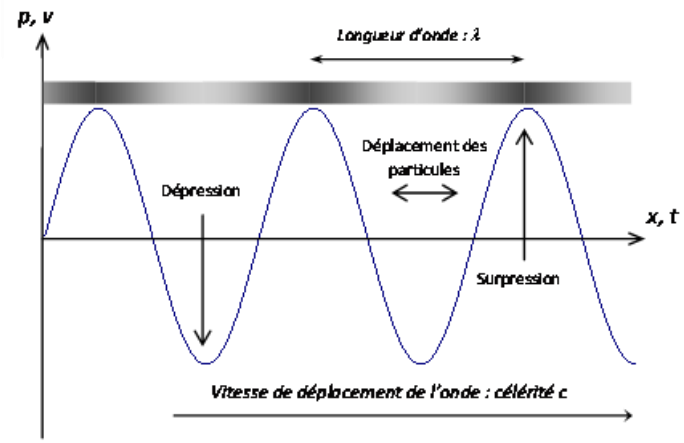


Figure 21. Propagation d'une onde progressive.

Comme pour une onde électromagnétique, une onde acoustique est caractérisée par plusieurs paramètres :

• La fréquence (Hz) : f

• La longueur d'onde (m) : λ

• La période (s) : $T = f^{-1}$

• La pulsation (rad/s) : $\omega = 2\pi f = 2\pi/T$

• La célérité (m/s) : $c = \lambda f$

• Le nombre d'onde (m^{-1}) : $k = 2\pi/\lambda = \omega/c$

• L'intensité acoustique I (W/m^2) est la quantité d'énergie à chaque seconde par unité de surface. Elle est reliée à l'amplitude d'oscillation A_m et la fréquence f par la formule :

$$I = 0.5\rho c A_m^2 (2\pi f)^2 \qquad \text{Équation 10}$$

• La densité d'énergie acoustique (J/m^3) est définie comme : $W = I/c$

• L'impédance acoustique ($kg.m^{-2}.s^{-1}$) est définie comme : $Z = \rho c$. Elle caractérise la résistance du milieu vis-à-vis de sa mise en mouvement face à la propagation d'une onde sonore. L'impédance acoustique de l'air est de 413 $kg.m^{-2}.s^{-1}$, celle de l'eau $1{,}5.10^6$ $kg.m^{-2}.s^{-1}$.

• La vitesse d'une onde acoustique dépend de la température et du milieu de propagation. La pression n'a que peu d'effets.

Température (K)	Vitesse acoustique (m/s)
273	331
298	346
373	387
1273	715

Tableau 1. Valeurs de la vitesse d'une onde acoustique dans l'air en fonction de la température [78].

Milieu	Vitesse (m/s)
Eau (liquide)	1450
Benzène (liquide)	1350
Mercure (liquide)	1500
Ethanol (liquide)	1170
Vapeur d'eau (gaz)	425
Dioxyde de carbone (gaz)	270
Verre (solide)	3500

Tableau 2. Vitesse acoustique dans différents milieux à température usuelle [78].

Il existe plusieurs modes de propagation des ondes ultrasonores [77]:

- **Le mode de propagation longitudinal** : les particules se propagent dans la même direction que la propagation de l'onde. Elles sont aussi appelées ondes de compression. C'est le seul type de propagation qu'induisent les ultrasons en milieu liquide.
- **Le mode de propagation transversal** : les particules se propagent perpendiculairement au sens de propagation de l'onde. Elles sont aussi appelées

ondes de cisaillement. On a affaire à ce type de propagation dans les solides ou les liquides très visqueux.

- **Le mode de propagation de surface et d'interface** (ondes guidées) : Ce sont des modes de propagation spécifique. Citons les ondes de Rayleigh ou de Bleustein-Gulyaev dans les milieux semi-finis, les ondes de Lamb dans les plaques, les ondes de Stoneley-Scholze entre deux solides ou encore les ondes de Love à l'interface entre un substrat et une couche mince.

II. Propagation des ultrasons en milieu fini

Lorsque l'onde acoustique se propage dans un milieu fini, de nombreuses modifications ont lieu par rapport à la propagation en milieu infini. En effet l'onde incidente étant en partie réfléchie aux interfaces, une onde stationnaire peut naître de l'interaction entre l'onde incidente et l'onde réfléchie. Au sein de telles ondes stationnaires, il n'y a plus propagation d'énergie.

1. *Réflexion et réfraction*

Lorsqu'une onde incidente progressive rencontre une interface entre deux milieux, une partie de celle-ci est réfléchie sous forme d'onde régressive, tandis que l'autre est réfractée dans le second milieu sous forme d'onde progressive (Figure 22). La fréquence de l'onde reste inchangée quel que soit le milieu de propagation. Une interface est définie comme la zone séparant deux milieux de propriétés acoustiques différentes.

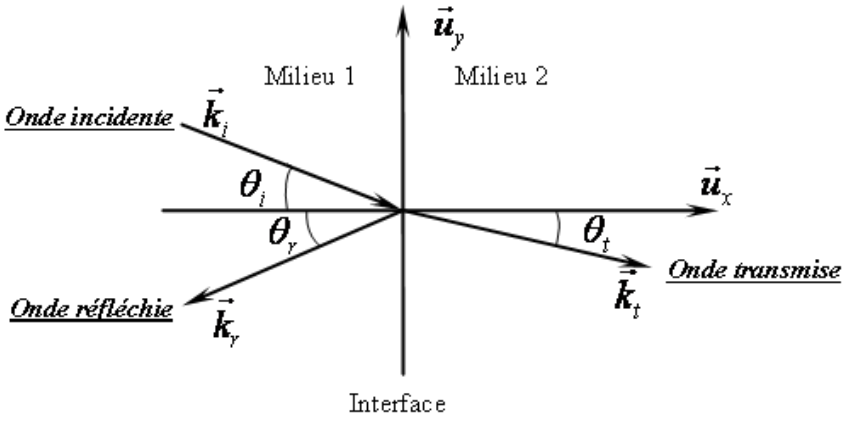


Figure 22. Réflexion et transmission d'une onde progressive incidente sur une interface plane.

La pression doit être la même de part et d'autre de l'interface : $p_i + p_r = p_t$

La quantité de mouvement est conservée : $\vec{v}_i.\vec{u}_x + \vec{v}_r.\vec{u}_x = \vec{v}_t.\vec{u}_x$

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

$$\theta_i = \theta_r \text{ et } \frac{\sin(\theta_i)}{c_1} = \frac{\sin(\theta_t)}{c_2} \qquad \text{Équation 11}$$

2. *Ondes stationnaires*

Lors de la réflexion d'une onde progressive plane dans son milieu d'origine, l'interaction entre l'onde incidente et l'onde réfléchie peut donner naissance à une onde stationnaire. L'expression de la surpression acoustique induite par une onde progressive plane est :

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

Pour une incidence normale à la surface, la surpression induite par l'onde réfléchie s'écrit :

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

L'onde résultante s'écrit comme la somme des 2 ondes :

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

Dans le cas d'une réflexion totale (t_p=1), on obtient $p_{i\max} = p_{r\max}$, donc :

$$\boxed{p = 2p_{i\max}\left[\sin(\omega t)\cos(kx)\right]} \qquad \text{Équation 12}$$

C'est une équation à variables séparées, la dépendance spatio-temporelle n'existe plus. Il existe une période temporelle $T_\omega = \frac{2\pi}{\omega}$ et une période spatiale (longueur d'onde) $T_x = \lambda = \frac{2\pi}{k}$.

Cette onde ne se déplace plus dans l'espace, on l'appelle onde stationnaire et la surpression s'annule pour les points vérifiant la relation $x = (2n+1)\frac{\pi}{2k} = (2n+1)\frac{\lambda}{4}$ avec n entier. On appelle ces points des nœuds de pression.

Les points vérifiant la relation $x = n\frac{\pi}{k} = n\frac{\lambda}{2}$ sont des ventres de pression, la surpression acoustique y oscille entre deux extrema ($\pm 2p_{\max}$ pour une réflexion totale). Le déplacement des particules *A(x,t)* étant déphasé de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la surpression, 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. Ces plans sont tour à tour des ventres et des nœuds de pression, distants entre eux de $\frac{\lambda}{4}$. Ainsi, les ventres de pression se situent aux abscisses $x = n\frac{\lambda}{2}$ et les nœuds de pression aux abscisses $x = (2n+1)\frac{\lambda}{4}$.

Dans le cas où la surface réfléchissante est une interface rigide (eau/verre), le déplacement des particules au niveau de la paroi est nul. Dans le cas d'une interface libre (eau /air), c'est la surpression qui est nulle au niveau de la surface.

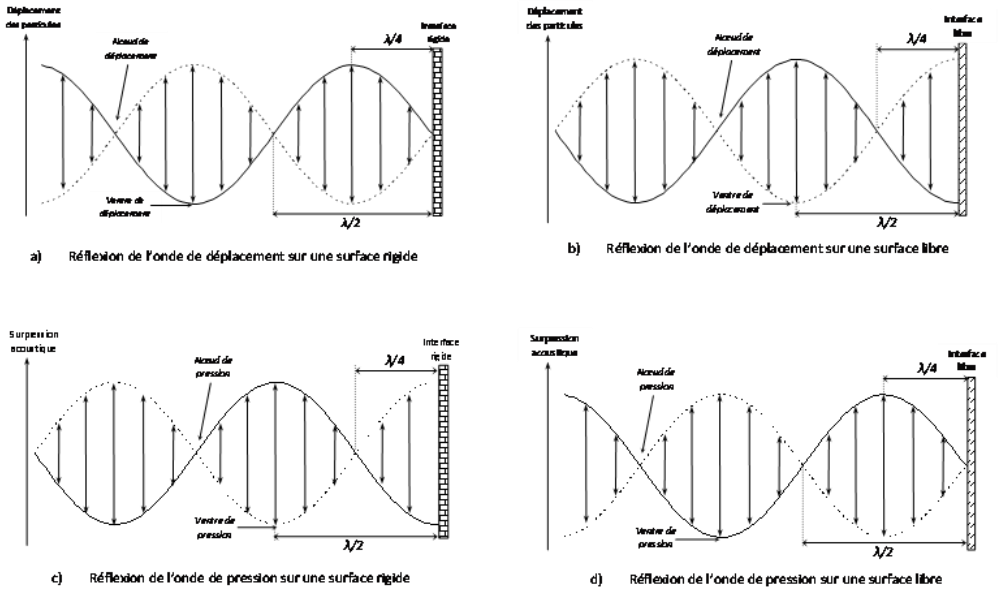


Figure 23. Établissement d'une onde stationnaire par réflexion de l'onde de déplacement (a,b) et de l'onde de pression (c,d) sur une interface rigide ou libre (extrait de [77]).

3. *Atténuation acoustique*

Au sein d'un fluide, l'énergie acoustique se dissipe de manière progressive et irréversible. Plusieurs mécanismes sont à l'origine de cette dissipation.

Le rapport des amplitudes de l'onde de pression entre deux points d'abscisses x_1 et x_2 ($x_2>x_1$) vaut r_{12} :

$$r_{12} = \frac{p_{2_{max}}}{p_{1_{max}}} = e^{-\alpha_{abs}(x_2 - x_1)} \qquad \text{Équation 13}$$

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

$$r_{12}^2 = \frac{E_{a_2}}{E_{a_1}} = \frac{I_{a_2}}{I_{a_1}} = \frac{P_{a_2}}{P_{a_1}} = e^{-2\alpha_{abs}(x_2 - x_1)} \qquad \text{Équation 14}$$

Deux phénomènes sont à l'origine de l'atténuation acoustique : l'absorption et la diffusion.

L'absorption de l'onde est due à trois causes :

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

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

- La relaxation moléculaire se traduisant par un échange d'énergie entre l'onde acoustique et les mouvements internes des molécules (translation, rotation, vibration).

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

4. *Rayonnement d'une source ultrasonore*

Deux zones bien distinctes peuvent être distinguées : celle de champ proche et celle de champ lointain (Figure 24):

Zone de champ proche (ou zone de Fresnel). Dans cette zone, l'intensité acoustique s'annule en plusieurs points de l'axe et il existe d'importants pics d'intensité dans les plans radiaux, en particulier quand elle est nulle sur l'axe. En effet, dès que le rayon du transducteur est supérieur à la longueur d'onde ($R_t>\lambda$), la surface émettrice peut être divisée en plusieurs zones de Fresnel, dont les effets peuvent s'annuler par interférences

destructives en certains points du champ acoustique. Pour notre transducteur plan de 500 kHz, la valeur calculée de cette zone de Fresnel (*Zl*) est de 208 mm. Pour le transduteur focalisé, on ne parle plus de zone de champ proche ou lointain.

Zone de champ lointain (ou zone de Fraunhofer). Dans cette zone, l'onde est établie et diverge.

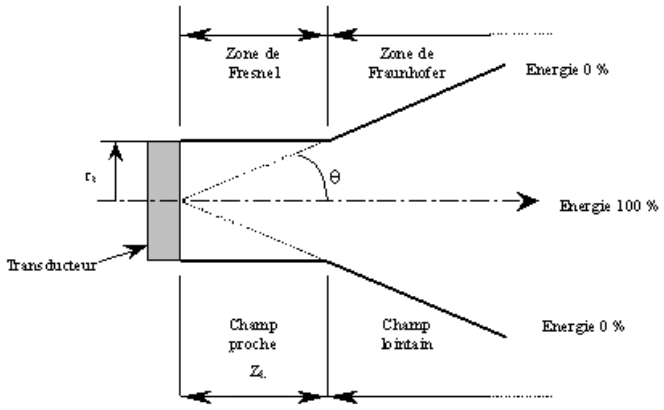


Figure 24. Représentation des zones de champ proche et de champ lointain d'un champ sonore (extrait de [77]).

C. Interactions ultrasons / liquide

L'interaction de l'onde acoustique avec le milieu liquide de propagation peut se traduire par différents effets présentés ici. Certains sont dits primaires car directement liés à la propagation de l'onde alors que d'autres, étant des conséquences de ces derniers, sont dits secondaires.

I. Effets primaires

Les principaux effets primaires sont le phénomène de cavitation (le plus important), l'échauffement du milieu, la pression de radiation et les courants de convection.

1. *La cavitation acoustique*

Au sein de l'onde stationnaire, l'activité ultrasonore est maximale dans les ventres de pressions. Dans ces ventres, le liquide est soumis à des dépressions et compressions successives. A partir d'un certain seuil de dépression, la cohésion moléculaire du liquide peut être rompue donnant naissance à la création de micro-cavités qui, alimentées par les gaz dissous ou les molécules de liquides vaporisées sous l'effet de la dépression, vont mener à la formation de petites bulles : ce sont des bulles de cavitation. Les conditions de pression et de

température à l'intérieur de ces bulles sont drastiques : on peut atteindre localement plusieurs milliers de K et plusieurs centaines de bars. La zone d'interface liquide/gaz est également soumise à de fortes valeurs de température et de pression (Figure 25).

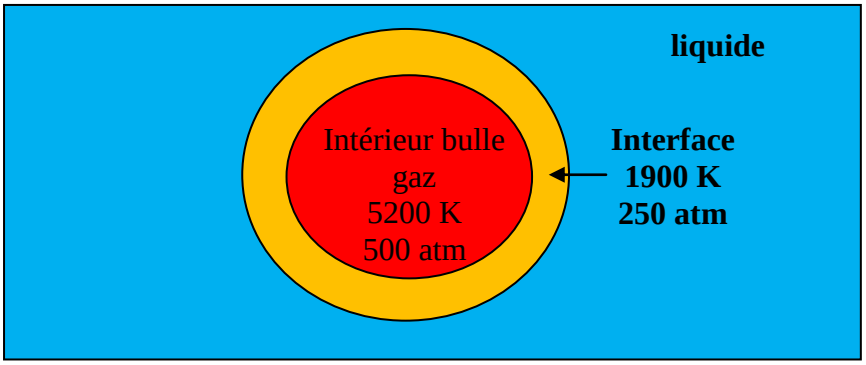


Figure 25. Représentation schématique simplifiée d'une bulle de cavitation.

Ces bulles vont croître lors des phases de dépression et décroître lors des phases de compression. Néanmoins, le volume de gaz entrant dans la bulle lors de la phase d'expansion est plus important que le volume de gaz sortant de la bulle lors de la phase de compression (ceci est dû au fait que la surface d'échange avec le liquide est plus petite): la bulle grossit à chaque cycle de dépression/compression (Figure 26). Lorsque celle-ci atteint une taille critique, elle peut imploser violemment au sein du liquide, libérant ainsi de grandes quantités d'énergie. Cette implosion va générer plusieurs effets présentés plus loin.

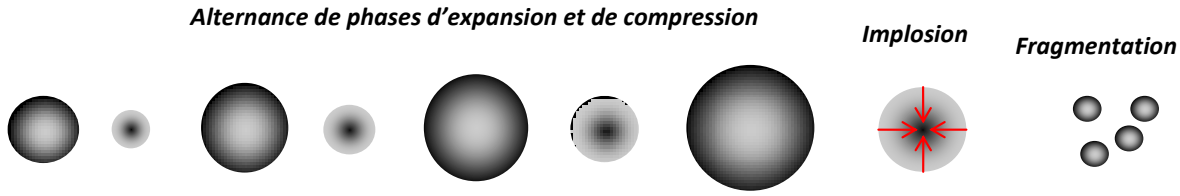


Figure 26. Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore [77].

Deux types de cavitation peuvent être distingués [79]:

- **La cavitation stable** apparaissant à des fréquences élevées et à des faibles intensités acoustiques, pour laquelle on assiste à des oscillations de faibles variations de taille de bulle. Ces bulles ont une durée de vie relativement longue.

- **La cavitation inertielle** beaucoup plus violente que la précédente. Elle est caractérisée par la croissance rapide et explosive de la bulle suivie d'une violente implosion. Elle est prépondérante aux basses fréquences et hautes intensités.

Le comportement des bulles de cavitation dépend donc fortement des propriétés de l'onde ultrasonore (fréquence, intensité) mais aussi de la nature du liquide (viscosité, tension de surface). L'étude des seuils de cavitation est présentée en Annexe 2.

L'implosion des bulles de cavitation stable est beaucoup moins violente que celles des bulles de cavitation inertielle. L'explication réside dans le fait que pour les premières, le volume de la bulle augmente suite à de nombreux cycles de dépression/compression. La bulle se charge donc en gaz qui vont amortir l'implosion de manière considérable.

2. *Dynamique des bulles de cavitation*

Après avoir présenté la cavitation acoustique, le comportement dynamique de la bulle est abordé. L'équation de Rayleigh-Plesset est introduite, suivi du phénomène de population de bulles et des forces de Bjerknes.

a L'équation de Rayleigh-Plesset

L'équation de Rayleight-Plesset décrit le mouvement de la surface de la bulle en supposant qu'elle se déforme sphériquement et que le liquide est incompressible et non visqueux. De plus, les effets thermiques de conduction et la gravité sont négligés.

Pour une bulle de rayon initial R_0, le temps d'implosion de la bulle τ_i est égal à :

$$\tau_i = 0,915 R_0 \sqrt{\frac{\rho}{\left(p_h + p_a - p_v \right)}}$$ Équation 15

La comparaison avec l'expérience donne d'excellents résultats, justifiant les hypothèses d'approximation : viscosité et tension de surface négligeables.

Pour des diamètres de bulles très petits, il faut tout de même tenir compte de la compressibilité et de la viscosité du fluide. Pour cela, il faut tenir compte de paramètres additionnels :

Le temps caractéristique de la viscosité : $\tau_\eta = \frac{R_0^2}{\eta_c}$

Le temps caractéristique de la pression (due à la compressibilité) : $\tau_p = R_0\sqrt{\frac{\rho}{p_h - p_v}}$

Le temps caractéristique de la tension de surface : $\tau_\sigma = \sqrt{\frac{\rho R_0}{2\sigma}}$

b Population de bulles

Dans les réacteurs sonochimiques, les choses deviennent beaucoup plus compliquées. En effet, les bulles sont regroupées sous forme d'amas interagissant non seulement entre elles mais aussi avec l'onde acoustique. De ce fait, la propagation en milieu cavitant est très différente de la propagation en milieu homogène [80]. La présence de ces nuages de bulles modifie la compressibilité du milieu (et de ce fait la vitesse de l'onde acoustique) et constitue autant d'interfaces qui diffuseront l'onde acoustique.

Pour étudier cela, Commender et Prosperetti [81] considèrent une population de *n* bulles homogènes de rayon R_0, et définissent la fraction volumique des bulles dans un volume de liquide V :

$$\delta = n\frac{4\pi}{3}\frac{R_0^3}{V}$$ Équation 16

La masse volumique du mélange s'écrit $\rho' = \delta \cdot \rho_{gaz} + (1-\delta)\cdot \rho_{liq}$, on trouve l'expression de la célérité du son dans un milieu cavitant :

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

Coakley et Nyborg [82] donnent l'expression de l'atténuation acoustique dans un milieu cavitant en fonction de la surface apparente de la bulle πR_0^2 :

$$\alpha_{cav} = \left(\frac{291}{\delta}\right)\pi R_0^2$$ Équation 17

c Les forces de Bjerknes

Les forces de Bjerknes (primaire et secondaire) sont les forces que subirait le volume de fluide qui remplacerait la bulle. Elles sont une généralisation de la force d'Archimède.

La force de Bjerknes primaire F_B résulte du gradient de pression qu'il y aurait dans l'écoulement en l'absence de bulle, elle s'exprime comme suit :

$$F_B = \iint_S -pndS = \iiint_V -\nabla p dV \approx -V\nabla p$$ Équation 18

Cette force est proportionnelle au volume de la bulle, lorsque la bulle est en phase d'expansion, son volume augmente et la force de Bjerknes la pousse vers les ventres de pression de l'onde stationnaire avec une forte amplitude. Lors des phases de compression, la force de Bjerknes est de plus faible intensité et en direction des nœuds de pression [83]. La bulle donne ainsi l'impression de léviter au sein du liquide.

La force de Bjerknes secondaire prend en compte, en plus du champ d'accélération de l'onde acoustique, le champ d'accélération produit par une bulle voisine et régit donc les interactions des bulles entre elles. Il résulte une force dirigée selon l'axe liant les centres des deux bulles [84]. Cette force permet de prédire partiellement l'attraction ou la répulsion de deux bulles de cavitation. Si deux bulles sont proches, elles vibreront en phase et exerceront une force d'attraction l'une sur l'autre. Dans le cas opposé, elles vibreront en opposition de phase et exerceront une répulsion mutuelle.

Les forces de Bjerknes expliquent en partie la formation de nuages de bulles. Elles ne sont néanmoins pas les seules forces s'exerçant sur la bulle de cavitation, qui subit également les forces suivantes : la force de masse ajoutée (transport de la couche de fluide autour de la bulle), la force visqueuse, la force de pesanteur et la force d'Archimède.

3. *Effets thermiques*

L'absorption de l'onde acoustique se traduit par une augmentation de la température du milieu de propagation. Cet effet est à la base de la caractérisation calorimétrique du sonoréacteur qui sera développée plus loin.

La première cause de cette élévation de température est due aux échanges thermiques entre les phases de compression / relaxation. En effet, lors d'un cycle acoustique, la chaleur absorbée par une zone de compression est plus faible que celle cédée lors de la phase de dépression lui succédant. La deuxième cause de l'échauffement du milieu trouve son origine dans les frottements visqueux entre les tranches du liquide. Ce phénomène est donc très dépendant de la nature du liquide, notamment sa viscosité. L'élévation de température au sein du milieu va être à l'origine de courants convectifs.

L'énergie absorbée par unité de temps et de volume, c'est-à-dire la puissance volumique absorbée Q_{us} (en $W.m^{-3}$) par le milieu de propagation, lors du passage d'une onde monochromatique s'exprime par la relation de Pierce [85]:

$$Q_{us} = 2\ \alpha_{abs}\ I_a$$ Équation 19

Cette équation traduit la capacité des ultrasons à induire un échauffement dans le milieu de propagation en l'absence de cavitation. Le coefficient d'absorption, et donc l'énergie absorbée par le milieu, augmente avec la fréquence de l'onde ultrasonore.

4. *La pression de radiation et le geyser*

a Pression de radiation

Tout objet placé dans un champ acoustique subit une force de pression appelée pression de radiation. Deux types de pression de radiation peuvent être distingués, la pression de Rayleigh et la pression de Langevin.

La pression de Rayleigh est définie comme la différence entre la pression moyenne sur une surface en mouvement et la pression qui existerait sur un fluide au repos de même densité [86]:

$$P_{rad,rayl} = \frac{(1+\gamma)I_a}{2c}$$ Équation 20

La pression de Langevin est définie comme la différence entre la pression moyenne exercée sur un obstacle soumis à un champ acoustique et la pression qui régnerait dans le même milieu au repos derrière cet obstacle. Cette pression s'exprime de la manière suivante :

$$P_{rad,lang} = (1+r_E)\frac{I_a}{c}$$ Équation 21

Avec r_E le coefficient de réflexion en énergie et I_a l'intensité acoustique.

La pression de radiation la plus 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 S par :

$$F_{rad} = P_{rad}.S \text{ (en N)}$$

On peut utiliser cette force pour mesurer l'énergie acoustique car elle lui est proportionnelle.

b Geyser

La pression de radiation est responsable de la formation d'un geyser (fontaine acoustique) à la surface du liquide. La hauteur de ce geyser (typiquement quelques centimètres) est proportionnelle à l'intensité acoustique et dépend aussi fortement de la présence de bulles de cavitation à l'interface liquide/air. S'il est suffisamment intense, le milieu peut se disperser en fines gouttelettes Ce phénomène est mis à profit pour nébuliser des liquides dans la fabrication d'aérosol.

5. *Les courants acoustiques*

Observés pour la première fois par Faraday en 1831, les courants acoustiques peuvent être générés au sein du liquide lors de la propagation d'ondes ultrasonores. Deux types de courants acoustiques peuvent être distingués [77]:

- **le courant de Rayleigh** où les tensions de Reynolds agissent sur les couches limites acoustiques qui se développent le long des parois solides.

- **le courant d'Eckart**, pour lequel le mouvement est créé au sein du fluide par les tensions de Reynolds résultant du passage de l'onde acoustique. Il donne une expression de la vitesse *U(r)* des courants acoustiques en un point repéré par sa position axiale *r* par rapport à l'axe du transducteur:

$$U(r) = \frac{\alpha_{abs} I_a R_t^2}{\eta_d c} G(r) \qquad \text{Équation 22}$$

Ces courants ont un effet d'agitation du milieu, d'où leur intérêt lors de réactions électrochimiques au cours desquelles l'approvisionnement de l'électrode en espèces électroactives est essentiel.

II. Effets secondaires

Les effets secondaires ne sont pas directement liés à la propagation des ultrasons dans le milieu mais résultent d'effets primaires, principalement de l'effet de cavitation. On compte parmi ces effets secondaires les microjets, les ondes de choc, la sonoluminescence et la sonolyse.

1. *Microjets et ondes de choc*

a Microjets

Au voisinage d'une surface rigide, l'implosion des bulles de cavitation n'est pas la même qu'au sein du liquide. En effet, au milieu du liquide, la bulle implose de manière symétrique tandis qu'au voisinage d'une paroi la bulle ne garde pas sa forme sphérique au cours de l'implosion qui devient, de ce fait, asymétrique donnant naissance à des pics de pression très élevés. 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.

A proximité d'une surface, la bulle s'effondre sur elle-même sous forme toroïdale en entraînant un microjet dirigé vers la paroi. La vitesse des microjets dépend de la pression à laquelle est soumise la bulle au moment de l'implosion et peut atteindre plusieurs centaines de mètres par seconde [87].

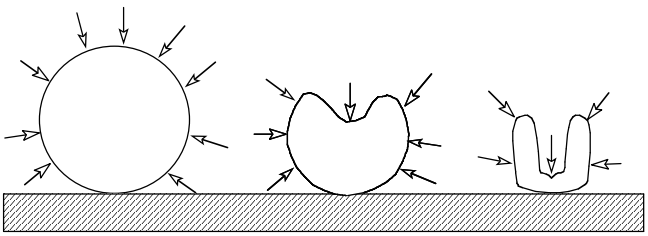


Figure 27. Schéma de l'implosion d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface.

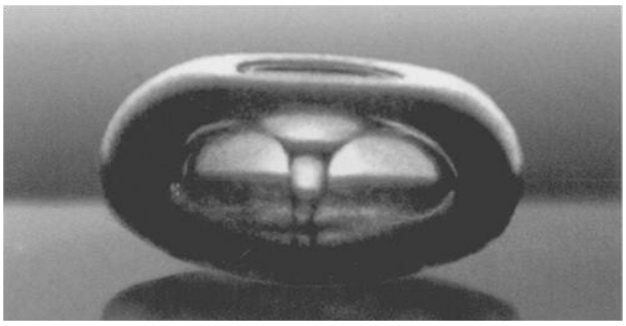


Figure 28. Implosion d'une bulle de cavitation à 10 Hz, à proximité d'une surface rigide [88].

C'est ce phénomène, très violent à basse fréquence, qui confère un pouvoir nettoyant aux ultrasons. Il est très important pour notre étude puisqu'il sera à la base d'effets importants sur le transfert de matière à l'électrode et sur la structure des films, dès les premiers instants de dépôt.

b Ondes de choc

Lors de la phase d'implosion de la bulle de cavitation inertielle au sein du liquide, elle s'effondre violemment sur elle-même et par la même occasion, elle émet une onde de choc dans le milieu. Les gaz contenus dans la bulle amortissent l'effondrement et conduisent à l'oscillation de la bulle, que l'on nomme « bruit acoustique » (Figure 29). La mesure hydrophonique des ondes de choc et des bruits acoustiques est d'ailleurs utilisée pour l'étude des bulles de cavitation [89].

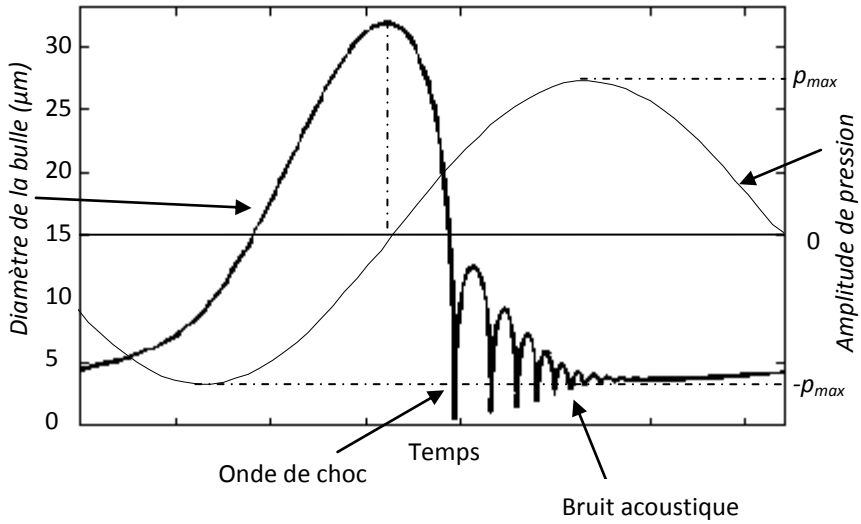


Figure 29. Évolution du rayon d'une bulle de cavitation inertielle sur une période de l'onde acoustique [90].

Sirotyuk [91] donne une valeur de la pression de l'onde de choc lors de l'implosion d'une cavité en fonction de son rayon avant l'implosion (R_{max}), de son rayon à la fin de l'implosion (R_{min}) et de la pression à l'intérieur de la bulle avant l'implosion (p_{int}) :

$$P_{chb} = \frac{p_{\mathrm{int}}}{4^{4/3}}\left(\frac{R_{\max}}{R_{\min}}\right) \qquad \text{Équation 23}$$

2. *Sonoluminescence*

La sonoluminescence fut découverte dans les années 1930 par Harvey et Frenkel [92]. Elle désigne l'émission lumineuse au sein d'un liquide suite à la propagation d'une onde sonore. Bien qu'étant une conséquence de la cavitation, son origine est encore mal connue et plusieurs théorie s'opposent à ce niveau:

- **la théorie électrique** [92, 93] qui affirme la décharge d'une double couche électrique à la surface de la bulle lors de son implosion. Cette décharge serait à l'origine d'une ionisation des gaz rares présents dans la bulle, créant ainsi un plasma lumineux.

- **la théorie du point chaud** [94, 95] qui considère que les très hautes températures atteintes lors de l'implosion des bulles de cavitation provoquent une émission lumineuse, de manière semblable à un corps noir.

3. *Sonolyse*

Lors de l'implosion des bulles de cavitation inertielle, les conditions de température et de pression sont drastiques (>1000 K et >100 bars). Les quantités d'énergie ainsi libérées peuvent provoquer la rupture de liaison au sein des molécules du milieu de propagation, souvent de manière homolytique.

La propagation d'ultrasons de puissance dans l'eau va créer une scission homolytique des molécules H_2O pour former des radicaux hydroxyles et hydrogènes [96]:

$$H_2O \xrightarrow{US} OH^\circ + H^\circ$$

Ces radicaux, à la durée de vie très courte, peuvent ensuite se recombiner entre eux ou interagir avec les espèces en solution pour donner lieu à d'autres réactions radicalaires.

Lorimer donne une liste des recombinaisons possibles des radicaux avec les espèces en solution [97]:

$$OH^\circ + H^\circ \longrightarrow H_2O$$
$$H^\circ + H^\circ \longrightarrow H_2$$
$$OH^\circ + OH^\circ \longrightarrow H_2O_2$$
$$H^\circ + O_2 \longrightarrow HO_2^\circ$$
$$H^\circ + HO_2^\circ \longrightarrow H_2O_2$$
$$HO_2^\circ + HO_2^\circ \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$
$$OH^\circ + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + H^\circ$$

D'autre part, Luche [98] distingue deux types de radicaux :

- Les radicaux H° et OH° **stables**, dont la durée de vie est supérieure à celle de la bulle de cavitation et qui pourront réagir avec les autres espèces présentes dans le milieu.

- Les radicaux H° et OH° **instables**, dont la durée de vie est inférieure à celle de la bulle de cavitation et qui se recombinent entre eux dans la bulle pour former de nouvelles espèces chimiques dans l'eau : HO_2°, H_2O_2, H_2.

Ces radicaux sont à l'origine de nombreuses réactions d'oxydoréduction et peuvent interagir avec des ions métalliques ou des composés organiques présents en solution. Néanmoins, la nature radicalaire de ces réactions rend leur contrôle très difficile.

Chapitre III - L'électropolymérisation sous ultrasons : état de l'art et contexte de l'étude

A. Introduction

Les différentes applications mettant en œuvre les polymères conducteurs voient leur succès dépendre des propriétés physico-chimiques de ces derniers. Ainsi, un capteur pH potentiométrique à base de polymère aura une sensibilité, une réversibilité et une durée de vie qui seront fonction non seulement de la nature chimique du polymère composant la couche sensible mais aussi de l'épaisseur de celle-ci, de sa conductivité électrique et de sa morphologie. Néanmoins, toutes ces propriétés ne jouent pas forcément un rôle essentiel pour chaque application.

Prenons l'exemple des films polymères utilisés en tant que support pour la culture cellulaire. Le paramètre de conductivité électrique du film n'aura que très peu d'importance car les phénomènes d'adhésion et de prolifération cellulaire à la surface du film ne seront en rien influencés par la conductivité de celui-ci. Par contre, la morphologie surfacique jouera un rôle primordial puisque le greffage et la prolifération d'entités aussi volumineuses que les cellules dépendront fortement de la rugosité et de la taille des agglomérats en surface. Ainsi, sur deux dépôts présentant un polymère de même nature avec une topographie semblable mais une conductivité différente (même si expérimentalement cela est très difficile à réaliser, le taux de dopage étant une propriété intrinsèque du film polymère), l'adhésion et la prolifération cellulaire ne seraient pas affectées. Ces phénomènes seraient, par contre, totalement différents sur deux dépôts présentant une morphologie différente.

Certaines applications font appel aussi bien aux propriétés de conduction qu'aux propriétés morphologiques des films. C'est le cas de l'utilisation des polymères conducteurs pour la protection contre la corrosion des métaux oxydables. La conductivité du film est importante lors des échanges électroniques entre la couche polymère et l'interface métallique. La texture du film, aussi bien en surface qu'en volume, joue un rôle primordial puisque celui-ci agit aussi comme une barrière physique entre l'environnement oxydant et la surface à protéger. Ainsi, plus cette barrière est rugueuse et poreuse, plus les espèces oxydantes peuvent la traverser facilement pour attaquer la surface.

B. La modification des propriétés des films polymères conducteurs

Pour toutes ces raisons, la modification et l'optimisation des propriétés des films polymères conducteurs a été largement étudié. Ainsi, de nombreuses études ont montré que les propriétés physico-chimiques dépendent largement des conditions d'élaboration. Les paramètres tels que la température, la nature du solvant, la concentration en monomère de la solution de polymérisation, la nature et la concentration du sel de fond, le potentiel ou le courant d'électropolymérisation sont autant de facteurs qui influencent fortement les propriétés du film. Pour contrôler tous ces paramètres différents, des techniques aussi originales les unes que les autres ont été développées. L'application d'un champ magnétique lors de la synthèse électrochimique du PEDOT a montré, par exemple, un rendement de polymérisation plus élevé ainsi que les films à la morphologie plus affinée [99]. M. Atobe *et al.* ont élaboré des films conducteurs de polyaniline, de polythiophène et de polypyrrole en utilisant la centrifugation (1 à 300 g). Il a ainsi été mis en évidence une forte dépendance de la structure surfacique et de la conductivité en fonction de l' accélération imposée [100].

C. L'utilisation des ultrasons en synthèse et électrosynthèse organique

I. Réactions organiques sous ultrasons

Parmi les techniques assez originales, nous comptons l'irradiation de la surface de dépôt par un faisceau ultrasonore lors de l'électrodéposition. L'utilisation des ultrasons pour influencer des processus physico-chimiques n'est pas nouvelle et date de plusieurs décennies [101]. Plusieurs réactions organiques (autres que l'électropolymérisation) peuvent être réalisées, ou du moins modifiées, sous irradiation ultrasonore. Elles font toutes appel à un mécanisme radicalaire. Néanmoins, même si il a été prouvé que la formation des radicaux est liée à la présence des bulles de cavitation, les mécanismes exacts mis en jeu ne sont pas toujours élucidés et la contribution du solvant organique (méthanol, THF ou toluène le plus souvent) est parfois sous-estimée. Parmi les synthèses les plus connues sous ultrasons, citons la synthèse de chlorure d'alkyles [102] ou la déprotection sélective de sylilléthers [103]. Des efforts d'élucidation des mécanismes furent déployés par D.J. Walton *et al.* pour expliquer un changement de produits majoritaires lors de l'électro-oxydation de Kolbe du cyclohexane carboxylate dans le méthanol, par exemple. En effet, en conditions silencieuses le dicyclohexyl est obtenu comme le prévoit le mécanisme classique, alors que sous irradiation ultrasonore le cyclohexylméthyléther et le cyclohexène deviennent prépondérants [104](Figure 30).

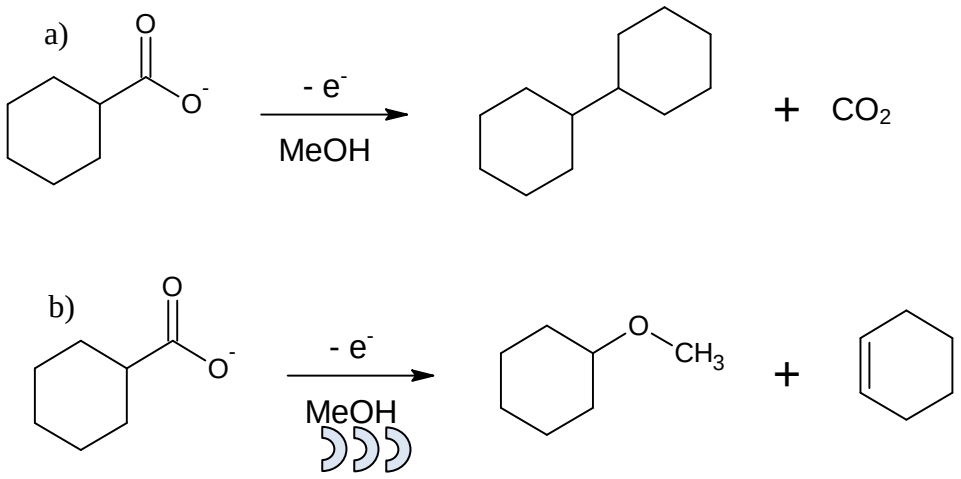


Figure 30. Électro-oxydation de Kolbe du cyclohexane carboxylate a) sans ultrasons b) sous ultrasons [104].

M . Atobe *et al.* ont aussi largement travaillé sur les effets des ultrasons sur les systèmes électro-organiques. Ils ont entre autre mis en évidence un changement de mécanisme lors de l'électro-réduction de l'acétophénone en milieu faiblement acide ($2 < pH < 7$). Les ultrasons mènent majoritairement au dimère diolique plutôt qu'à l'alcool classiquement obtenu [105] (Figure 31).

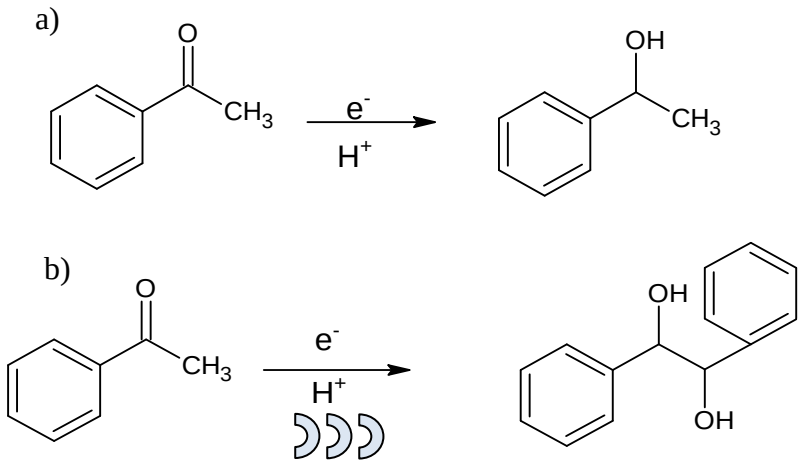


Figure 31. Électro-réduction de l'acétophénone a) sans ultrasons et b) sous ultrasons [105].

Ils ont également étudié les effets des ultrasons sur l'électro-réduction de l'acrylonitrile [106], du chlorure de benzyle [107] du diméthylmaléate [108], du benzaldéhyde [109] et de la benzophénone [110], sur l'électro-oxydation du butylamine [111], sur l'oxydation photocatalytique d'alcools aliphatiques [112] ainsi que sur l'adsorption auto-assemblée d'espèces thiolates [113]. Toutes ces études furent réalisées sous irradiation ultrasonore basse

fréquence, typiquement 20 ou 40 kHz. A ces fréquences, rappelons que le phénomène de cavitation est principalement de type inertiel et donc très violent.

II. Polymérisation électrochimique sous ultrasons

L'étude des effets d'une irradiation ultrasonore lors de la synthèse électrochimique de polymères conducteurs a débuté il y a plus d'une vingtaine d'années. Toutes ces études furent réalisées en présence d'ultrasons basse fréquence (entre 20 et 45 kHz). L'influence de l'irradiation sonore sur les films se traduisit au niveau de plusieurs propriétés.

1. *Effets sur la morphologie de surface*

En 1987, Osawa a électropolymérisé du thiophène sous ultrasons et a noté que les films obtenus avaient une texture surfacique plus fine. Il a attribué cet affinement de surface à la microagitation induite par la propagation ultrasonore et au phénomène de cavitation effectuant une sorte de « balayage » à la surface [114].

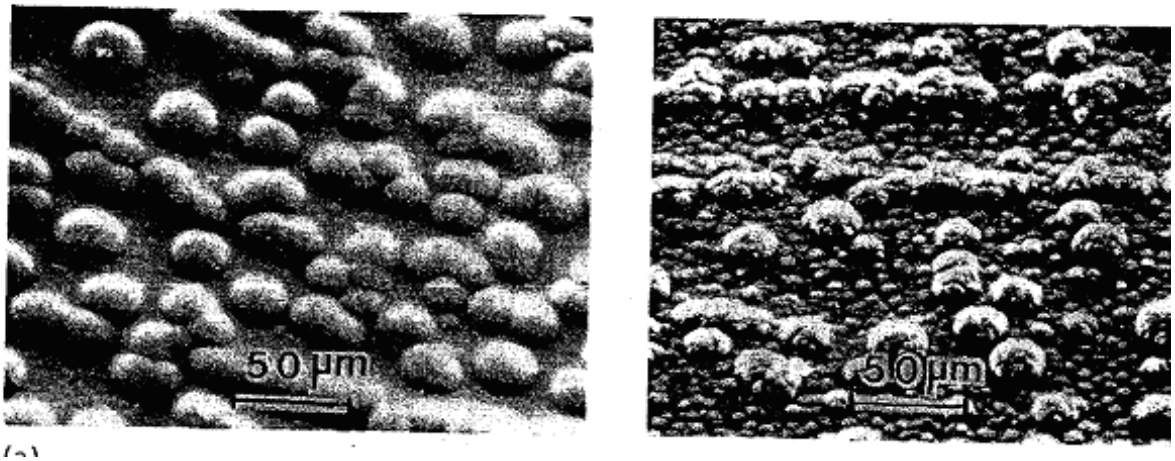


Figure 32. Polythiophène électrosynthétisé sur platine en conditions silencieuses (gauche) et sous irradiation ultrasonore (droite). Images MEB extraites de [114].

Tous les scientifiques ayant travaillé sur ce sujet après lui ont remarqué un affinement et une homogénéisation en surface sous ultrasons, que ce soit pour le polythiophène (substitué ou non) électrosynthétisé sur platine [115-117] ou le polypyrrole élaboré sur platine [118], sur zinc [119] ou sur acier [120, 121] (Figure 33).

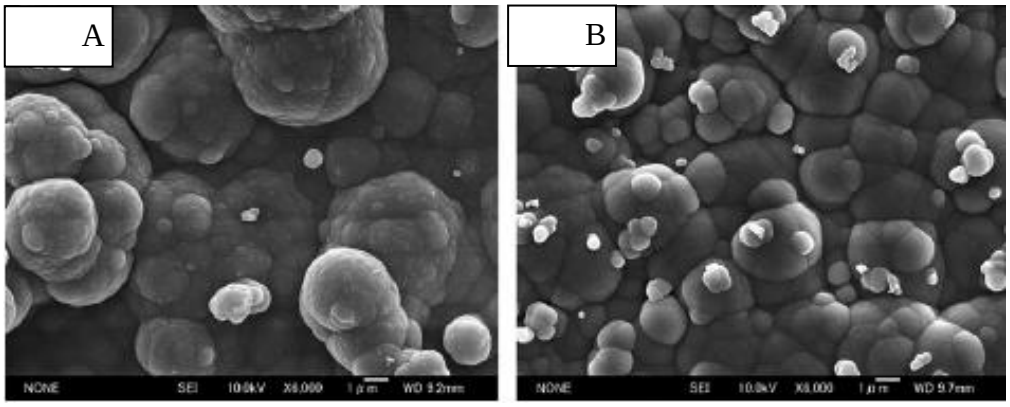


Figure 33. PPy électrosynthétisé sur acier en conditions silencieuses (A) et sous irradiation ultrasonore (B). Dépôt à 1 mA/cm² ; 2 C/cm². Images MEB extraites de [121].

Certains auteurs ont avancé que ce changement structural est dû à un changement de mécanisme de croissance du film polymère. Ils ont supposé que l'implosion des bulles de cavitation à la surface de l'électrode engendrait un nombre plus élevé de sites de nucléations dès les premiers instants de germination [119, 121]. Ainsi, ces nucléis plus nombreux permettraient une croissance différente du film amenant à la structure surfacique plus fine observée. Même si cette hypothèse intuitive est très plausible, aucune étude expérimentale à ce jour n'a été menée à notre connaissance pour élucider le mécanisme de nucléation lors de la synthèse des films polymères sous champ ultrasonore.

Le groupe de Mahito Atobe a montré que l'utilisation d'ultrasons permettait une émulsification en très fines gouttelettes d'un monomère peu soluble. Ce phénomène améliore considérablement les vitesses de polymérisation électrochimique et la qualité des films obtenus [122-124].

2. *Effets sur la cinétique de dépôt*

Une vitesse et un rendement de polymérisation améliorés sous ultrasons basse fréquence (45 kHz) furent également mis en évidence par S. Osawa *et al.* dans le cas du polythiophène électrosynthétisé en milieu nitrobenzène [115]. Yang et Galal ont également relaté une vitesse de dépôt accélérée sous ultrasons pour le PPy et le poly(3-méthylthiophène), respectivement [117, 120] (Figure 34). La cinétique plus élevée fut attribuée à une augmentation du transfert de matière des espèces en solution, notamment des monomères, vers l'électrode grâce à la micro-agitation induite par l'onde ultrasonore et à l'implosion des bulles de cavitation diminuant fortement l'effet de couche de diffusion.

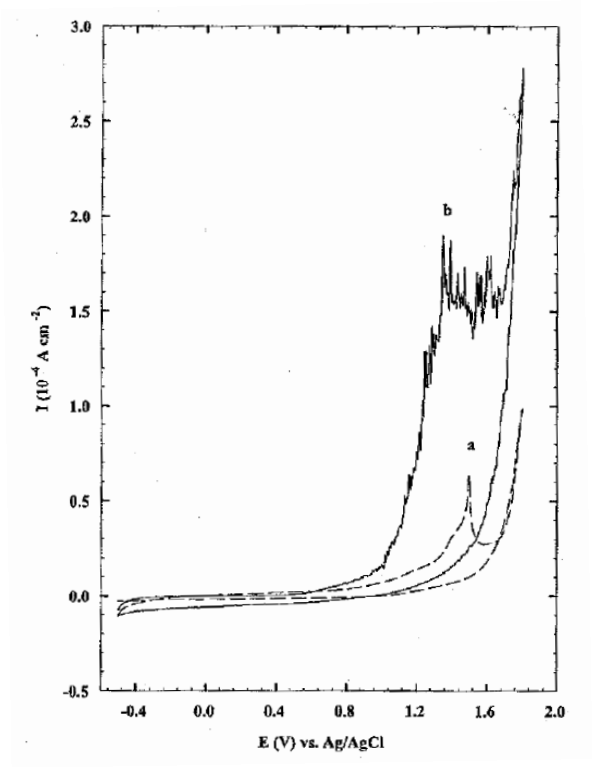


Figure 34. Voltamétrie cyclique lors d'un dépôt de poly(3-méthylthiophène) sur platine en milieu acétonitrile a) sans ultrasons b) sous ultrasons. Vitesse de balayage : 50 mV/s (extrait de [117]).

3. *Effets sur la conductivité électrique*

Une conductivité électrique plus élevée pour les films élaborés sous ultrasons a également été mis en évidence par plusieurs auteurs. Osawa a trouvé une conductivité électrique presque deux fois plus grande dans le cas du polythiophène sonoélectrodéposé sur platine [114], de même que Yang dans le cas du polypyrrole élaboré en présence de différents sels de fond (TsOH, TsONa, Na_2SO_4, $NaNO_3$, $NaClO_4$, NaCl) [120]. Osawa émit l'hypothèse que la forte activité cavitationaire présente à basse fréquence est responsable de la dégradation des macromolécules au sein du polymère pour former des espèces ioniques et radicalaires. Ces espèces vont être à l'origine de nouvelles interactions fortes avec les ions dopants qui vont pénétrer plus facilement le film, menant à un taux de dopage plus élevé. Dans ce cas, les bulles de cavitation seraient une source supplémentaire d'oxydation du film polymère.

Pour Yang *et al.*, une telle dégradation de films polymères a lieu à partir d'un certain seuil de puissance acoustique et nuit à leur conductivité. Il a, en effet, été remarqué que les films de PPy synthétisés sous une puissance de 44 W, correspondant dans ses conditions opératoires au seuil de cavitation, étaient plus conducteurs. Cette meilleure conductivité fut attribuée à une

amélioration du transfert de matière et une meilleure solubilisation des monomères en solution, grâce à l'irradiation sonore, favorisant la synthèse et améliorant les propriétés conductrices des films. Néanmoins, pour les puissances supérieures à 50 W, une grande baisse de conductivité fut à déplorer. De même, une baisse de conductivité électrique fut également observée par Galal dans le cas du poly(3-méthylthiophène) [117], due à une activité cavitationaire trop intense lors de l'électrosynthèse.

Les films de polypyrrole électrosynthétisés en milieu acide phosphorique en présence d'ions molybdophosphates ($PMo_{12}O_{40}^{3-}$) sur acier sont deux fois plus dopés sous irradiation ultrasonore, comme montré par Kowalski *et al.* [121].

4. *Effets sur les propriétés mécaniques*

Outre les paramètres de morphologie et de conductivité électrique, l'irradiation ultrasonore basse fréquence conduit à des films plus denses et plus résistants. M. Atobe *et al.* ont mis en évidence un comportement électrochimique spécifique pour des films de PPy électrosynthétisés sous sonication sur platine [118]. La différence de densité était telle qu'elle intervenait au niveau de la mobilité ionique au sein de la matrice organique. Il synthétisa également des films de PANI sous ultrasons et nota là encore une densité plus élevée [125]. Un module de traction multiplié par 1,5 à 2 a été relevé pour des films de polythiophène [114] et polypyrrole [120] électrosynthétisés sous ultrasons. Pour ces derniers, une puissance acoustique trop élevée était néfaste aux propriétés mécaniques, de manière analogue à la conductivité électrique.

5. *Analogie avec la polymérisation chimique sous ultrasons*

La polymérisation chimique sous irradiation ultrasonore basse fréquence a aussi été étudiée par plusieurs auteurs [126-135] (liste non exhaustive). Rappelons que le mécanisme de polymérisation chimique ou électrochimique reste sensiblement le même, la différence majeure étant la nature de l'oxydation lors de la phase d'amorçage.

Les effets des ultrasons lors de ce type de polymérisation sont très semblables à ceux mis en jeu lors de la polymérisation électrochimique. Ainsi, une structure différente pour des particules colloïdales de PANI synthétisées chimiquement fut observée pour les échantillons élaborés sous ultrasons [127]. Comme le montre la Figure 35, en conditions silencieuses la structure est de type « aiguille » alors que sous ultrasons elle est granulaire et plus compacte.

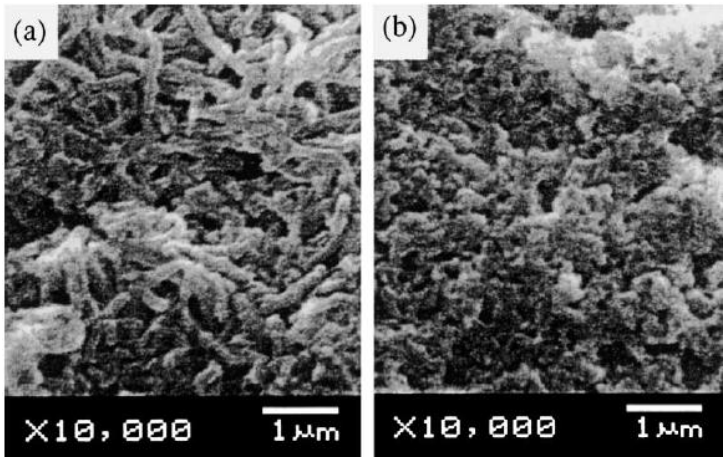


Figure 35. Particules colloïdales séchées de PANI obtenues par polymérisation chimique en milieu acide aqueux, avec le poly(éthylèneoxyde) en tant que stabilisant et KIO3 en tant qu'oxydant. Synthèse réalisée a) sans ultrasons b) sous ultrasons. Images MEB extraite de [127].

Une vitesse et un rendement de polymérisation plus élevés ont également été discutés par M. Atobe *et al.* lors de la synthèse chimique de la PANI. D'autre part, de manière analogue à la polymérisation électrochimique sous ultrasons à puissance modérée, une conductivité beaucoup plus grande fut révélée [127]. Un taux de dopage plus élevé appuie cette observation tandis que des analyses de chromatographie à perméation de gel ne mettent en évidence aucun effet de l'onde ultrasonore sur les masses moléculaires, probablement grâce à une puissance acoustique trop faible (1,5 W/cm²).

Une dégradation macromoléculaire sous irradiation ultrasonore basse fréquence fut par contre observée expérimentalement par Kojima *et al.* dans le cas de la polymérisation chimique du styrène [136], comme ce fut le cas pour l'électropolymérisation sous puissance acoustique conséquente.

6. *L'inconvénient majeur des basses fréquences lors de l'électropolymérisation*

Le phénomène de cavitation acoustique joue un rôle majeur dans les interactions ultrasons/polymères conducteurs, comme cela a été souligné dans les différents travaux susmentionnés. Néanmoins, ce phénomène peut être très violent et endommager la surface particulièrement pour des ultrasons basse fréquence. D'ailleurs, ces ultrasons sont largement utilisés comme agent nettoyant de surface. Les laboratoires possèdent certainement tous un bain de sonication afin de nettoyer les surfaces préalablement à un dépôt par exemple ou bien après un dépôt afin de retirer les espèces physisorbées de la surface. La cavitation est d'une telle violence à basse fréquence que des sondes de 20 kHz sont utilisées pour nettoyer des coques de bateaux en milieu sous-marin [137], c'est l'objet d'une thèse en cours au sein de

notre équipe. Pour revenir à la sonoélectrochimie à basse fréquence, Klima *et al.* ont montré que les effets dépendaient largement de l'emplacement de la surface de dépôt au sein du sonoréacteur, du fait de la distribution de la puissance acoustique. Ainsi, lors de la polymérisation anodique de l'acide salycilique, si l'électrode est placée dans une zone ou règne seulement l'effet de streaming acoustique l'électropolymérisation n'est pas gênée. On observe d'ailleurs une augmentation de la cinétique de déposition grâce à une augmentation du transfert de matière à la surface. En revanche, lorsque l'électrode est placée dans une zone où le phénomène cavitationaire est très présent, même si au départ la cinétique est également améliorée grâce à l'implosion des bulles de cavitation à la surface, ces mêmes implosions vont par la suite détruire partiellement le film déposé [138]. Yang *et al.* ont également confirmé qu'à 20 kHz l'onde ultrasonore était néfaste à la polymérisation électrochimique du pyrrole si l'intensité de l'irradiation est trop élevée [120]. Nous avons également voulu tester cela en élaborant un film de PPy en présence d'une irradiation ultrasonore basse fréquence (60 kHz). Une image MEB du film déposé est présenté Figure 36. De nombreux impacts sont visibles à la surface du film, correspondant à l'attaque des bulles de cavitation.

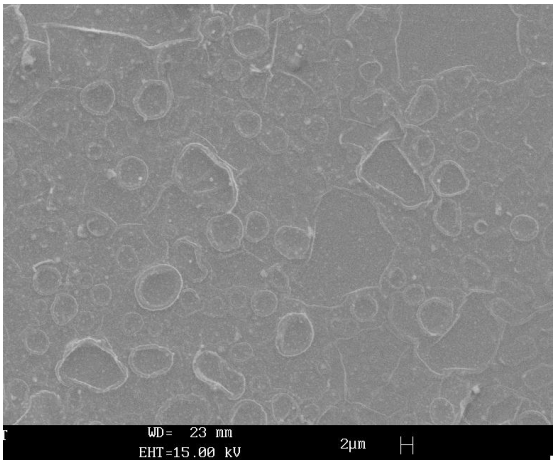


Figure 36. Image MEB d'un film polypyrrole élaboré sur platine sous irradiation ultrasonore basse fréquence (60 kHz ; 15 W).

Afin d'éviter ce phénomène possible et indésirable de destruction partielle, l'utilisation de faisceaux ultrasonores haute fréquence a été proposée. A de telles fréquences, le comportement des bulles de cavitation est différent, plus stable et moins violent [139]. Il est donc possible que, grâce à cela, les effets bénéfiques des ultrasons sur la synthèse

électrochimique de polymères conducteurs soient préservés tout en évitant les effets néfastes d'une cavitation trop violente.

7. *Electropolymérisation sous ultrasons haute fréquence*

Très peu d'études se sont penchées sur ce sujet. D.J. Walton a remarqué lors d'une étude secondaire que l'électrodéposition de PPy sous ultrasons pouvait causer beaucoup de problèmes à basse fréquence et a donc proposé de le faire à plus haute fréquence (850 kHz). Il a alors obtenu un film de bonne qualité avec une texture plus fine et plus dense [104], alors que le dépôt était quasi inexistant à 20 kHz. Il ne s'est cependant pas penché d'avantage sur les raisons de ce résultat ni sur une analyse poussée de la caractérisation du film. Même remarque pour D. Reyman qui souligna une morphologie plus dense et plus homogène pour des films de polythiophène élaborés sous irradiation haute fréquence (530 kHz) [140].

Conclusion Partie A

Les propriétés physico-chimiques des polymères conducteurs en font une classe de matériaux prometteuses depuis leur découverte. Plusieurs techniques existent afin de moduler ces propriétés. L'avantage de l'irradiation ultrasonore réside dans sa puissance et son efficacité. La possibilité de quantifier les effets induits par ces ondes sonores permet un certain contrôle des conditions expérimentales, nécessaire pour une bonne analyse et une bonne reproductibilité. Les effets bénéfiques d'une irradiation basse fréquence ont été mis en évidence depuis plusieurs années. Néanmoins, des problèmes de reproductibilité et d'homogénéité à l'échelle macroscopique des dépôts obtenus dans de telles conditions ont persisté. Les avancées technologiques ont permis d'élaborer des générateurs d'ultrasons aux fréquences de plus en plus élevées. Les effets destructeurs de cavitation sont beaucoup moins marqués à ces fréquences, laissant espérer de meilleurs résultats du point de vue de la reproductibilité comme pour celui de la qualité des dépôts.

C'est dans ce contexte et cette optique que la thématique des effets des ultrasons hautes fréquences lors de la synthèse électrochimique des polymères conducteurs vit le jour au sein de notre équipe. Nous tenterons d'évaluer au mieux ces effets, tant sur le plan physique que chimique, de les comprendre et les expliquer de manière approfondie. Différentes techniques d'analyses seront mise en œuvre, qu'elles soient électrochimiques, optiques, spectroscopiques ou spectrométriques. Nous essaierons aussi d'étudier l'influence de ces effets dans plusieurs applications, parmi les plus répandues des polymères conducteurs.

Partie B : Etude du système d'irradiation

Introduction Partie B

Cette partie présente les deux systèmes d'irradiation ultrasonore (plane et focalisé) utilisés lors de cette étude et se divise en deux chapitres.

Le premier chapitre présente le matériel utilisé. Nous décrivons les caractéristiques techniques des transducteurs et des enceintes de propagation.

Le deuxième chapitre reporte les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre, ainsi les résultats obtenus. Les techniques de caractérisation globales de calorimétrie et dosimétrie de Fricke sont appliquées. La première permettra une analyse énergétique et la détermination des rendements électroacoustiques de nos transducteurs. La deuxième conduira à une analyse des effets chimiques induits par les ultrasons. Les techniques de caractérisation locales sont abordées dans une deuxième partie. Ainsi, la forme des champs acoustiques sera observée par sonochimiluminescence du luminol tandis que l'agitation à l'électrode sera analysée par une méthode électrochimique.

Chapitre I – Présentation des systèmes d'irradiation ultrasonore

Ce chapitre présente les deux systèmes d'irradiation ultrasonore utilisés lors de notre étude. Le plus courant est celui basé sur le transducteur plan. Il sera mis en œuvre lors de la synthèse des polymères conducteurs sous ultrasons. Le deuxième, qui comprendra un transducteur focalisé, sera utilisé dans la partie D chapitre 3, lors de l'utilisation des ultrasons en tant que technique de masquage.

A. Dispositif expérimental

Le réacteur sonochimique est de forme cylindrique en verre Pyrex double paroi. Le diamètre interne est de 9,3 cm pour une hauteur de 12,5 cm. Le fond du réacteur étant ceux, le transducteur est maintenu à la base à l'aide d'une bride en époxy. Le schéma du dispositif utilisé est représenté Figure 37.

Afin de déplacer l'électrode de travail, celle-ci est fixée sur un support. Une colonne permet le déplacement vertical de ce support sur lequel sont montées deux tables de déplacement micrométrique pour les déplacements dans le plan horizontal. Une liaison pivot permet également l'inclinaison de l'échantillon, notamment lors de l'introduction de l'échantillon dans le milieu liquide, pour éviter la formation de bulles d'air à la surface.

L'alimentation du système est assurée par un générateur multifréquence (Service Electronic, France) relié au transducteur par un adaptateur d'impédance.

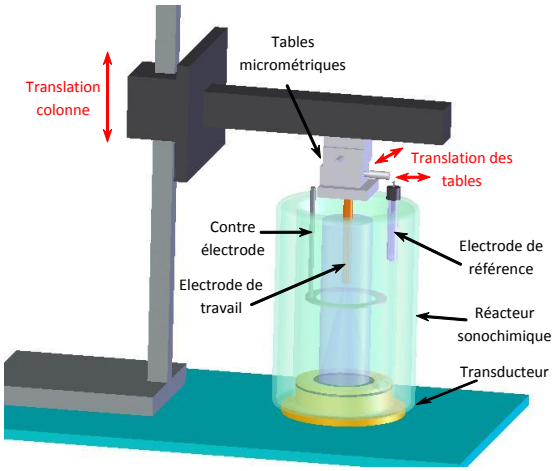


Figure 37. Représentation du dispositif expérimental complet du système sonoélectrochimique.

B. Les transducteurs

I. Le transducteur plan

Ce transducteur est composé d'un disque piézoélectrique en PZT collé sur une plaque protectrice de verre. La surface émettrice du disque étant circulaire (diamètre actif de 4 cm), le champ acoustique produit est de forme cylindrique (Figure 38). Ce transducteur a été conçu par le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) de l'Université de Savoie. Sa fréquence optimale de vibration est de 500 kHz et la puissance électrique maximale pouvant lui être fournie est de 100 W.

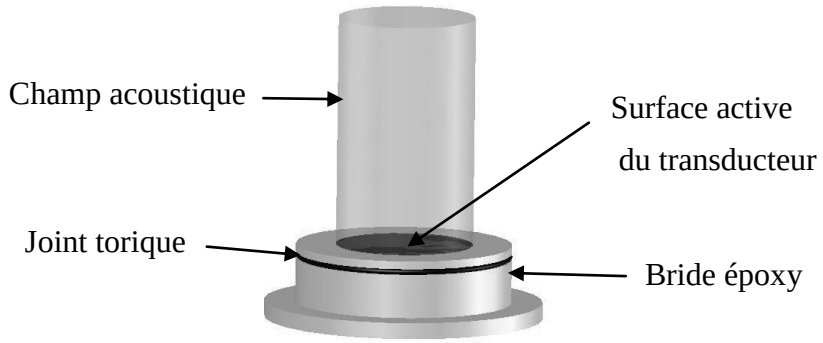


Figure 38. Représentation du transducteur plan 500 kHz et schématisation de son champ acoustique.

II. Le transducteur focalisé (HIFU)

Ces types de transducteur sont appelés HIFU (High Intensity Focused Ultrasound). Ils permettent la convergence du champ acoustique en une zone, appelée zone focale, au sein de laquelle l'activité ultrasonore est très concentrée. En effet, leur surface émettrice étant concave, le champ acoustique émis est de forme conique (Figure 39). Le rayon de courbure de la surface concave détermine la distance de la zone focale. Le transducteur utilisé est en matériau composite et a une surface émettrice d'environ 20 cm². Sa fréquence optimale de vibration est de 750 kHz et la distance focale géométrique est située à 100 cm du transducteur. Le rapport entre l'intensité et la surpression au niveau du transducteur et au niveau de la zone focale est appelé respectivement gain en intensité et gain en pression. Pour notre transducteur, le gain en intensité est de 110 et le gain en pression est de 10,5.

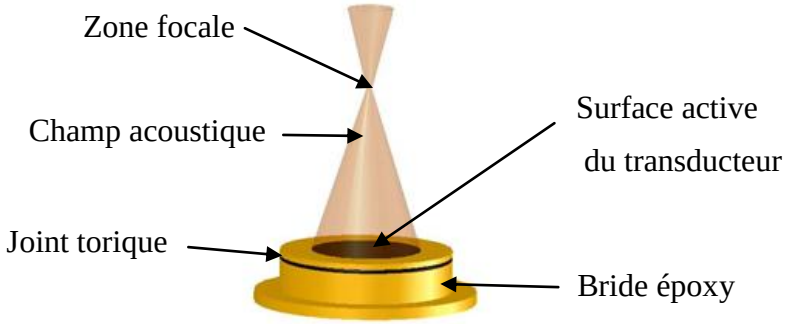


Figure 39. Représentation du transducteur plan 500 kHz et schématisation de son champ acoustique.

Chapitre II - Caractérisation de l'activité acoustique

La caractérisation de l'activité ultrasonore au sein de la cellule sonochimique est extrêmement importante afin de contrôler au mieux les conditions expérimentales. Cette caractérisation peut être menée par différentes techniques, apportant chacune diverses informations concernant l'activité énergétique, cavitationaire, chimique, d'agitation ou encore la forme des champs acoustiques. Ce chapitre présente certaines de ces caractérisations menées lors du présent travail.

Elles sont divisées en deux groupes : les techniques de caractérisation globale et les techniques de caractérisation locale.

A. Techniques de caractérisation globale

I. Calorimétrie

1. *Principe*

Cette technique de quantification de la puissance acoustique est très largement utilisée en sonochimie. Elle se base sur l'hypothèse selon laquelle, dans le réacteur, toute l'énergie acoustique transmise au milieu liquide est transformée en chaleur. Ainsi, en mesurant l'élévation de température induite par la propagation des ultrasons au sein du milieu en fonction du temps et en considérant le réacteur adiabatique, il est possible de remonter à la puissance acoustique transmise au milieu grâce à la formule suivante :

$$P_a^{cal} = mc_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t=0}$$ Équation 24

Notons, cependant, que d'autres phénomènes peuvent participer à l'élévation de température du milieu comme la chaleur émise par les bulles de cavitation ou l'échauffement du transducteur. Ces phénomènes sont négligés.

2. *Mise en oeuvre*

Afin de mesurer cette élévation de température, on plonge un thermocouple Checktemp1® dans le réacteur contenant un volume connu d'eau déminéralisée (750 mL). Il est placé en dehors du champ acoustique afin d'éviter l'absorption de l'onde dans le mortier du thermocouple. La reproductibilité est assurée par la réalisation de 5 séries de mesures dans les mêmes conditions opératoires.

3. *Résultats expérimentaux*

Voici la courbe de l'élévation de température en fonction du temps obtenue avec le transducteur plan pour une puissance électrique fournie au transducteur de 25 W :

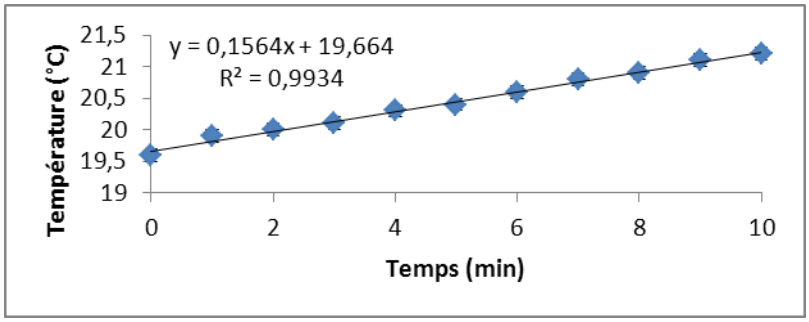


Figure 40. Élévation de la température en fonction du temps d'irradiation ultrasonore. Transducteur plan (500 kHz ; 25 W).

Le rendement électroacoustique des transducteurs est l'information la plus intéressante qui peut être extraite de ces mesures. Il est égal au rapport de la puissance acoustique transmise au milieu (P_a^{cal}) sur la puissance électrique fournie au transducteur ($P_{él}$) :

$$\eta_{cal} = \frac{P_a^{cal}}{P_{él}}$$ Équation 25

Voici ce rendement pour les deux transducteurs, en fonction de différentes puissances électriques appliquées.

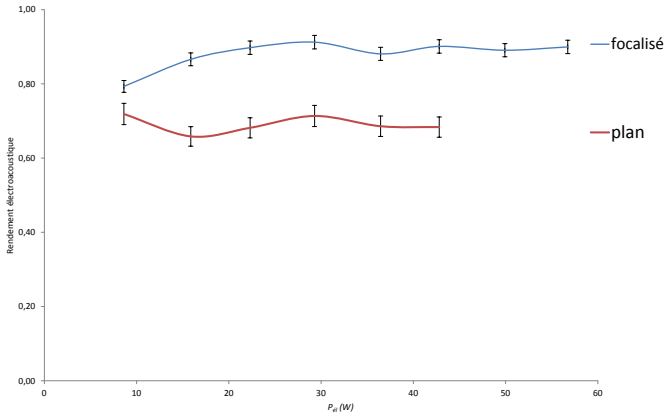


Figure 41. Rendements électroacoustiques des transducteurs plans et focalisés mesurés par calorimétrie.

Nous pouvons observer que les rendements électroacoustiques sont plus faibles pour le transducteur plan. Cela s'explique en partie par la présence d'une couche de colle et d'une

plaque d'adaptation en verre au-dessus de la céramique. Cette couche et cette plaque sont la cause de phénomènes de réflexion et d'absorption de l'onde acoustique menant à des pertes d'énergie.

Notons également que le rendement évolue avec le temps et a tendance à diminuer. La raison est le vieillissement et la dégradation du transducteur suite aux échauffements répétés (dépolarisation de l'élément piézoélectrique).

II. Dosimétrie de Fricke

1. *Principe*

L'implosion des bulles de cavitation crée des radicaux et du peroxyde d'hydrogène par sonolyse de la molécule d'eau, comme vu précédemment. La concentration de ces espèces peut être déterminée par dosimétrie afin de caractériser l'activité chimique des ultrasons. Il existe plusieurs méthodes permettant ce dosage [141]. La dosimétrie de Fricke a été choisie pour sa simplicité de mise en œuvre et pour la stabilité des ions utilisés.

Son principe est le dosage spectrophotométrique des ions Fe^{3+} issus de l'oxydation des ions Fe^{2+} par les radicaux et le peroxyde d'hydrogène:

$$OH^{\circ} + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow H_2O + Fe^{3+}$$

$$HO_2^{\circ} + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow H_2O_2 + Fe^{3+}$$

$$H_2O_2 + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow H_2 0 + Fe^{3+} + OH^{\circ}$$

La concentration en ions Fe(III) est un indicatif sur la quantité de radicaux et de peroxyde d'hydrogène formés. Iida [141] détermine le rendement sonochimique $G(Fe^{3+})$, c'est-à-dire la quantité de radicaux formés par unité d'énergie acoustique :

$$G(Fe^{3+}) = \frac{[Fe^{3+}]}{P_a t} V_T \qquad \text{Équation 26}$$

Il faut tout de même rester prudent quant à l'interprétation du rendement sonochimique car les radicaux sont des espèces très réactives et une partie d'entre eux se recombinent pour donner d'autres espèces moléculaires (H_2, O_2…) qui n'oxyderont pas le Fe^{3+} et échapperont ainsi à la mesure.

2. *Mise en oeuvre*

Cette dosimétrie est réalisée avec la solution suivante :

- 0,25 mM de $(Fe(SO_4)_2(NH_4)_2, 6H_2O)$: sel de Mohr
- 0,4 M de H_2SO_4
- 1 mM de NaCl

Durant la sonication de la solution, des prélèvements sont réalisés régulièrement. L'absorbance de ces prélèvements est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (HITACHI U-2001®) à 304 nm, l'appareil ayant été préalablement étalonné avec des solutions de chlorure de Fe(III) de concentrations comprises entre 50 et 250 µM.

3. *Résultats expérimentaux*

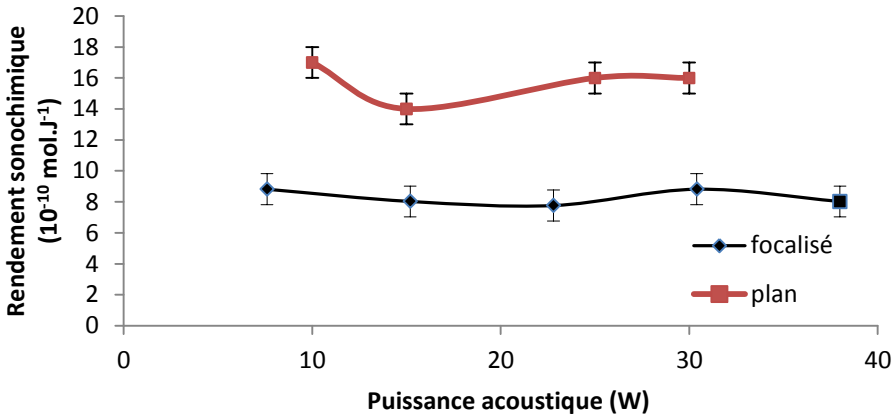


Figure 42. Rendements sonochimiques des transducteurs plans et focalisés évalués par dosimétrie de Fricke

Les rendements présentent une relative constance avec la puissance acoustique. Globalement, le transducteur focalisé semble chimiquement moins actif que le transducteur plan. Néanmoins, une comparaison directe de ces rendements n'est pas justifiée car le volume théorique irradié est différent pour les deux types de transducteurs. L'ordre de grandeur des concentrations en espèces oxydantes générées par l'activité cavitationaire dans le temps d'irradiation étudié est de 10^{-4} M.

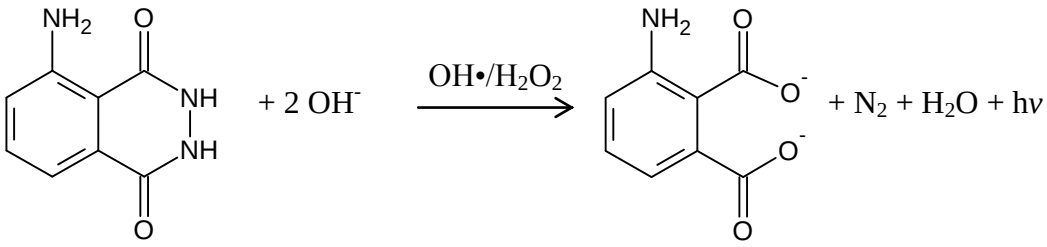
B. **Techniques de caractérisation locale**

I. Sonochimiluminescence (SCL)

1. *Principe*

Le 3-aminophthalhydrazide (ou luminol) est connu pour émettre une lumière bleue (430nm) visible lorsqu'il est oxydé. Une de ses applications les plus connues est son utilisation pour la révélation des traces de sang en criminologie. En effet, le Fe(III) contenu dans l'hémoglobine catalyse son oxydation.

Dans nos sonoréacteurs, il peut être oxydé par les radicaux ou le peroxyde d'hydrogène générés par les bulles de cavitation. La réaction d'oxydation conduit à la formation de l'ion aminophtalate qui se désactive par phosphorescence. L'azote et l'eau sont également produits par la réaction :



Cette méthode expérimentale nous renseigne sur les zones sonochimiquement actives mais n'est pas quantitative. Elle nous permet de visualiser la morphologie des champs cavitationnels au sein de notre réacteur.

Notons que les bulles de cavitation sont naturellement luminescentes mais les intensités lumineuses émises sont très faibles.

2. *Mise en oeuvre*

Nous travaillons avec une solution saturée en oxygène contenant 10^{-1} M de NaOH et 10^{-3} M de Luminol. Un appareil photo CANON PowerShot G2 (4 MPixels) fixé sur un trépied permet d'avoir la même fenêtre de prise de vue pour chaque photographie. L'appareil photo est placé de manière à observer la totalité du champ acoustique. Le montage est placé dans une boîte noire. L'expérience est réalisée pour nos deux transducteurs dans l'obscurité la plus complète possible et à différentes puissances électriques.

3. *Résultats expérimentaux*

a Transducteur plan

Les photographies obtenues sont présentées sur la Figure 43. Le transducteur est situé en bas de la zone photographiée.

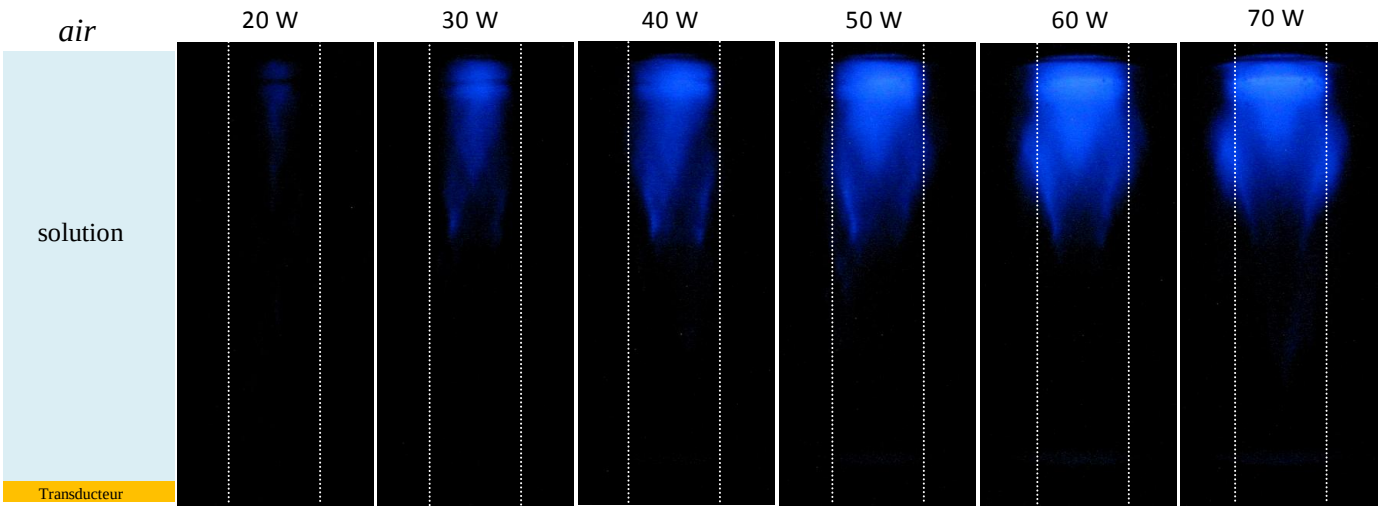


Figure 43. Photographies de SCL du transducteur Tpm500.

Les zones d'activité acoustique sont de forme générale cylindrique. Notons l'absence d'activité dans la zone avoisinant les transducteurs, confirmant une zone de champ proche où l'onde n'est pas encore établie.

Dans un premier temps, la SCL apparaît sous la surface libre (interface liquide/air), et préférentiellement à proximité de l'axe acoustique du transducteur, pour ensuite s'allonger en direction du transducteur et surtout s'élargir radialement. L'apparition de la luminescence au niveau de la surface libre s'explique par la différence d'impédance acoustique entre l'eau et l'air. L'onde est réfléchie sur cette interface et la superposition des ondes incidente et réfléchie va générer des niveaux de pression qui vont faire caviter le liquide sous l'interface [77].

L'activité acoustique étant maximum à l'interface liquide/air, c'est à cet endroit que sera placée l'électrode de travail lors des électrodépositions sous ultrasons.

b Transducteur focalisé

Les photos de luminescence du transducteur HIFU sont présentées sur la Figure 44.

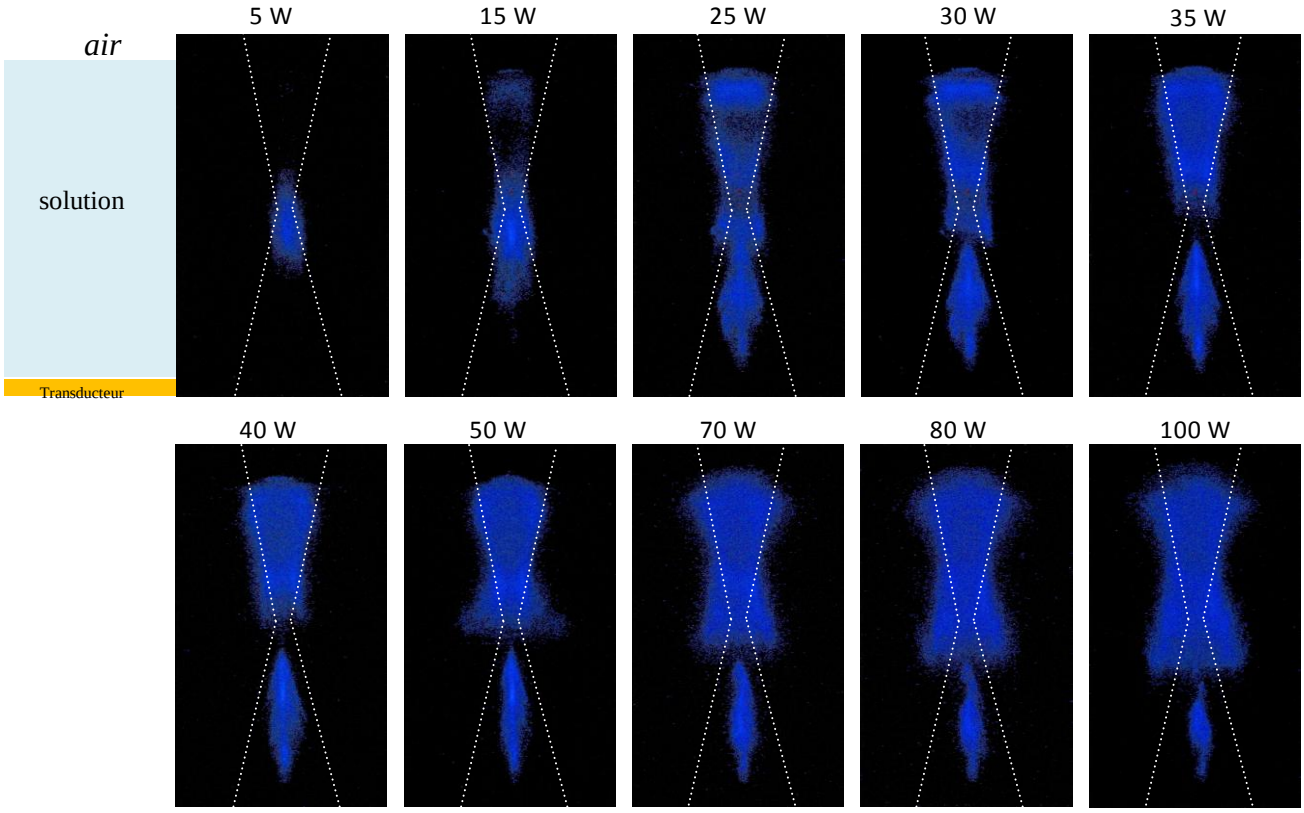


Figure 44. Photographies de SCL du transducteur focalisé.

Les formes générales des champs acoustiques des HIFU observées par sonochimiluminescence sont des cônes, en accord avec la géométrie des transducteurs.

L'évolution de l'activité cavitationaire est très intéressante. Pour les faibles puissances (< 30W), elle est concentrée en dessous de la zone focale puis semble se diviser de part et d'autre de celle-ci. Pour des puissances plus élevées (entre 30 et 50 W), la focale s'assombrit et l'activité cavitationaire apparaît avant et après celle-ci. Enfin, pour des puissances très élevées (> 70W), la partie supérieure tend à s'élargir et à s'étirer vers la focale tandis que la partie inférieure rétrécit et tend vers le transducteur. Cette répartition de l'activité est due à la dynamique du nuage de bulles de cavitation présent à la focale [77].

Pour les faibles intensités, le nuage obstrue la propagation de l'onde qui est réfléchie en direction du transducteur. L'interférence entre l'onde incidente et réfléchie va avoir pour effet de déplacer le nuage vers le bas et ainsi l'activité cavitationaire sera importante dans la zone pré-focale. Cela fut montré par Chen qui filma la germination du nuage de bulles de cavitation [142].

Pour les intensités plus élevées, le courant acoustique et la force de radiation deviennent importants. Sous l'action de ces forces, le nuage est déplacé dans le sens de propagation de

l'onde où la SCL devient visible. L'évolution vers le bas de la partie supérieure de la zone active pour les puissances très élevées peut être expliquée par deux phénomènes. Le premier, analogue aux observations à faible puissance, réside dans le déplacement du nuage de bulles vers le bas suite à l'interaction onde incidente/réfléchie. Le deuxième trouve son explication dans un nuage très dense aux puissances élevées qui se déplace plus facilement vers le bas.

L'absence de SCL au niveau de la focale est plus problématique à expliquer, étant donné que l'intensité acoustique y est maximale. Plusieurs explications ont été avancées pour expliquer cet étouffement d'activité [77, 143]. Il semblerait que, sous l'action des forces de Bjerknes, l'implosion des bulles de cavitation au sein du nuage à la focale libère beaucoup moins d'énergie. La formation de radicaux, responsables de la SCL observée, est donc fortement diminuée.

II. Transfert de matière

1. *Principe*

Afin de connaître le niveau d'agitation à l'électrode soumise à l'irradiation ultrasonore, des mesures électrochimiques sont effectuées. Pour ce faire, nous nous plaçons en régime diffusionel avec des espèces électroactives peu concentrées. Un système rapide est polarisé anodiquement ou cathodiquement et les intensités de paliers de courant sont mesurées. D'après la loi de Levich, l'intensité du palier de diffusion est proportionnelle à la vitesse de rotation de l'électrode [59, 60]:

$$j_{lim} = 0.62nFAD^{2/3}\nu_{cin}^{-1/6}C^{*}\omega_{rot}^{1/2} \qquad \text{Équation 27}$$

Ainsi, en calibrant notre système électrochimique à différentes vitesses de rotation d'électrode, il est possible de connaître la vitesse équivalente des ultrasons en faisant coïncider les intensités de paliers de diffusion.

Un paramètre intéressant permet d'être calculé à partir des densités de courant limites : le coefficient de transfert de matière k_d (m/s). Pour cela, il suffit de s'affranchir du nombre de charges échangées et de la concentration :

$$k_d = \frac{jlim}{nFC} \qquad \text{Équation 28}$$

2. *Mise en œuvre*

Le système choisi pour cette étude est le système réversible ferro/ferricyanure $Fe(CN)_6^{4-}$ /$Fe(CN)_6^{3-}$. La solution utilisée est une solution aqueuse contenant 5 mM de ferrocyanure de potassium ($K_4Fe(CN)_6$) et 0,2 M d'hydroxyde de sodium (NaOH). La forte concentration en NaOH permet de négliger le transfert par migration des ions $Fe(CN)_6^{4-}$: ils sont exclusivement apportés à l'électrode par diffusion.

Le montage utilisé est un montage à trois électrodes. L'électrode de référence est au calomel saturé (ECS), la contre électrode est en platine. L'électrode de travail est en platine, c'est une électrode tournante (Tacussel) de surface 0,785 mm². Le moteur permettant la rotation de l'électrode est un CTV 101 speed control unit (Radiometer Analytical, France). La réaction étudiée est donc l'oxydation de $Fe(CN)_6^{4-}$ en $Fe(CN)_6^{3-}$, la vitesse de balayage employée lors de la polarisation anodique est de 2 mV/s. Cette faible vitesse permet l'établissement d'un régime stationnaire et l'apparition de plateaux de diffusion nets.

3. *Résultats expérimentaux*

Les courbes de polarisation obtenues à différentes vitesses de rotation et pour une irradiation ultrasonore par le transducteur plan (500 kHz) à 25W sont présentées Figure 45.

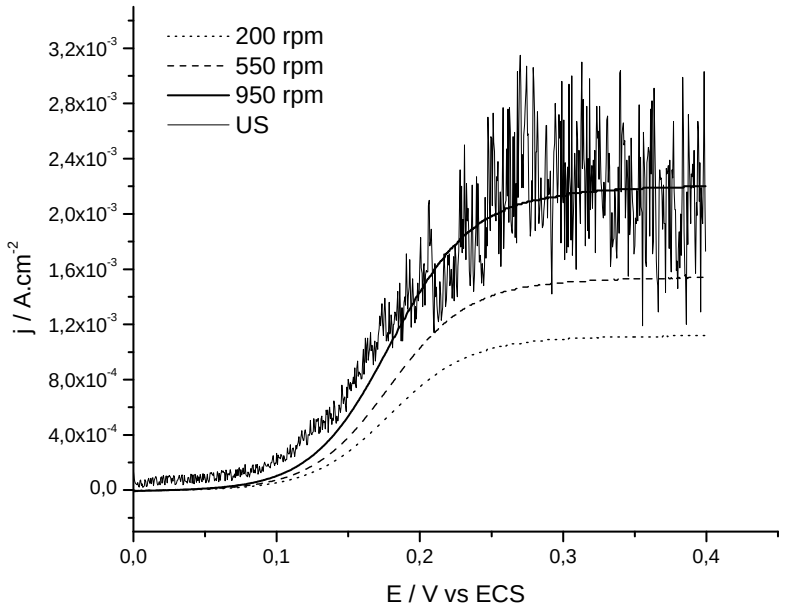


Figure 45. Polarisation anodique d'une solution aqueuse contenant 5 mM en $Fe(CN)_6^{4-}$ + 0,2M en NaOH. Vitesse de balayage : 2 mV/s.

La courbe sous ultrasons présente de grosses fluctuations. Certains auteurs [144, 145] ont divisé le courant limite obtenu en deux contributions, l'une stationnaire et l'autre transitoire. La première correspond au courant limite moyen tandis que la seconde correspond à l'amplitude de variation des oscillations.

La valeur de la densité de courant limite moyenne sous irradiation (valeur moyenne des courants fluctuants) est égale à 2,2 mA/cm² ce qui correspond à un coefficient de transfert de matière k_d de $4{,}6.10^{-5}$m/s. La vitesse de rotation correspondant à cette valeur de k_d est de 950 rotations par minutes (rpm).

On peut rapporter cette valeur, pour permettre une comparaison plus large, en vitesse équivalente. Cette vitesse équivalente est la vitesse nécessaire pour obtenir le même signal électrochimique en conditions silencieuses par un flux d'espèces dirigées vers la surface de l'électrode. Ainsi, avec un paramètre ajustable unique, on peut quantifier la contribution conjointe du flux convectif et de la cavitation asymétrique due aux ultrasons à la surface de l'électrode avec la formule suivante [146]:

$$U = j_{lim}^2.R_{elec}/((0{,}45.n.F.C)^2.D^{4/3}.\nu_{cin}^{-1/3}) \qquad \text{Équation 29}$$

Sachant que le coefficient de diffusion D des espèces $Fe(CN)_6^{4-}$ en milieu aqueux est égal à $6{,}72.10^{-10}$ m²/s et que la viscosité cinématique de la solution est de $9{,}43.10^{-7}$ m²/s [79], on trouve une valeur de vitesse équivalente à l'électrode sous l'irradiation ultrasonore de de 8,6 cm/s.

Conclusion Partie B

Il a été montré l'importance de caractériser la cellule sonoélectrochimique de manière quantitative ou qualitative. Les mesures calorimétriques permettent d'évaluer la quantité d'énergie acoustique cédée au milieu et ainsi contrôler ce paramètre primordial. La répartition de l'onde n'étant évidemment pas homogène au sein du réacteur, la visualisation de la sonochimiluminescence montre la morphologie des champs acoustiques. Il est donc possible de savoir où est concentrée l'activité ultrasonore (plus précisément l'activité cavitationaire). Les produits chimiques issus de la formation et de l'implosion des bulles de cavitation peuvent aussi être quantifiés de manière globale. Cette propriété est essentielle étant donné que les interactions physico/chimiques entre ces produits et les espèces impliquées dans les réactions étudiées (électropolymérisations) peuvent être multiples. Pour le type de réactions électrochimiques étudié, le phénomène de transfert des espèces à l'électrode est très important. Les ultrasons agitant fortement le milieu, il devient nécessaire de l'étudier en déterminant, par exemple, le coefficient de transfert de matière. Pour ce faire, les mesures électrochimiques de transfert de matière se sont révélées être un outil intéressant.

Parmi les conclusions importantes issues de ces caractérisations, deux sont particulièrement soulignées afin de permettre de travailler en bénéficiant du maximum de puissance ultrasonore:

- La puissance maximale du transducteur plan pour laquelle la puissance réfléchie n'est pas néfaste pour la durée de vie de celui-ci (< 0,5 W) est 25 W. Ce sera donc la puissance électrique choisie à laquelle seront réalisées toutes les études.
- L'activité ultrasonore étant la plus concentrée à l'interface liquide/air, c'est à cet endroit que sera placée la surface de l'électrode de travail.

PARTIE C : Effets des ultrasons sur la synthèse électrochimique et les propriétés des polymères conducteurs

Introduction Partie C

Cette partie joue un rôle central au sein de ce travail. Les effets des ultrasons haute fréquence sur la polymérisation électrochimique sont étudiés par différentes techniques et les résultats évalués du point de vue des propriétés physico-chimiques des polymères conducteurs. Elle se divise en 6 chapitres. Si le polypyrrole (PPy) constitue le polymère principal de cette étude, le poly(éthylènedioxy)thiophène (PEDOT) est quelquefois aussi utilisé étant donné qu'il exhibe des conditions de polymérisation très attractives. En effet, les positions 3 et 4 étant bloquées, les défauts d'enchaînement sont largement réduits. S'en suit une linéarité et une conjugaison optimales au sein des chaînes polymériques.

Le premier chapitre est une étude potentiodynamique permettant d'investiguer le comportement électrochimique des films. Le potentiel d'oxydation des monomères ainsi que la vitesse de dépôts lors du premier cycle sont étudiés. Les phénomènes redox des cycles suivants sont également analysés.

Le deuxième chapitre analyse la vitesse de déposition en conditions potentiostatiques. Une comparaison dans les mêmes conditions d'agitation est réalisée.

Le troisième chapitre traite d'une propriété extrêmement importante des dépôts : leur morphologie de surface. Ainsi, les effets des ultrasons sont observés depuis les premiers instants de croissance jusqu'à la formation de dépôts épais. Les techniques de visualisation utilisées sont : la Microscopie à Force Atomique (AFM) et la Microscopie Électronique à Balayage (MEB). La technique plus originale de la profilométrie optique est également utilisée.

La texture volumique des films est plus délicate à étudier. C'est le sujet du troisième chapitre au sein duquel la mobilité ionique dans les dépôts organiques est utilisée comme technique sonde pour plusieurs systèmes des plus connus (PPy/ClO_4^- ; PPy/TS^-) aux plus originaux (PPy/MoO_4^{2-}). La corrélation des résultats des analyses électrochimiques et spectroscopiques permet d'intéressantes observations.

Les deux derniers chapitres étudient les effets des ultrasons sur l'électroactivité, le taux de dopage et la conductivité électrique des films. Les interactions du polymère avec les radicaux hydroxyles (OH·) générés par les ultrasons sont particulièrement investiguées.

Chapitre I - Étude potentiodynamique

A. Votamétrie cyclique

Dans un premier temps, une étude sur l'électropolymérisation de l'EDOT et du pyrrole fut menée par voltamétrie cyclique [147, 148]. L'expérience fut réalisée avec et sans irradiation ultrasonore dans les deux cas. La Figure 46 présente les courbes obtenues pour l'EDOT et le pyrrole.

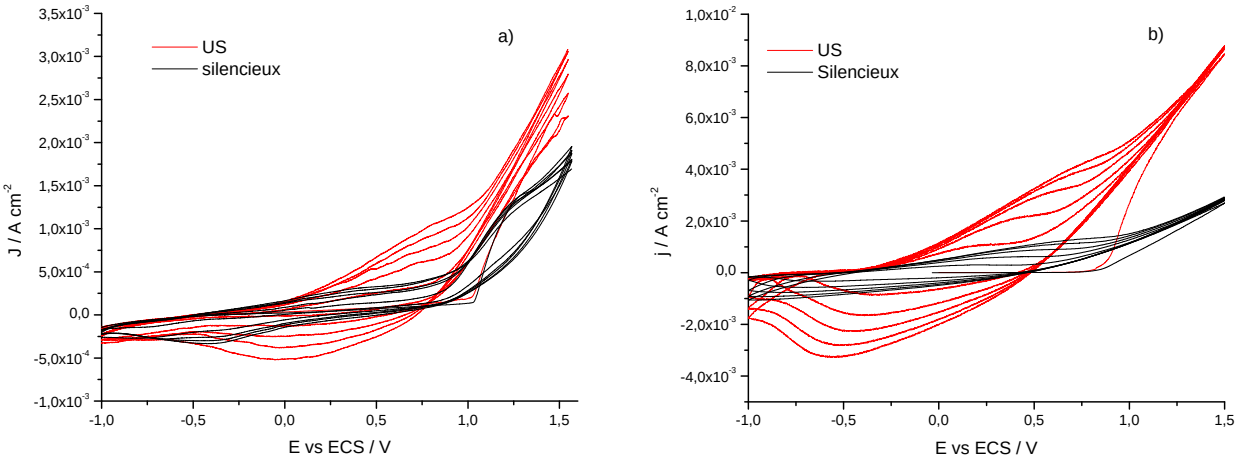


Figure 46. Voltamétrie cyclique en solution aqueuse a) (5 mM EDOT + 0.1 M $LiClO_4$) et b) (0,1 M Py + 0,1 M $LiClO_4$) sur FTO avec et sans ultrasons (US). Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Les effets des ultrasons sont similaires dans les deux cas. Lors du premier scan anodique, une forte augmentation de la densité de courant est observée à partir d'un certain potentiel: elle est due à la formation des premiers radicaux cations issus de l'oxydation des monomères et au début de la croissance du film à l'électrode. Les ultrasons n'ont pas d'influence sur le potentiel d'oxydation des monomères. Il reste de 1,00 ± 0,05 V/ECS pour l'EDOT et de 740 ± 10 mV/ECS pour le pyrrole avec et sans irradiation ultrasonore. Par contre, la cinétique de croissance du film est plus élevée sous ultrasons lors de ce premier scan, particulièrement dans le cas du pyrrole. Ce phénomène est dû à l'amélioration du transfert des espèces en solution (monomères et contre-ions) vers l'électrode grâce à la micro-agitation résultant de la propagation de l'onde mécanique et aux microjets en surface suite à l'implosion des bulles de cavitation. Cette augmentation du transfert de matière se traduit par une vitesse de polymérisation électrochimique plus grande et donc, une densité de courant plus élevée et une quantité de polymère déposée plus conséquente.

Lors des cycles suivant, les pics de réduction et d'oxydation du film deviennent visibles. Sous ultrasons, leur courant est plus élevé ce qui est en accord avec une plus grande quantité

de film déposé lors du premier cycle. Les pics redox semblent également plus marqués sous ultrasons.

B. **Taux de dopage**

Afin d'évaluer le taux de dopage suite à ces cycles redox, un film PEDOT fut élaboré en voltamétrie cyclique. 20 cycles sont réalisés entre -1 et 1,2 V/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s. La synthèse est stoppée au potentiel limite d'oxydation et des analyses XPS sont effectuées. Le principe de cette technique d'analyse est reporté en Annexe 1. L'épaisseur sondée varie de 4 à 10 nm. Cette technique donne donc des informations sur l'extrême surface du dépôt. Notons que les films présentaient une faible adhérence sur FTO, ils furent donc synthétisés sur platine. Le comportement voltampérométrique fut le même, démontrant son indépendance quant à la nature du substrat inoxydable.

Les spectres XPS des régions C1s, S2p et Cl2p sont présentées Figure 47. Les énergies de liaisons restent inchangées quelles que soient les conditions de synthèse (avec ou sans irradiation ultrasonore). Les spectres présentés sont ceux obtenus pour les films non irradiés.

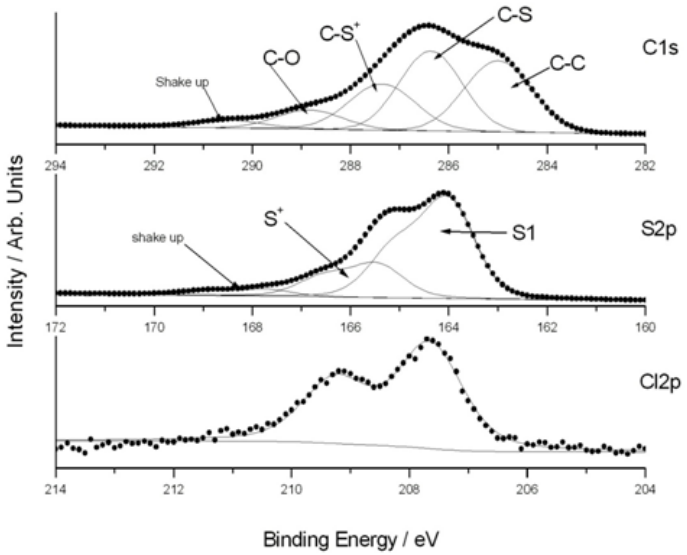


Figure 47. Signaux XPS des regions C(1s), S(2p) and Cl(2p) pour un film PEDOT synthétisé en voltamétrie cyclique sur platine.

Le signal C1s peut être décomposé en 4 composantes présentées dans le Tableau 3 [147]. Les groupements carbonyles C=O sont dus à la suroxydation du PEDOT puisque le potentiel est porté jusqu'à 1,2V/SCE lors du scan anodique. Le pic satellite est expliqué par la présence du noyau aromatique thiophènique [149].

Énergie de liaison (eV)	Composante
285,0	Carbone aliphatique (C-C ; C-H)
286,4	C-S
287,4	C-S+
288,9	C=O
290,5	Pic satellite π-π*

Tableau 3. Energies de liaisons des composantes du signal C1s pour le PEDOT élaboré par voltamétrie cyclique sur platine.

Le signal S2p est décomposé en 3 doublets ($2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$) présentés dans le Tableau 4.

Orbitale atomique	Énergie de liaison (eV)	Composante
$2p_{1/2}$	164,7	S
$2p_{3/2}$	163,8	
$2p_{1/2}$	165,9	S^+
$2p_{3/2}$	165,5	
$2p_{1/2}$	168,3	Pic satellite
$2p_{3/2}$	167,7	

Tableau 4. Energies de liaisons des composantes du signal S2p pour le PEDOT élaboré par voltamétrie cyclique sur platine.

Le signal Cl2p présente un doublet à 207,7 et 209,5 eV ($2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$) correspondant au perchlorate incorporé dans la matrice organique durant l'électrosynthèse pour assurer l'électroneutralité.

Le taux de dopage des films peut être évalué à partir de ces analyses. Pour ce faire, seule la région S2p est analysée. Le rapport des aires du signal du soufre chargé (S^+) sur le signal

S2p total permet de remonter au nombre de monomères chargés sur le nombre de monomères total et donc à une évaluation du taux de dopage. Les films élaborés sous ultrasons montrent un taux de dopage supérieur de 13% en comparaison aux conditions silencieuses. Les ultrasons semblent donc mener à une augmentation du taux de dopage, les raisons supposés de ce phénomène seront exposées plus loin dans cette partie (Chapitre 5).

Certains auteurs évaluent également le taux de dopage par un rapport contre-ions/monomères [150]. Pour cela, l'aire du signal Cl2p est rapportée à celle du signal S2p. Pour le PEDOT élaboré en conditions silencieuses, la valeur du taux de dopage est la même que la valeur précédente calculé à partir du signal S2p seul. Par contre, l'évaluation de ce taux pour les films irradiés montre une valeur 35% supérieure à la valeur précédente. Ce phénomène est probablement dû à une incorporation de sel de fond perchlorate de lithium suite à l'agitation intense engendrée par l'onde sonore. Ainsi, les ions perchlorate incorporés ne l'ont pas été seulement par respect du principe d'électroneutralité : le rapport Cl2p/S2p est plus élevé et surévalué par rapport au taux de dopage. Pour les films élaborés sous ultrasons, le taux de dopage doit donc être calculé *via* le rapport entre hétéroatomes chargés et neutre et non *via* le rapport contre-ions/monomères [147].

Chapitre II - Étude potentiostatique

Un film de PEDOT est élaboré par chronoampérométrie sur électrode de platine. Cette technique potentiostatique permet, entre autre, de connaître la quantité de courant apportée à l'électrode durant la synthèse. Un potentiel de 1V/ECS est appliqué durant 100 secondes. Les courbes obtenues sont présentées Figure 48.

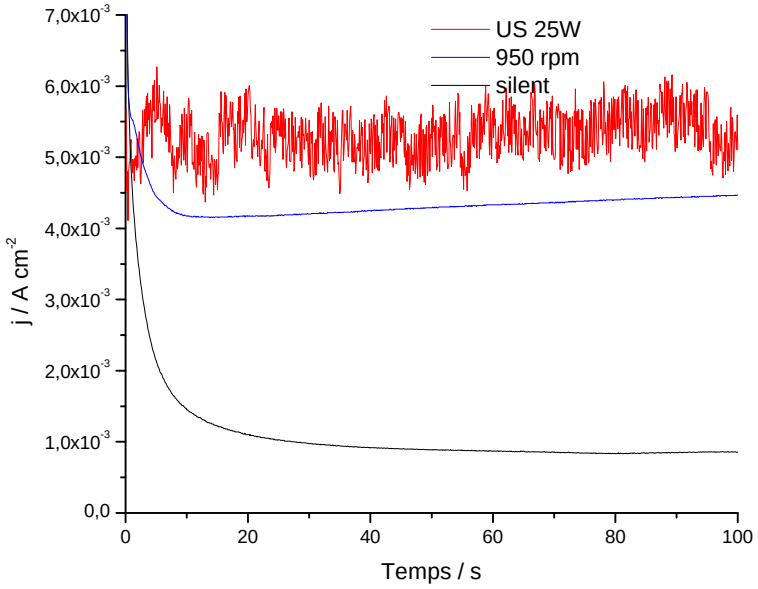


Figure 48. Courbes de chronoampérométrie effectuées en milieu aqueux (0,1 M de $LiClO_4$ + 5 mM d'EDOT) à 1V/ECS pendant 100 secondes sous différentes conditions : en conditions silencieuses, sous ultrasons (US) et sur électrode tournante (950 rpm).

En conditions silencieuses, la densité de courant diminue au cours du temps suite à la croissance du film sur l'électrode. Sous ultrasons, cette diminution n'est pas observée et la densité de courant reste constante et largement supérieure ; l'électropolymérisation est facilitée. La propagation mécanique des ondes ultrasonores crée un courant de convection globale dans le liquide dû aux pertes d'énergie qui a pour conséquence d'augmenter le transfert de matière des espèces électroactives, notamment des monomères, à l'électrode. De plus, les microjets générés par l'implosion asymétrique des bulles de cavitation au voisinage de l'électrode augmentent également ce transfert de matière. Il en résulte une densité de courant supérieure à celle mesurée dans les conditions silencieuses [147].

Un dépôt a aussi été réalisé dans les mêmes conditions d'agitation sur électrode tournante à 950 rpm (même coefficient de transfert de matière k_d), comme cela fut calibré lors des mesures de transfert de matière (Partie B Chapitre 2). La comparaison des courbes sous ultrasons et sous rotation 950 rpm montre que même sous conditions d'agitation globales similaires, la densité de courant est supérieure d'environ 20% sous irradiation sonore. Les ultrasons n'ont donc pas seulement un effet mécanique provoquant une agitation à l'interface mais d'autres phénomènes améliorant l'électropolymérisation doivent être envisagés, comme l'augmentation des sites de nucléation par exemple. Cela sera traité dans le chapitre suivant. Les mêmes résultats ont été obtenus avec le PPy.

Chapitre III - Croissance et morphologie des films polymères

La morphologie surfacique de films PPy élaborés avec et sans irradiation ultrasonore fut étudiée pour des films d'épaisseurs croissantes, de 5 nm à 10 µm. L'évaluation de ces épaisseurs fut réalisée grâce à la loi de Faraday en considérant 2,25 électrons échangés par monomère [151, 152], une densité de 1,5 g/cm^3 [153, 154], une croissance homogène sur toute la surface et un rendement de polymérisation de 100 %. Dans ces conditions, pour une épaisseur de 0,1 µm une charge de 50 mC/cm² est nécessaire.

La microscopie à force atomique (AFM) fut employée pour les faibles épaisseurs (< 50 nm) tandis que la microscopie électronique à balayage (MEB) le fut pour les plus gros dépôts.

La Figure 49 montre les images AFM pour des films PPy/ClO_4^- élaborés avec et sans ultrasons à une épaisseur estimée de 5 nm (= 2,5 mC/cm²). Les centres de croissance du film sont visibles à la surface. Sous ultrasons, ces centres semblent plus fins, plus nombreux et mieux répartis. Ceci est dû à l'implosion asymétrique des bulles de cavitation à la surface générant les violents microjets menant à un plus grand nombre de points de nucléation dès les premiers instants de dépôt. De plus, l'onde ultrasonore permet certainement de diminuer la taille des agrégats de pyrrole en solution ce qui aurait aussi pour effet d'augmenter les centres de croissances du film polymère. Les ultrasons ont, en effet, été employés pour homogénéiser et améliorer la solubilité de différents composés organiques notamment pour la polymérisation électrochimique [122-124]. Nous avons tenté d'évaluer la taille des agrégats de pyrrole en solution aqueuse, par une technique de comptage optique, afin d'observer expérimentalement cet effet présumé de diminution de taille sous ultrasons. Les résultats ne furent pas concluant, probablement dû une taille des édifices en solution en dessous du seuil de mesure de notre appareil.

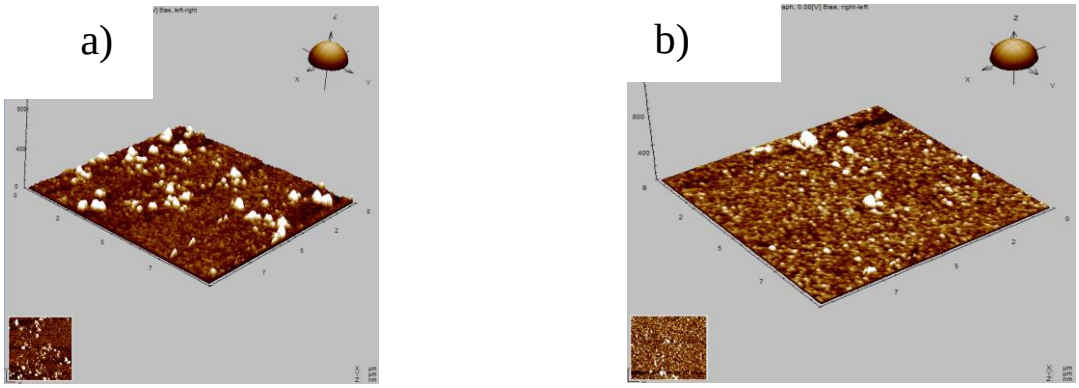


Figure 49. Images AFM d'un film PPy/ClO_4^- sur FTO élaboré à 1V/ECS a) sans ultrasons et b) sous ultrasons. Quantité de charge lors du dépôt: 2,5 mC/cm².

Ce plus grand nombre de points de croissance du film lors de l'irradiation ultrasonore mène à une morphologie fine, plus compacte et plus homogène pour les dépôts plus épais, comme le prouvent les images obtenues pour des dépôts PPy/ClO_4^- et PPy/p-toluènesulfonate (TS^-) de 50 nm (Figure 50). Pour ces derniers, la différence est encore plus marquée.

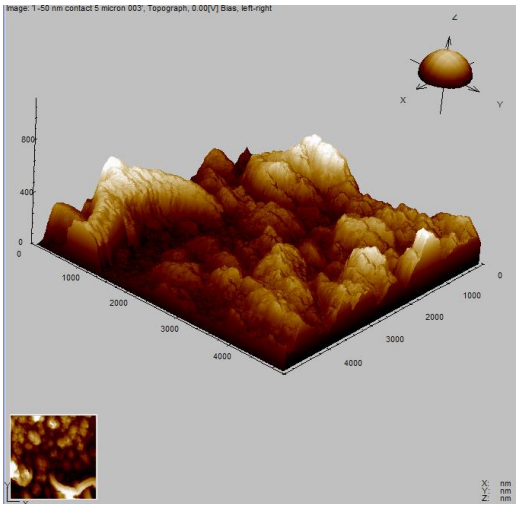
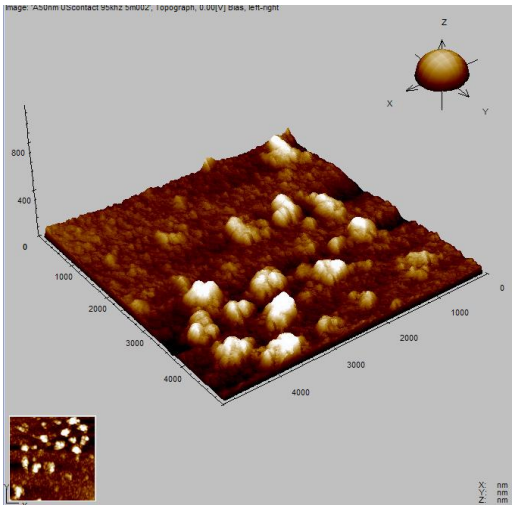
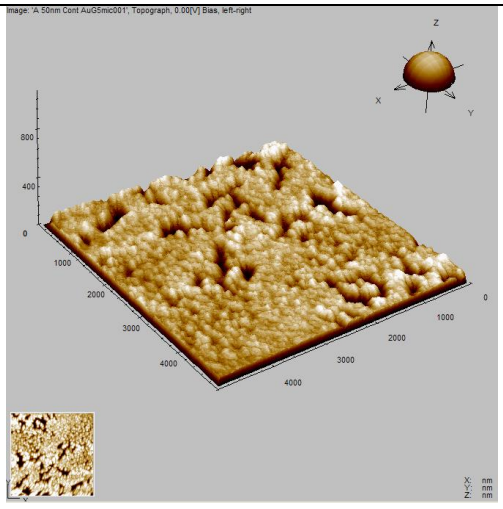
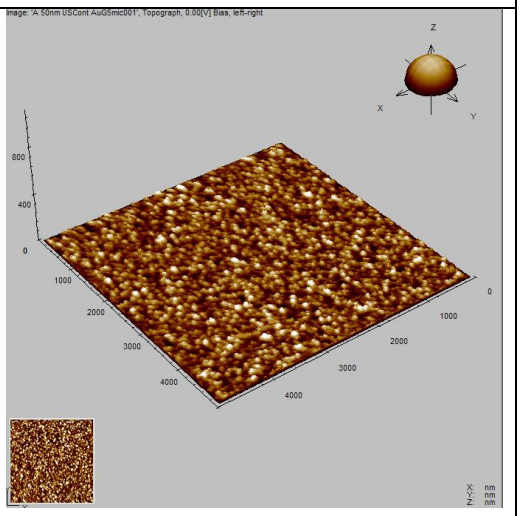
Film	Sans ultrasons	Avec ultrasons
PPy/ClO_4^-		
PPy/TS^-		

Figure 50. Images AFM de films PPy/ClO_4^- et PPy/TS^- sur FTO élaborés à 1V/ECS sans et sous ultrasons. Quantité de charge lors du dépôt: 25 mC/cm².

Cet affinement de la structure surfacique est également visible pour les films PPy de 1 µm et plus. Les Figure 51 et Figure 52 présentent les images MEB de dépôts épais PPy/ClO_4^-

et PPy/TS^-. Sous ultrasons, les films sont plus fins et plus homogènes en surface. Ils semblent aussi plus compacts, notamment dans le cas du PPy/TS^-.

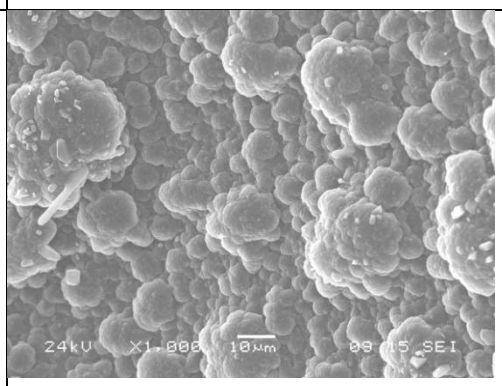
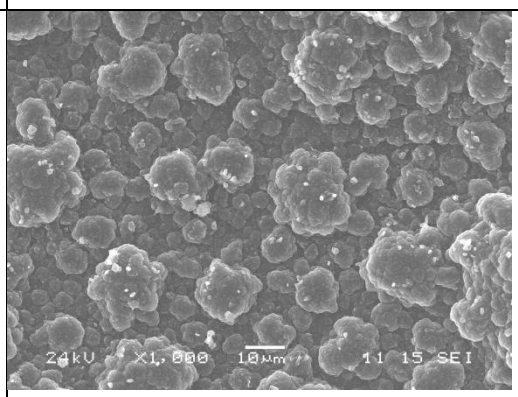
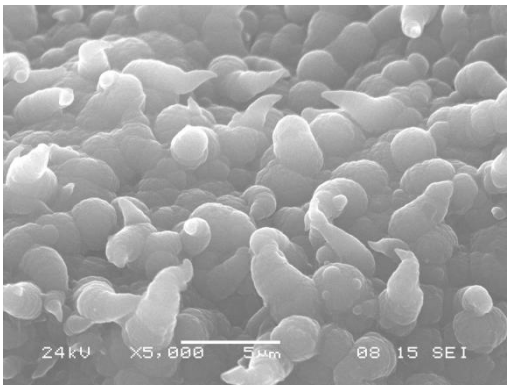
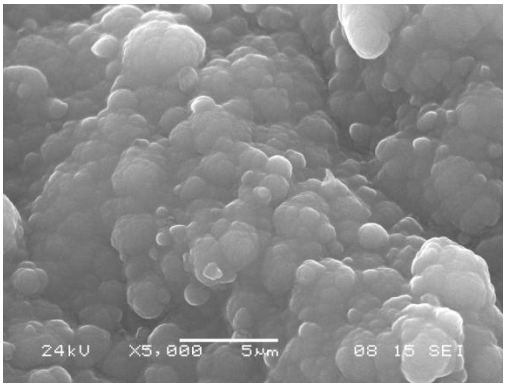
épaisseur	**Sans ultrasons**	**Avec ultrasons**
1 µm (500 mC/cm²)		
10 µm (5C/cm²)		

Figure 51. Images MEB de films PPy/ClO_4^- sur FTO élaborés à 1V/ECS sans et sous ultrasons.

Pour les films PPy/ClO_4^- 1 µm, la morphologie est typiquement nodulaire comme cela est connu pour ce genre de dépôts. En conditions silencieuses, la taille des nodules est très variable : de quelques micromètres de diamètre pour les plus petits à plusieurs dizaines pour les gros amas. Sous ultrasons, la taille des globules est plus faible pour une répartition plus homogène : leur diamètre reste compris entre 5 et 15 µm, globalement. Les dépôts de 10 µm silencieux présentent une morphologie colonnaire. Cette morphologie n'est pas présente pour les films irradiés qui présentent une texture plus compacte et nodulaire.

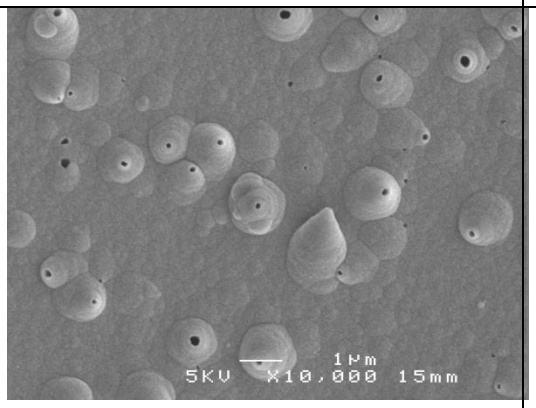
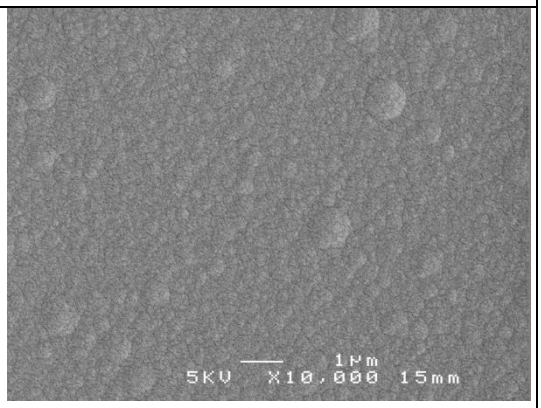
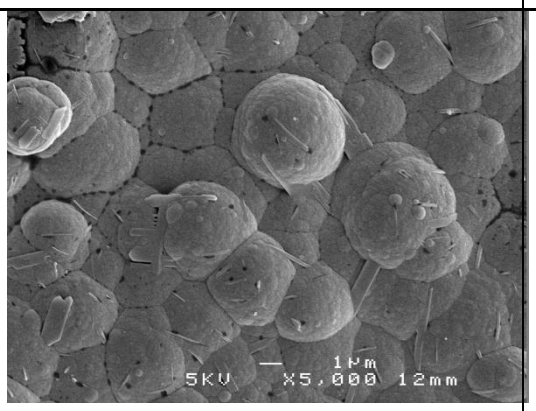
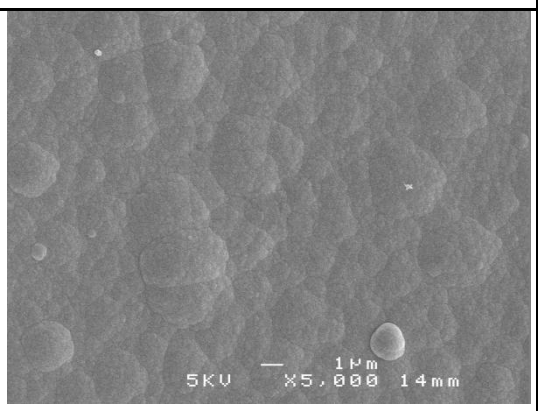
épaisseur	Sans ultrasons	Avec ultrasons
1 µm (500 mC/cm²)		
5 µm (5 C/cm²)		

Figure 52. Images MEB de films PPy/TS⁻ sur FTO élaborés à 1V/ECS sans et sous ultrasons.

Les films non irradiés PPy/TS⁻ 1 µm présentent en surface une croissance colonnaire. Ce type de morphologie fut également observée par d'autres auteurs pour ces mêmes revêtements (PPy/TS⁻) [155]. Pour les dépôts de 5 µm, nous retrouvons une morphologie nodulaire. Dans tous les cas, les films sous ultrasons présentent une topographie nettement plus fine et plus compacte, conséquence de centres de croissance plus nombreux, plus fins et mieux répartis dès les premiers instants de dépôt.

Un tel affinement et une telle homogénéisation de la topographie sont potentiellement intéressants pour des applications utilisant ces films polymères en tant que couche sensible (capteurs…), protectrice (protection contre la corrosion) ou bien encore en tant que surface de culture cellulaire. En effet, ces applications sont extrêmement dépendantes des propriétés de

surface de la couche organique. Les ultrasons s'imposent donc comme une technique intéressante permettant un certain contrôle de la morphologie.

Chapitre IV - Mobilité des ions dans les films polymères

Après avoir étudié les effets des ultrasons sur l'état morphologique des films en surface, une étude sur la texture volumique du film est menée. Pour ce faire, la mobilité ionique au sein du film est investiguée par des techniques électrochimiques, principalement.

Il est bien connu que la réduction et l'oxydation des films polymères conducteurs s'accompagnent obligatoirement de l'insertion ou de l'expulsion d'espèces ioniques ainsi que de leur diffusion au sein de la matrice organique, afin d'assurer la neutralité électrique du film. Ces phénomènes redox peuvent être limités par deux phénomènes distincts mais indispensables l'un pour l'autre. Le premier est une limitation du transfert électronique entre l'électrode et le film polymère : c'est une limitation cinétique. Elle est souvent due à une faible conductivité de la couche organique ou à des ions dopants très mobiles diffusant facilement au sein du polymère. Le deuxième type de limitation est la limitation diffusionelle des ions dans le film. Pour le PPy qui présente une bonne conductivité électrique, nous avons principalement affaire à ce type de limitation notamment pour les films compacts rendant difficile la mobilité ionique.

Un moyen intéressant pour étudier la mobilité des ions au sein du film polymère est d'étudier la dépendance de l'intensité des pics redox avec la vitesse de balayage [156-158]. Si l'intensité du pic est directement proportionnelle à la vitesse de balayage *v*, le transfert de charge limite la réaction et le mode est dit cinétique. Les phénomènes de diffusion des ions dans le film n'interviennent pas dans l'étape limitante. Ce comportement est analogue à celui des couches ultra-minces, pour lesquelles la diffusion des espèces n'est pas prise en compte et les intensités de pics (i_p) suivent la relation suivante [59]:

$$i_p = \frac{n^2F^2VC}{4RT}v \qquad \text{Équation 30}$$

De même, dans le cas d'électrodes modifiées par des espèces électroactives en surface, les phénomènes électrochimiques obéissent à des lois cinétiques. Deux exemples sont donnés [59]:

- le cas d'une réaction réversible où l'entité redox conjuguée de l'espèce adsorbée est électroactive. L'intensité des pics redox obéit à la relation :

$$i_p = \frac{n^2F^2A\Gamma}{4RT}\nu \qquad \text{Équation 31}$$

- le cas d'une réaction irréversible à 1 électron où seule l'espèce adsorbée est électroactive. L'intensité de pic suit alors la relation :

$$i_p = \frac{\alpha F^2A\Gamma}{2{,}718RT}\nu \qquad \text{Équation 32}$$

Même si la dépendance de i_p avec ν est toujours linéaire dans le cas d'une limitation cinétique pour les polymères conducteurs, le cas est beaucoup plus compliqué car d'autres paramètres interviennent. Citons l'inhomogénéité du dépôt, les différents modes de transport de charges au sein du film, les changements structuraux et de résistivité s'opérant durant les phases redox… Un modèle complet valable pour toutes les situations est difficile à établir, d'autant plus qu'il existe une grande dépendance entre les intensités de pics redox et les conditions expérimentales (polymère utilisé, solution électrolytique, distance entre électrodes…). Seules des relations empiriques valables dans certaines conditions bien particulières peuvent être définies.

Lorsque la réaction redox du polymère est au contraire limitée par la diffusion semi-infinie des ions (cas le plus fréquent), l'intensité de pic est proportionnelle à la racine carré de la vitesse de balayage. On dit que le mode est diffusionel.

- Dans le cas d'un système rapide réversible à 25°C, on a [59]:

$$i_p = (2{,}69.10^5)n^{3/2}ADC\,\nu^{1/2} \qquad \text{Équation 33}$$

- Pour un système irréversible à 1 électron [59]:

$$i_p = (2{,}99.10^5)\alpha^{1/2}ACD^{1/2}\,\nu^{1/2} \qquad \text{Équation 34}$$

Là encore, il est difficile d'établir une relation, autre qu'empirique et avec un domaine de validité très limité, pour nos polymères conducteurs. Les raisons de ce fait sont les mêmes que celles avancées précédemment. Mais la présente proposition permet avantageusement de regrouper nos résultats et d'obtenir une relation prédictive utile.

A. **PPy/ClO_4^-**

Pour effectuer cette étude, un film PPy de 10 µm est élaboré à 1V/ECS dans une solution aqueuse (0,1M Py + 0,1M $LiClO_4$) avec ou sans irradiation ultrasonore. La grande épaisseur

choisie permet de faciliter l'étude en forçant les ions à diffuser au sein d'une matrice polymère profonde. Le film est ensuite immergé dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$ ne contenant aucun monomère, afin d'étudier les comportements redox. La courbe de voltamétrie cyclique du film PPy/ClO_4^- est présentée Figure 53. Les pics d'oxydation et de réduction du film présents à 350 (Ep_a) et -240 mV/ECS (Ep_c), respectivement, montrent l'électroactivité du dépôt. La différence de potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique ΔEp est de 590 mV. Le fait que cette différence de potentiel ne soit pas nulle, comme la théorie le laisserait présager pour des couches modifiantes au comportement redox rapide et réversible, est encore une fois dû aux problèmes d'inhomogénéité du film et aux variations de leurs propriétés mécaniques opérant des transferts énergétiques au cours des différents balayages redox.

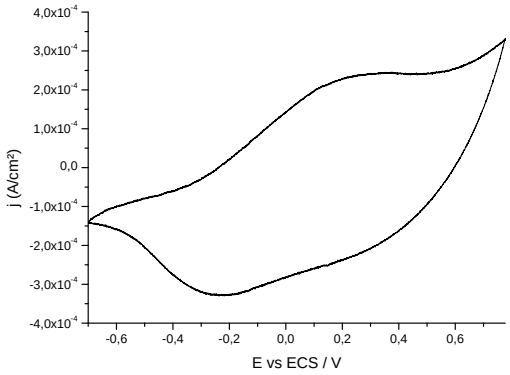


Figure 53. Cyclovoltamogramme d'un film PPy/ClO_4^- de 10 µm réalisé dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$. Vitesse de balayage : 5 mV/s.

Afin de réaliser l'étude sur les intensités de pics, le film est dédopé électrochimiquement dans cette même solution. Seul le premier scan en réduction est pris en compte car après celui-ci, la structure primaire du film est altérée de manière irréversible suite à la première vague de diffusion des ions dans la matrice polymère [159, 160]. Le pic de réduction du premier scan cathodique est donc différent de ceux des cycles suivants. De plus, il a été montré par des études microgravimétriques [161, 162] et des mesures de déflexion de faisceau optique [163] que les pics cathodiques sont plus appropriés pour l'étude des phénomènes de diffusion des contre-ions que les pics anodiques. En effet, pour ces derniers une participation mutuelle des contre-ions et des co-ions dans les phénomènes de compensation de charge est souvent remarquée, particulièrement pour les hauts potentiels anodiques et même en présence de contre-ions très mobiles dans le film.

Les Figure 54 présente les courbes de polarisation obtenues à différentes vitesses de balayage pour les films PPy/ClO_4^- élaborés sans et sous irradiation ultrasonore.

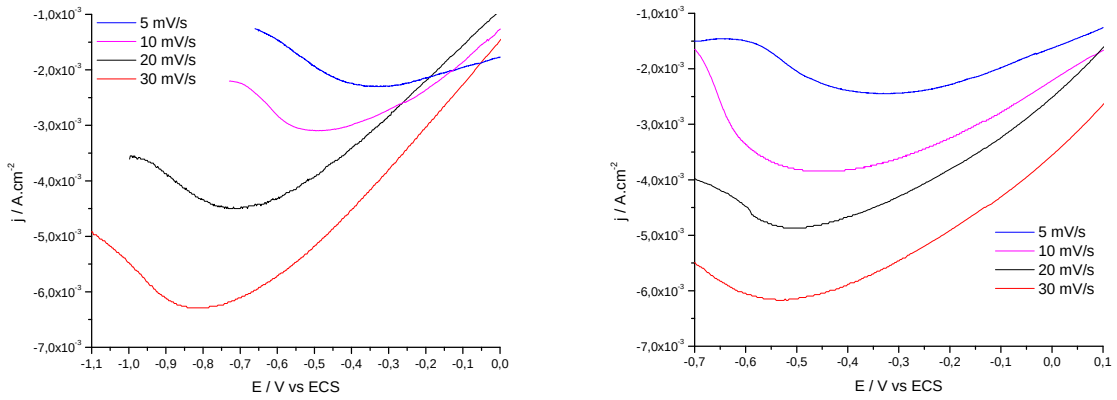


Figure 54. Courbes de polarisation cathodique de revêtements PPy/ClO_4^- d'épaisseur 10 µm élaborés a) sans ultrasons et b) sous ultrasons à 1V/ECS. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$.

Notons que le potentiel du pic de réduction se déplace vers les valeurs cathodiques avec la vitesse de balayage.

Les Figure 55 et Figure 56 montrent la dépendance des intensités de pic de réduction en fonction de la vitesse de balayage *v* et sa racine carré $\sqrt{v}$.

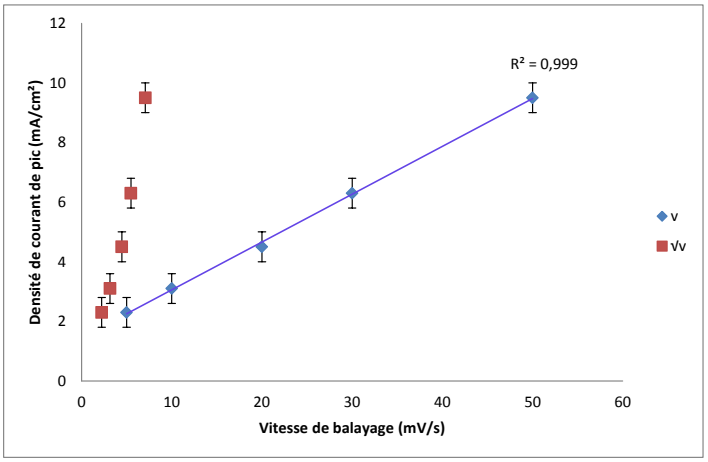


Figure 55. Effet de la vitesse de balayage *v* sur la densité de courant de pic de réduction de revêtements PPy/ClO_4^- d'épaisseur 10 µm élaborés à 1V/ECS en conditions silencieuses. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$.

Pour le PPy en conditions silencieuses, j_p varie linéairement avec v (R^2 = 0,999) tandis que la variation avec $\sqrt{v}$ n'est pas linéaire (R^2 = 0,96). Il semblerait donc que le phénomène de réduction soit limité par le transfert de charge et non par la diffusion des ions au sein du film. Ce n'est pas souvent le cas pour les films PPy. Une explication rationnelle se trouve dans le fait que les ions ClO_4^- sont de taille relativement faible et que le film a une structure poreuse, comme observé sur les images MEB : la mobilité des ions au sein de la matrice polymère est largement facilitée. D'autres auteurs sont arrivés aux mêmes conclusions pour ce type de films PPy/ClO_4^- [156].

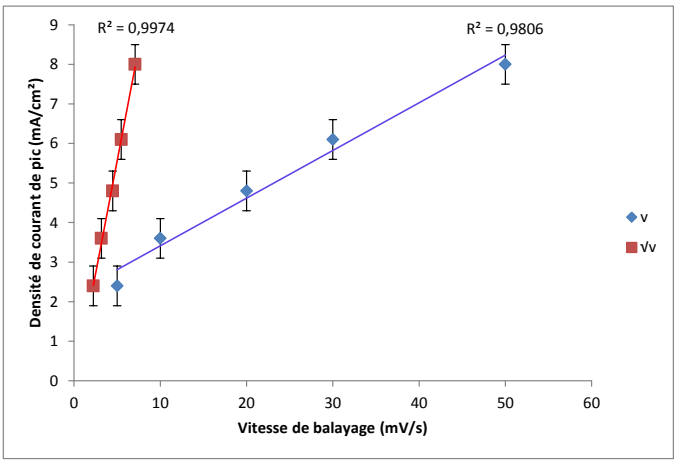


Figure 56. Effet de la vitesse de balayage *v* sur la densité de courant de pic de réduction de revêtements PPy/ClO_4^- d'épaisseur 10 µm élaborés à 1V/ECS sous ultrasons. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$.

Pour les films PPy élaborés sous ultrasons, la dépendance de j_p à $\sqrt{v}$ devient tout à fait linéaire (R^2 = 0,9974). La diffusion et l'expulsion des ions perchlorate devient donc plus difficile pour les films irradiés. Étant donné que la composition chimique des films n'est pas modifiée par l'irradiation ultrasonore, comme le montrent différentes analyses spectroscopiques [147, 148, 164], une texture volumique plus compacte pour les films irradiés serait à même d'expliquer une telle réduction de la mobilité des ions. Une augmentation de la compacité des films PPy électrosynthétisés sous ultrasons avait déjà été constatée à basse fréquence [118].

B. **PPy/TS-**

Les mêmes expériences furent réalisées en utilisant le para-toluènesulfonate de sodium (NaTS) comme électrolyte support. Un film PPy de 10 µm est élaboré à 1V/ECS dans une

solution aqueuse (0,1M Py + 0,1M NaTS) avec ou sans irradiation ultrasonore. Le comportement électrochimique du film est ensuite étudié dans une solution aqueuse 0,1M NaTS. L'électroactivité du PPy/TS^- est illustrée par une courbe de voltamétrie cyclique (Figure 57). Ep_a est égal à -80 mV/ECS et Ep_c à -640 mV/ECS. La différence des potentiels de pic ΔEp est pratiquement la même que pour le PPy/ClO_4^-, puisqu'elle est égale à 560 mV.

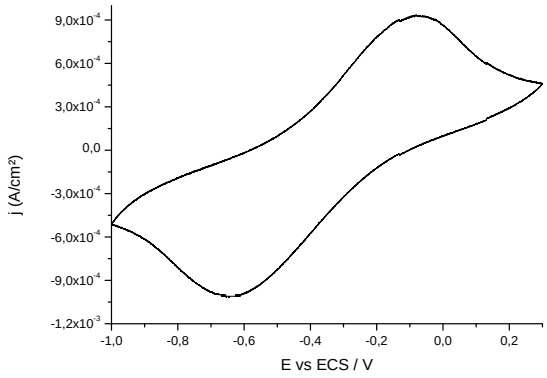
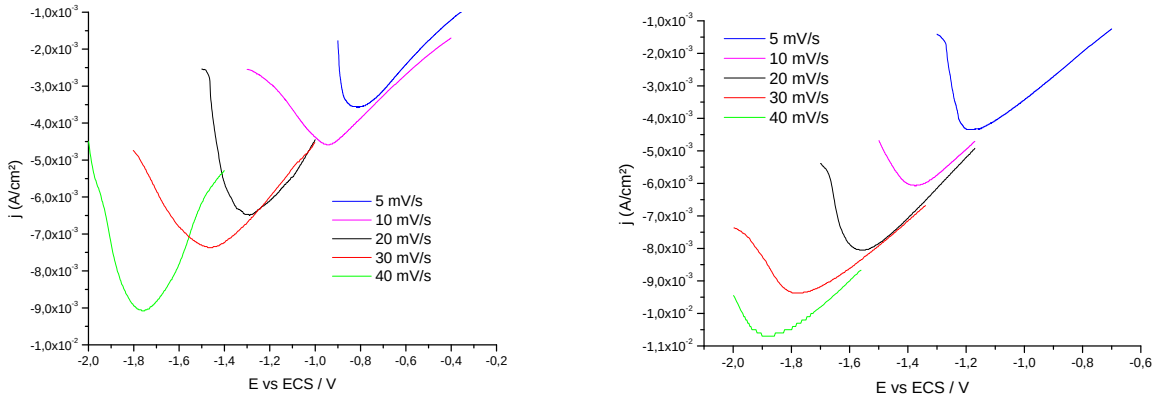


Figure 57. Cyclovoltamogramme d'un film PPy/TS^- de 10 µm réalisé dans une solution aqueuse 0,1M NaTS. Vitesse de balayage : 5 mV/s.

Les courbes de polarisation cathodique des films élaborés sans et sous irradiation ultrasonore sont présentées Figure 58. Comme précédemment, seul le premier scan de réduction est étudié. Pour faciliter la lecture, seul le pic de la courbe est représenté. Là encore, le potentiel du pic de réduction se déplace vers les valeurs cathodiques avec la vitesse de balayage.



a) b)

Figure 58. Courbes de polarisation cathodique de revêtements PPy/TS^- d'épaisseur 10 µm élaborés à 1V/ECS a) sans ultrasons et b) sous ultrasons. Expérience réalisée dans une solution aqueuse 0,1M NaTS.

En confirmation avec de précédents travaux [165], les analyses de spectroscopie à décharge luminescente (SDL) montrent que ce pic de réduction s'accompagne principalement de l'insertion des co-ions Na^+, préférentiellement à l'expulsion des contre-ions TS^-. Ce phénomène est dû à une structure compacte des films PPy/TS- et à une forte interaction des ions TS^- avec le PPy, notamment *via* des interactions π entre les noyaux aromatiques du TS^- et du pyrrole. Ces interactions rendent plus difficile le départ des ions TS^-.

Les Figure 59 et Figure 60 reportent la dépendance des densités de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage *v* et sa racine carré $\sqrt{v}$.

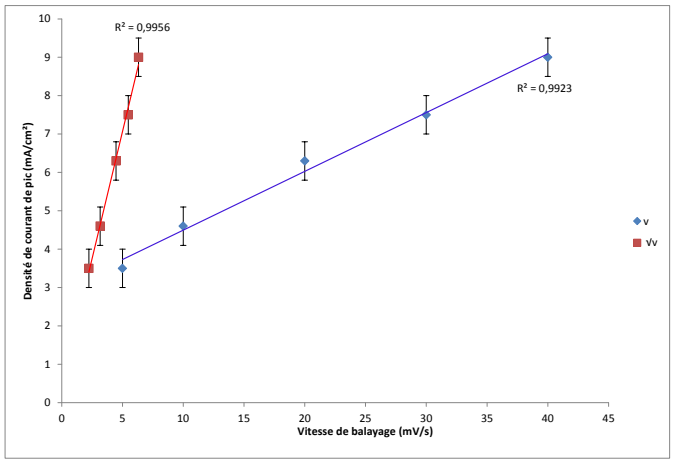


Figure 59. Effet de la vitesse de balayage *v* sur la densité de courant de pic de réduction de revêtements PPy/TS^- d'épaisseur 10 µm élaborés à 1V/ECS. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$.

Dans le cas du PPy/TS^- élaboré en conditions silencieuses, le phénomène de réduction n'est pas limité uniquement par la diffusion semi-infinie des ions, mais une limitation cinétique semble aussi présente. En effet, j_p est linéaire à la fois à *v* et à $\sqrt{v}$. Ce comportement intermédiaire pour les films PPy/TS^- fut déjà mis en évidence par d'autres chercheurs [156].

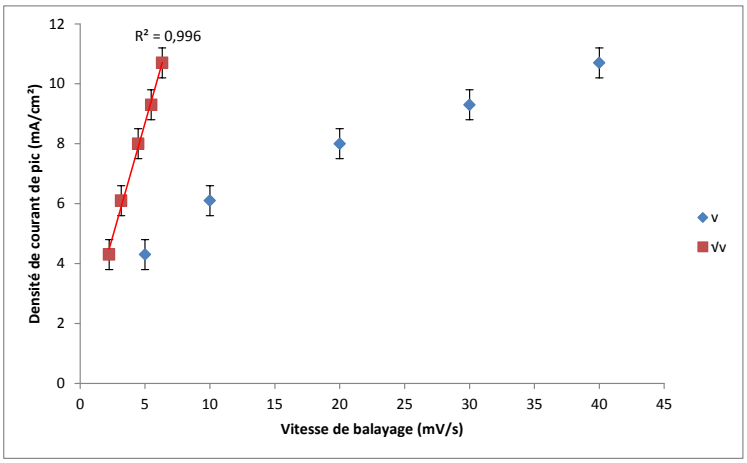


Figure 60. Effet de la vitesse de balayage *v* sur la densité de courant de pic de réduction de revêtements PPy/TS⁻ d'épaisseur 10 µm élaborés à 1V/ECS sous ultrasons. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$.

Pour les films irradiés, le comportement électrochimique change. La linéarité de j_p avec $\sqrt{v}$ est conservée ($R^2 = 0,996$) alors que celle en rapport à *v* disparaît ($R^2 = 0,96$). La diffusion des ions apparaît donc plus difficile au sein de ces films élaborés sous ultrasons, probablement dû à une compacité plus grande réduisant leur mobilité. Cette augmentation de la compacité des dépôts organiques a l'air très importante, puisqu'elle agit même au niveau des mouvements d'ions aussi petits que les ions Na^+. Notons tout de même que ces ions sont solvatés, du moins partiellement.

Ainsi, les résultats tirés des analyses des films PPy/ClO_4^- et PPy/TS^- mènent aux mêmes conclusions : les films irradiés présentent une texture volumique beaucoup plus compacte que les films synthétisés en conditions silencieuses.

C. PPy/MoO_4^{2-}

Après avoir étudié des systèmes classiques comme le PPy/ClO_4^- et le PPy/TS^-, connus depuis plusieurs années, nous nous sommes dirigés vers l'incorporation au sein de films PPy d'ions moins conventionnels : les ions molybdate MoO_4^{2-}. Ces ions sont connus pour leur utilisation en tant qu'inhibiteur de corrosion de divers métaux oxydables, notamment le zinc. Ils ont été incorporés au sein de films PPy afin d'améliorer leur propriétés de protection contre la corrosion [166]. Nous avons trouvé intéressante l'étude électrochimique d'un tel système PPy/MoO_4^{2-}. Des films PPy ont été synthétisés dans une solution (0,2M Py + 5 mM Na_2MoO_4) avec et sans irradiation sonore. Ces concentrations furent choisies pour se

rapprocher des concentrations optimisées pour les applications anti-corrosion [166]. Les films électrosynthétisés ont une épaisseur de 2 µm. La conductivité de la solution de dépôt étant faible, il était difficile d'obtenir des films d'une épaisseur plus élevée.

Les films sont ensuite immergés dans une solution aqueuse 5 mM Na_2MoO_4 pour un dédopage électrochimique. Les courbes de réduction obtenues pour la réduction des films silencieux et irradiés sont présentées Figure 61 pour une vitesse de balayage de 5 mV/s.

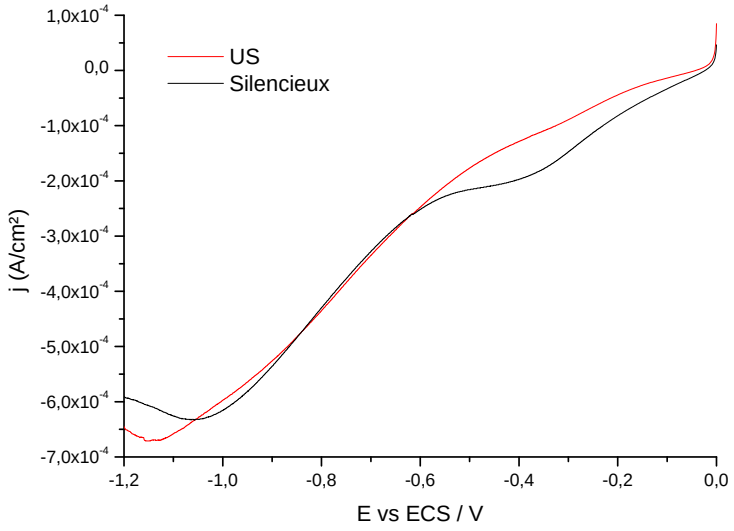


Figure 61. Dédopage électrochimique d'un film PPy/MoO_4^{2-} de 2 µm électrosynthétisé sans et sous irradiation ultrasonore. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 5 mM Na_2MoO_4. Vitesse de balayage : 5 mV/s.

Le film élaboré en conditions silencieuses présente deux pics de réduction à -350 et -1,05 mV/ECS, montrant la présence de deux processus de réduction différents. Seul le deuxième pic est présent lors de la réduction des films irradiés, à un potentiel de -1,14 mV/ECS.

Des analyses de Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL) ont été réalisées afin d'observer la présence et la répartition des ions au sein du film. Le principe de cette technique d'analyse est rappelé Annexe 1. La Figure 62 montre le profil de l'élément Mo au sein des films PPy silencieux et irradiés. L'élément Si est également représenté afin de situer l'interface polymère/FTO.

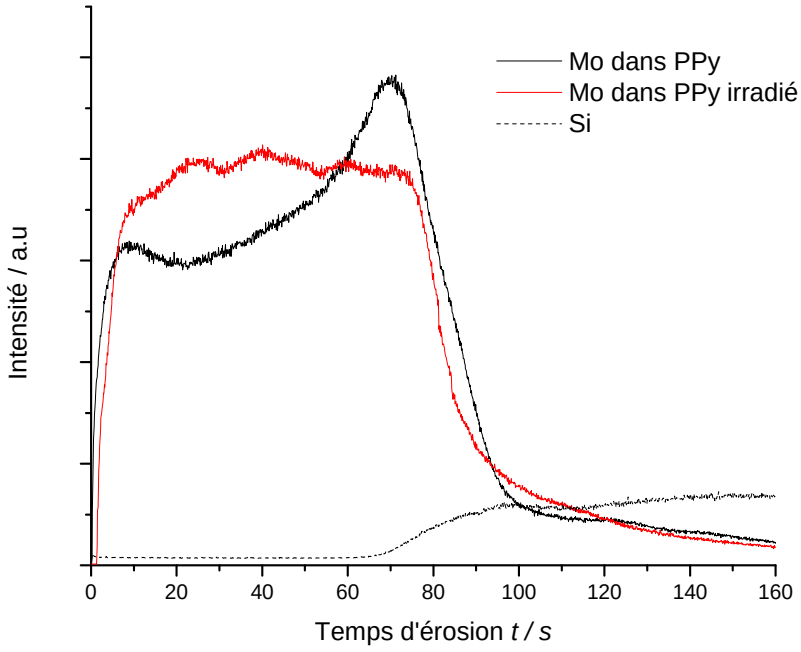


Figure 62. Profil SDL de Mo dans un film PPy/MoO_4^{2-} élaboré sans et sous irradiation ultrasonore. L'élément Si est représenté afin de situer l'interface polymère/FTO.

La courbe présente l'intensité du signal des éléments Mo et Si en fonction du temps d'érosion du film. Le substrat commence à être attaqué à environ 70 secondes dans tous les cas. La répartition des ions MoO_4^{2-} au sein du film est différente pour les deux films.

Pour le PPy non irradié, la concentration en ions est plus élevée aux interfaces film/air et film/électrode. La structure des films PPy est connue pour être particulièrement compacte dans les premières dizaines de nanomètres d'épaisseur, entraînant une hétérogénéité qui pourrait expliquer un emprisonnement des ions MoO_4^{2-} ne pouvant plus se mouvoir librement au sein de la matrice. La quantité plus élevée d'anions dans cette couche, quant à elle, pourrait provenir de la relative grande concentration en ions MoO_4^{2-} au voisinage de l'électrode durant les premières secondes de croissance du film du fait de la polarisation, permettant une incorporation importante d'ions. S'en suit la déplétion classique à l'interface électrode modifiée/solution, alimentée par la diffusion des espèces vers l'électrode, et de ce fait une incorporation moins abondante dans le film. Le pic de concentration à l'interface film/air est plus difficile à expliquer. Il fut d'abord émis l'hypothèse que l'oxygène dissous en solution pouvait oxyder le film en surface, s'en suivrait une incorporation des contre-ions. Elle fut néanmoins démentie par les mêmes expériences réalisées sous flux d'argon et à l'issue

desquelles le même profil de concentration fut observé. Nous retenons l'hypothèse d'interactions particulières entre les ions et l'environnement ambiant menant à une diffusion préférentielle vers l'interface, mais qui reste tout de même faible.

Pour le PPy irradié, les ions MoO_4^{2-} sont répartis de manière beaucoup plus homogène au sein du film et les pics de concentration aux deux interfaces ne sont plus visibles. Ce phénomène peut être expliqué par une structure plus compacte des films, dans toute leur épaisseur, emprisonnant les contre-ions au fur et à mesure de la synthèse et les empêchant de diffuser librement dans la matrice organique par la suite. L'agitation forcée alimenterait l'électrode en anions dopants, supprimant l'effet de déplétion et menant à leur incorporation constante au sein du film.

Des analyses SDL furent également réalisées dès l'atteinte de -600 mV/ECS lors de la polarisation cathodique à une vitesse de balayage de 5 mV/s, pour les deux dépôts. Cette valeur de la polarisation fut choisie afin de se situer juste après le premier pic de réduction pour le PPy silencieux. Les Figure 63 et Figure 64 montrent les profils des éléments Mo et Si. Les profils des films avant réduction sont également présentés pour comparaison.

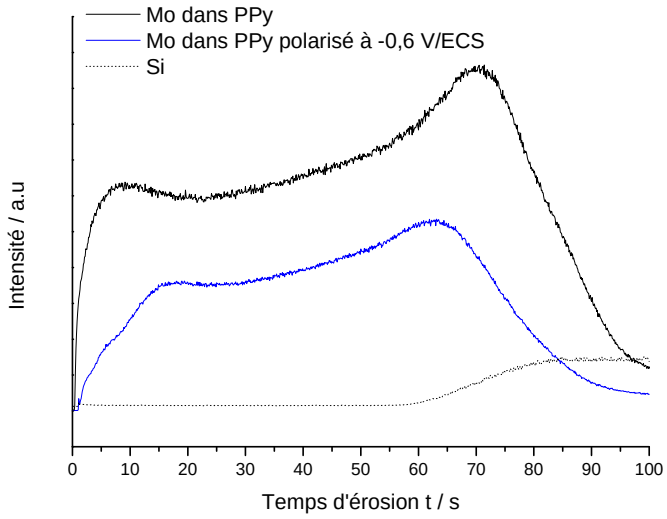


Figure 63. Profil SDL de Mo dans un film PPy/MoO_4^{2-} polarisé à -600 mV/ECS pour une vitesse de balayage de 5 mV/s. Le profil avant réduction est montré pour comparaison. L'élément Si est représenté afin de situer l'interface polymère/FTO.

La réduction de l'intensité du signal Mo suite à la polarisation montre que le premier pic de réduction s'accompagne de l'expulsion des ions MoO_4^{2-} du film. De plus, le profil de concentration étant similaire à celui avant réduction, il semblerait que le déplacement des ions au sein du film soit uniforme.

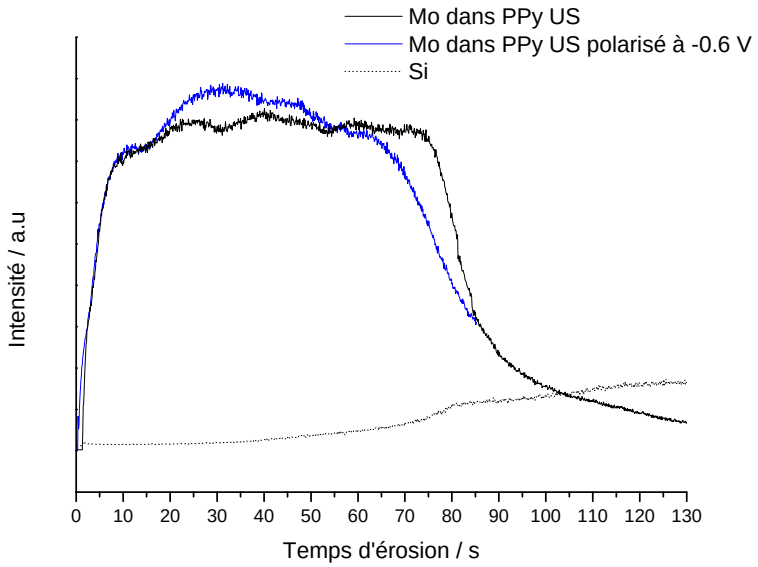


Figure 64. Profil SDL de Mo dans un film PPy/MoO_4^{2-} élaboré sous ultrasons (US) et polarisé à -600 mV/ECS pour une vitesse de balayage de 5 mV/s. Le profil avant réduction est montré pour comparaison. L'élément Si est représenté afin de situer l'interface polymère/FTO.

Pour le PPy irradié, la quantité de Mo semble être la même avant et après la polarisation cathodique : les ions PPy/MoO_4^{2-} ne quittent pas le film à cause de la structure bien plus compacte du film. Ceci est en accord avec l'absence de pic de réduction dans le domaine de potentiel considéré (E > -600 mV/ECS).

Nous nous sommes également intéressés au processus d'incorporation des co-ions lors du dédopage. Le pic de réduction présent dans les deux cas fut étudié. Les analyses SDL montrèrent clairement l'apparition du signal Na suite à l'atteinte du pic. Les ions Na^+ pénètrent donc le polymère afin d'assurer l'électroneutralité. Les profils de l'élément Na sont présentés Figure 65.

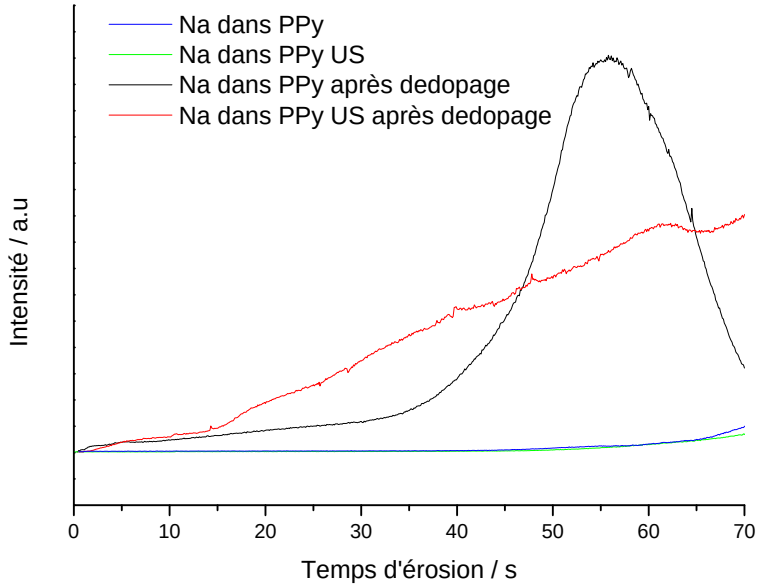


Figure 65. Profil SDL de Na dans un film PPy/MoO_4^{2-} élaboré sans et sous ultrasons (US) et polarisé à -1,2 V/ECS à une vitesse de balayage de 5 mV/s. Les profils avant réduction sont montrés pour comparaison.

Avant dédopage, la présence de cations Na^+ dans le film est nulle. Suite au dédopage « complet » (polarisation cathodique à -1,2 V/ECS), ils pénètrent le film tant pour les films irradiés que pour les films non irradiés. Leur répartition n'est pas la même dans les films silencieux et irradiés. Dans le premier cas, les ions pénètrent le film jusqu'à l'interface film/électrode où ils sont concentrés en majorité. Pour les films irradiés, la structure compacte rend plus difficile la progression des ions Na^+ qui ne peuvent pénétrer totalement jusqu'à l'interface et se retrouve répartis de manière plus homogène au sein du film, avec un vrai gradient de concentration. De plus, le shift d'environ -100 mV pour le pic de réduction du film irradié tend vers la même conclusion : une insertion et une mobilité plus difficile des ions Na^+ dans le film.

La dépendance de la densité de pic j_p relatif à l'insertion des Na^+ avec la vitesse de balayage v et sa racine carré est présenté Figure 66 et Figure 67 pour les films silencieux et irradiés.

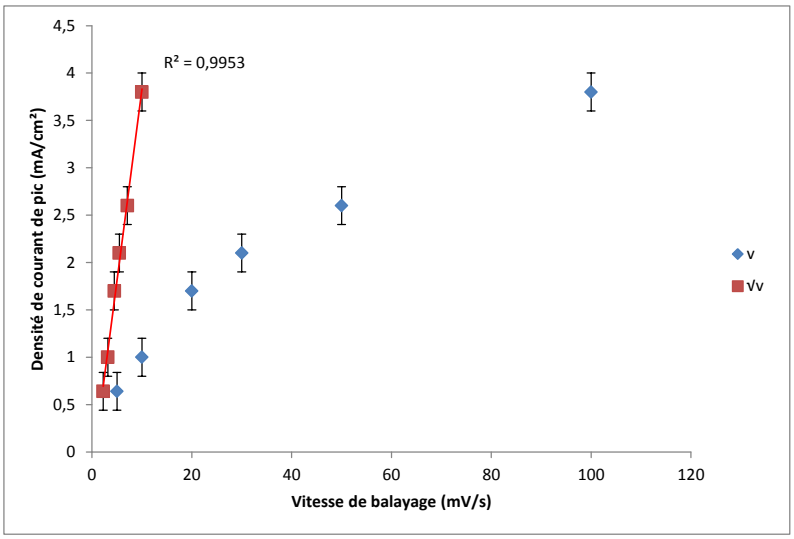


Figure 66. Effet de la vitesse de balayage *v* sur la densité de courant de pic de réduction (2ème pic) de revêtements PPy/MoO_4^{2-} d'épaisseur 2 µm. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 5 mM Na_2MoO_4.

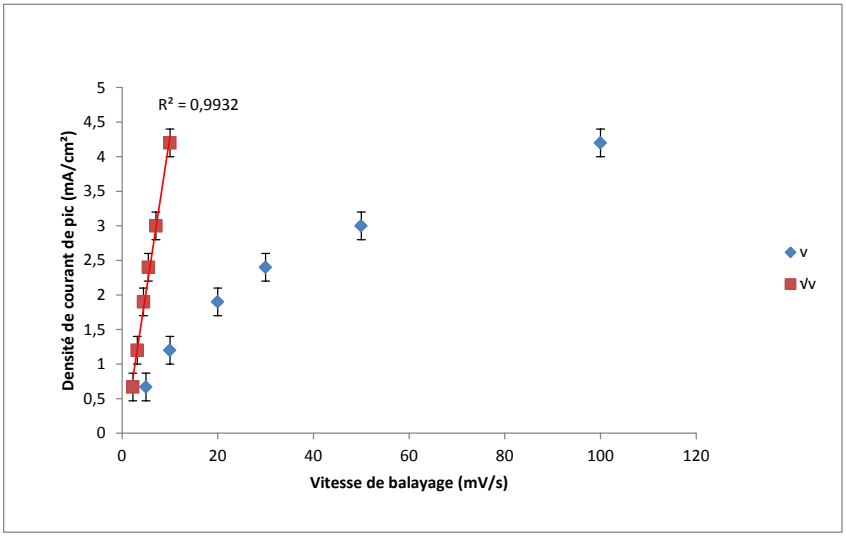


Figure 67. Effet de la vitesse de balayage *v* sur la densité de courant de pic de réduction de revêtements PPy/MoO_4^{2-} élaborés sous ultrasons d'épaisseur 2 µm. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 5 mM Na_2MoO_4.

Dans les deux cas, la densité de courant de pic j_p est linéaire à $\sqrt{v}$ alors qu'elle ne l'est pas à *v*. Ce processus de réduction du film est donc limitée par l'insertion et la diffusion des cations Na^+ au sein de la matrice, plutôt que par le transfert de charge.

En conclusion, les analyses électrochimiques et SDL se sont avérées efficaces et complémentaires les unes vis-à-vis des autres. Ainsi, les profils de répartition des éléments au sein des dépôts sont particulièrement intéressants et permettent une interprétation plus complète.

Les ultrasons permettent un contrôle de la texture volumique des films en générant des dépôts beaucoup plus compacts. Leur compacité est telle que les mouvements d'espèces ioniques de moyenne ou petite taille (ClO_4^- ou Na^+) s'en trouvent réduits. Ces mêmes mouvements ioniques peuvent également être maîtrisés pour certains systèmes comme le PPy/MoO_4^{2-}, pour lequel la mobilité du contre-ion est tellement réduite au sein du polymère irradié, que son expulsion est complètement inhibée.

Chapitre V - Effets des ultrasons sur l'électroactivité des films : influence des radicaux OH·

Un des inconvénients majeurs des films PPy est leur dégradation irréversible aux hauts potentiels anodiques. Cette dégradation est connue sous le nom de suroxydation. Elle s'accompagne de deux phénomènes principaux [167-169]:

- la réduction des bipolarons (=NH^+-) et polarons (-NH^+-) en composés amine neutres (-NH-). L'expulsion des contre-ions du film (dédopage) s'en suit pour respecter la neutralité électrique : le film devient isolant.

- l'incorporation de groupements carbonyls (C=O) en β du cycle aromatique. La conséquence majeure est la rupture de la conjugaison électronique conduisant à une diminution importante de la conductivité. Les travaux pionniers sur le mécanisme mis en jeu remontent aux années 80 et continuèrent pendant la décennie suivante. Bien que plusieurs avis divergent, beaucoup sont d'accord pour le diviser en deux étapes : l'incorporation d'un groupement hydroxyle en β d'abord, puis l'oxydation en carbonyl:

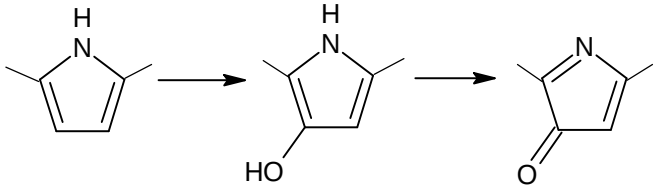


Figure 68. Mécanisme possible de suroxydation du PPy.

Parmi les espèces responsables de cette suroxydation, se trouvent les réactifs nucléophiles (OH^- principalement) et les radicaux OH· issus de l'oxydation de l'eau. C'est d'ailleurs un des intérêts de travailler en milieu organique ou en milieu liquide ionique. C. Debiemme-Chouvy *et al.* ont démontré que contrairement aux espèces O_2 et H_2O_2 (naissant aussi de l'oxydation de l'eau), les espèces OH· peuvent mener à une forte suroxydation des films PPy. Ainsi, lorsqu'un film est plongé dans une solution contenant une grande concentration en OH· (générés par le réactif de Fenton), il perd son électroactivité et devient isolant (Figure 69) [170].

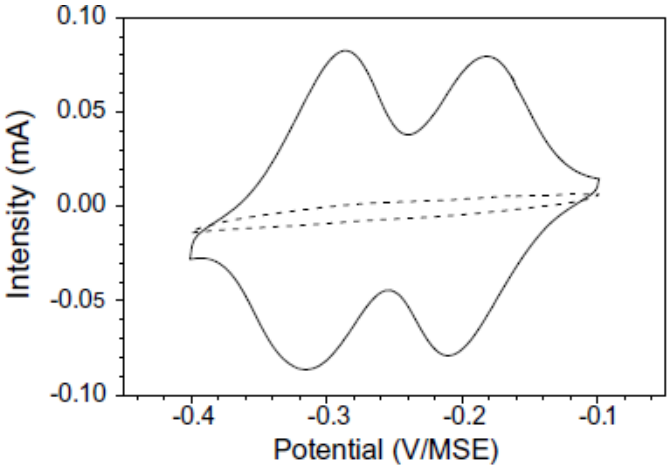


Figure 69. Réponse électrochimique en milieu aqueux 0,1 M H_2SO_4 d'un film PPy/$SiMo_{12}O_{40}^{4-}$. Le votampérogramme en pointillé est celui obtenu pour le même film immergé durant 2 heures dans une solution concentré en OH·. Vitesse de balayage : 5 mV/s [170].

Comme expliqué au Chapitre 2 Partie A, la formation et l'implosion des bulles de cavitation en milieu aqueux mènent à la formation d'espèces radicalaires, principalement des radicaux hydroxyles OH·, par sonolyse de l'eau. Il est donc à craindre une destruction des propriétés électroactives des films élaborés sous ultrasons, suite à la réaction avec ces radicaux.

Afin d'étudier les interactions du film polymère avec les radicaux OH·, ceux-ci sont générés chimiquement grâce au réactif de Fenton permettant la réaction suivante :

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow OH\cdot + OH^- + Fe^{3+}$$

Les ions Fe(II) sont régénérés par la réduction des ions Fe(III) par le peroxyde d'hydrogène.

A. **Effets de la présence des radicaux OH· pendant l'électrosynthèse**

L'électroactivité des films PPy élaborés sous irradiation ultrasonore ou dans un milieu contenant des espèces OH· générés chimiquement est étudiée. Pour ce dernier cas, deux situations sont explorées : une étude dans un milieu contenant une concentration en radicaux similaire à celle du milieu irradié et dans un autre beaucoup plus concentré. Les effets de la concentration en OH· pourront donc être observés.

D'après les résultats de la dosimétrie de Fricke, la concentration en radicaux reste inférieure à 0,1 mM pour un temps d'irradiation ne dépassant pas 30 min. Rappelons que cette méthode est une méthode de caractérisation globale. Il est extrêmement difficile, voire impossible, de connaître la concentration exacte des radicaux OH· au niveau de l'électrode pendant la synthèse sonoélectrochimique. Néanmoins, nous pouvons imaginer qu'elle est plus élevée que

celle mesurée car l'activité cavitationaire y est importante. D'autre part, la durée de vie de ces espèces est très faible et grand nombre de réactions (oxydations, recombinaisons…) peuvent avoir lieu avant que le radical OH· n'ait pu réagir avec un ion Fe(II) et ainsi être pris en compte dans le dosage. Afin de travailler dans le même ordre de concentration que sous ultrasons, un réactif de Fenton est préparé à partir de (1mM H_2O_2 + 1 mM Fe^{2+}). Une autre solution de Fenton contenant (2 M H_2O_2 + 1 mM Fe^{2+}) sera étudiée. Elle permettra une génération plus importante de radicaux OH· afin d'observer l'effet de concentration de ces espèces.

Un film PPy de 10 µm est généré sous ultrasons en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$) ainsi que dans chacune des solutions de Fenton auxquelles sont ajoutés (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$). Le potentiel d'élaboration est fixé à 1 V/ECS.

Les films sont en premier lieu caractérisés par XPS. Le film élaboré sous ultrasons et celui élaboré en milieu OH· dilué (1 mM H_20_2) présentent des spectres très semblables. Seuls ceux du film irradié sont présentés Figure 70.

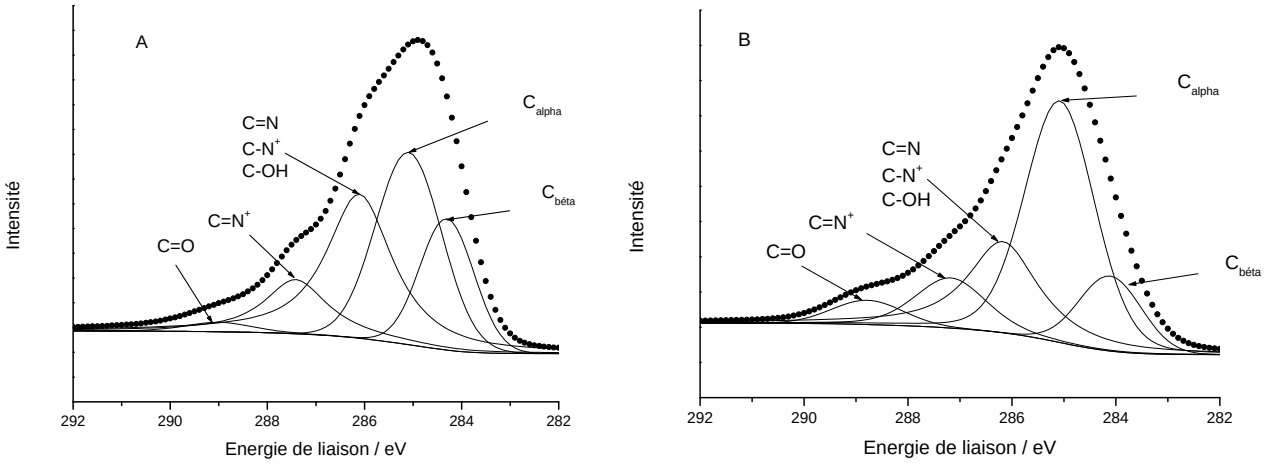


Figure 70. Région C1s du spectre XPS obtenu pour un film PPy élaboré A) sous ultrasons en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$) et B) en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$ + 2 M H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}).

Voici le tableau des différentes composantes avec leur énergie de liaison :

Énergie de liaison (eV)	Composante
284,2 ± 0,1	C_β
285,0 ± 0,1	C_α
286,1 ± 0,1	C=N ; $C\text{-}N^+$; C-OH
287,3 ± 0,1	$C{=}N^+$
288,9 ± 0,1	C=O

Tableau 5. Énergies de liaisons des composantes du signal C1s pour le PPy [171].

Le signal C=O est plus important dans le cas du PPy élaboré en milieu OH· concentré (au détriment du signal C_β), indiquant la suroxydation du film par les radicaux. Effectivement, en étudiant le rapport des signaux ($C{=}O/C_{total}$) on trouve 1,8% pour le film irradié tandis qu'en milieu OH· concentré ce rapport se trouve égal à 4,7%. Il est aussi intéressant d'étudier la présence ou non de groupements C-OH au sein du PPy. En effet, outre le fait que ces groupements sont formés lors de la première étape de suroxydation, les radicaux OH· peuvent réagir avec les centres de croissance radicalaires lors de la réaction de polymérisation et ainsi être à l'origine d'une réaction de terminaison par la formation d'une liaison C-OH. Les chaînes obtenues seraient donc plus courtes et le film moins conducteur. Le signal C1s ne permet pas de séparer les composantes C=N, C-OH et $C\text{-}N^+$ car leurs énergies de liaison sont très proches.

La région O1s est donc investiguée pour ces mêmes dépôts (Figure 71).

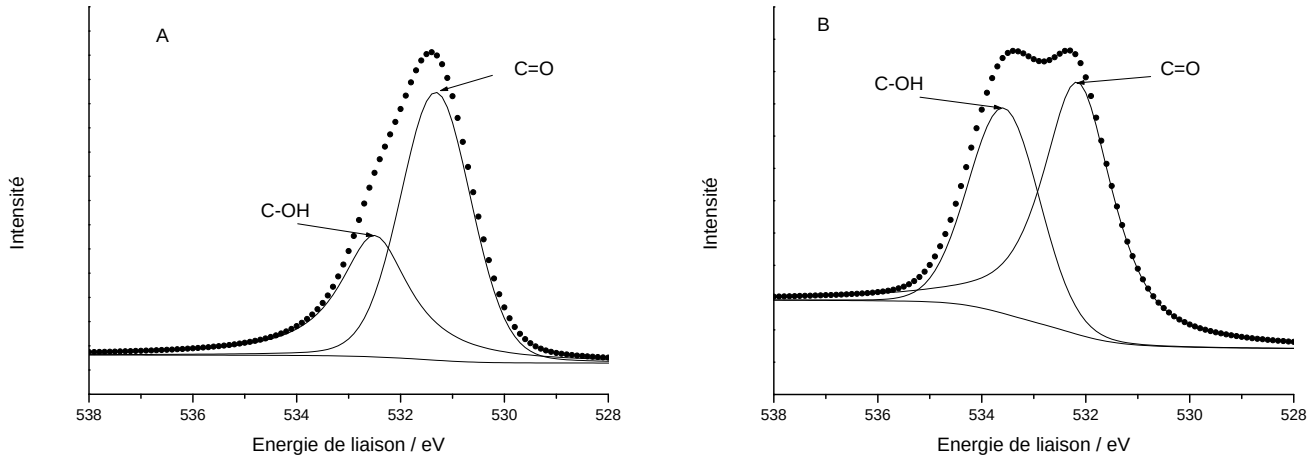


Figure 71. Région O1s du spectre XPS obtenu pour un film PPy élaboré A) sous ultrasons en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$) et B) en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$ + 2 M H_2O_2 + 1 mM Fe^{2+}).

Deux composantes sont présentes : C=O à 531,7 ± 0,3 eV et C-OH à 533,5 ± 0,5 eV. Le Tableau 6 résume les rapports de signaux $C=O/O_{Total}$ et $C\text{-}OH/O_{Total}$ pour les deux dépôts.

PPy irradié	$C\text{-}OH/O_{Total}$	38,5% ± 0,3%
	$C=O/O_{Total}$	61,5% ± 0,3%
PPy en milieu OH· concentré	$C\text{-}OH/O_{Total}$	38,3% ± 0,3%
	$C=O/O_{Total}$	61,7% ± 0,3%

Tableau 6. Rapport des signaux $C=O/O_{Total}$ et $C\text{-}OH/O_{Total}$ tirés des spectres XPS pour un film PPy élaboré sous ultrasons en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$) et en conditions silencieuses en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$ + 2 M H_2O_2 + 1 mM Fe^{2+}).

Les rapports sont quasiment les mêmes pour les deux dépôts. La quantité de groupements carbonyles étant plus importante pour les films synthétisés en milieu OH· concentré, nous en concluons que la quantité de groupements C-OH est également plus élevée pour les raisons citées précédemment.

Après l'analyse structurale des films, leur électroactivité est étudiée. Pour cela, le dépôt formé est plongé dans une solution aqueuse sans monomère contenant 0,1M $LiClO_4$ et un cycle redox est effectué. La Figure 72 montre le comportement électrochimique des films. (Pour rappel, le cyclovoltamogramme du PPy synthétisé en conditions silencieuses est présenté Figure 53).

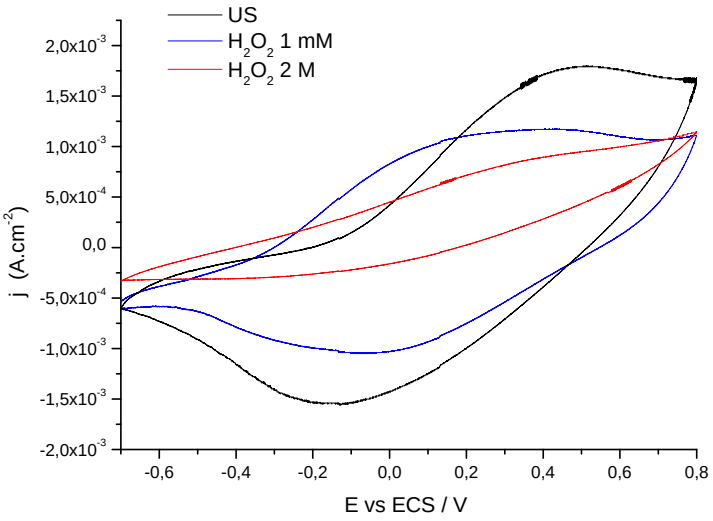


Figure 72. Cyclovoltampérograme en solution aqueuse 0,1 M $LiClO_4$ d'un film PPy élaboré sous ultrasons (US) en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$) et en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$ + 1mM ou 2 M H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}). Vitesse de balayage : 5 mV/s.

Le film PPy élaboré sous ultrasons et celui élaboré en milieu OH· dilué montrent tous les deux un bon comportement redox. Le pic en oxydation s'accompagne de l'insertion d'ions ClO_4^- dans le film qui sont ensuite expulsés en réduction, comme expliqué précédemment. Par contre, le film élaboré en milieu OH· concentré est beaucoup moins actif du point de vue électrochimique et le comportement redox est fortement dégradé. Cela est dû à la réaction des radicaux OH· avec le PPy pendant l'électrosynthèse conduisant à des chaînes plus courtes *via* l'insertion de groupement hydroxyles sur les centres de croissance et à une suroxydation du film, en accord avec les observations spectroscopiques. Les propriétés électrochimiques et de conduction du polymère sont partiellement détruites. Notons que la suroxydation du PPy et la destruction de son électroactivité peuvent également provenir en partie d'une attaque nucléophile du film par les anions hydroxyles OH^-, également générés par le réactif de Fenton.

Il semble donc clair que les effets néfastes sur l'électroactivité des films suite à la présence de radicaux OH· lors de l'électrosynthèse sous ultrasons sont évités, grâce à une production en quantité très faible de ces espèces.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées lors de l'étude d'un film $PPy/Fe(CN)_6^{4-}$ élaboré en milieu 0,1 M Py + 10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6$, c'est-à-dire la préservation de l'activité redox du polymère irradié et sa dégradation en milieu OH· concentré. Ce type de film fut utilisé en tant que matériaux d'électrode de pseudo référence dans des cellules de biocapteurs [172]. L'étude

de l'électroactivité des films est réalisée dans le même milieu que celui de l'élaboration exempté de monomère.

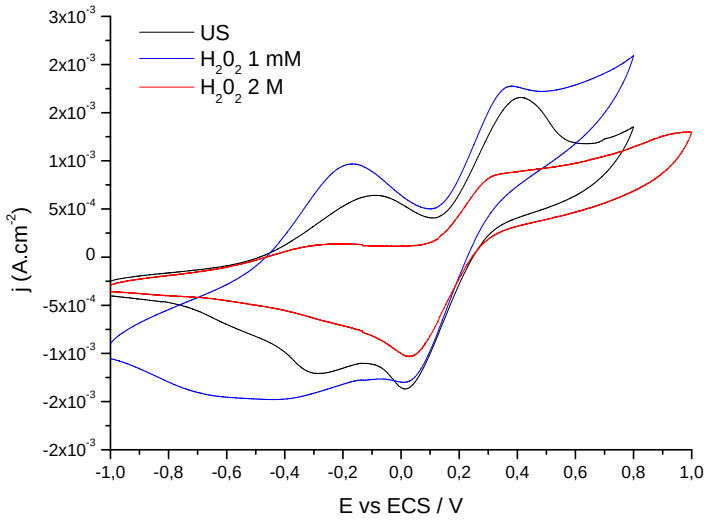


Figure 73. Cyclovoltampérograme en solution aqueuse 10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6$ d'un film PPy élaboré sous ultrasons (US) en milieu (0,1M Py + 10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6$) et en milieu (0,1M Py + 10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6$ + 1mM ou 2 M H_2O_2). Vitesse de balayage : 10 mV/s.

Le film PPy électrosynthétisé sous ultrasons et celui obtenu en milieu OH· dilué présentent deux pics d'oxydation et deux de réduction. Le pic d'oxydation présent aux alentours de 395 mV/ECS représente l'oxydation des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ présents dans la matrice polymère en $Fe(CN)_6^{3-}$ tandis que la réaction inverse est représentée par le pic de réduction vers 10 mV/ECS. L'oxydation et la réduction du film PPy sont représentées par les deux autres pics vers -170 mV/ECS et -400 mV/ECS, respectivement. Elles s'accompagnent de l'insertion et de l'expulsion des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et/ou $Fe(CN)_6^{3-}$. Ce comportement redox du film polymère disparaît pour le dépôt obtenu en milieu OH· concentré, suite à la réaction de ces derniers avec le PPy durant la polymérisation comme observé précédemment. Néanmoins, l'activité électrochimique du couple ferri/ferrocyanure est toujours présente, probablement dû à une hétérogénéité du dépôt.

B. Effets des radicaux OH· sur les films électrosynthétisés

L'étude des effets des radicaux OH· sur les propriétés structurales et électrochimiques des films PPy fut ensuite réalisée sur des dépôts élaborés préalablement en conditions silencieuses, dans le but d'étudier plus profondément les interactions films/radicaux OH·. Ainsi, des films PPy/ClO_4^- sont électrosynthétisés de manière classique à 1 V/ECS en milieu

(0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$) puis un des trois traitements suivants est effectué pendant 5 minutes: une irradiation ultrasonore; une immersion en milieu (1mM H_2O_2 + 1 mM Fe^{2+}) ou en milieu (2 M H_2O_2 + 1 mM Fe^{2+}).

Les analyses XPS effectuées sur les dépôts ainsi traités sont présentées Figure 74 pour les ultrasons et l'immersion en milieu OH· concentré. Les résultats en milieu OH· dilué sont similaires aux résultats sous ultrasons et ne sont donc pas présentés ici.

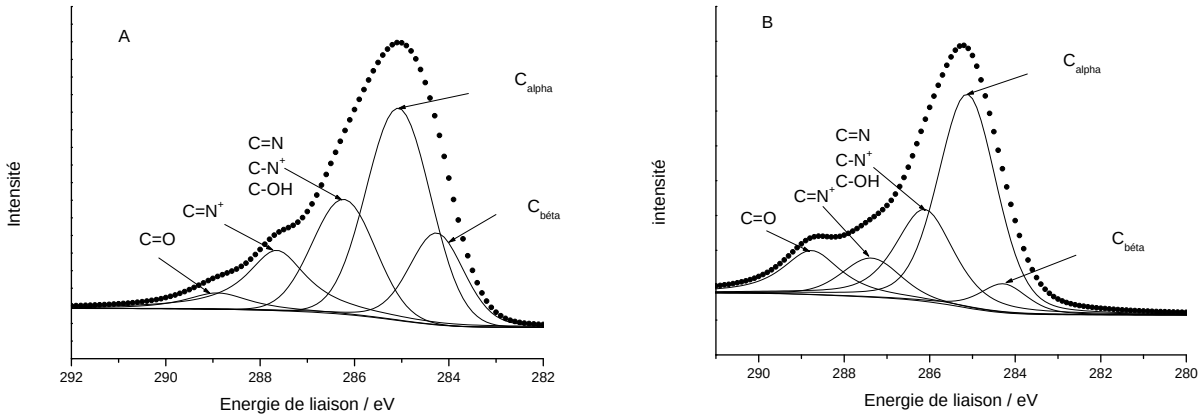


Figure 74. Région C1s du spectre XPS obtenu pour un film PPy/ClO_4^- A) irradié sous ultrasons pendant 5 minutes et B) immergé en milieu (2 M H_2O_2 + 1 mM Fe^{2+}) durant 5 minutes.

L'effet majeur observé suite à l'immersion en milieu OH· concentré est l'augmentation considérable du signal C=O, caractéristique de la suroxydation du film. Le rapport ($C{=}O/C_{Total}$) passe de 4,8% pour l'irradiation ultrasons à 12,6% lors de l'immersion en milieu OH· concentré.

Ainsi, lors de l'étude de l'électroactivité du film, il est logique que le dépôt PPy soumis au milieu OH· concentré perde ses propriétés électrochimiques comme le montre la Figure 75.

Là encore, il est évident que les ultrasons haute fréquence génèrent trop peu de radicaux OH· pour endommager le film.

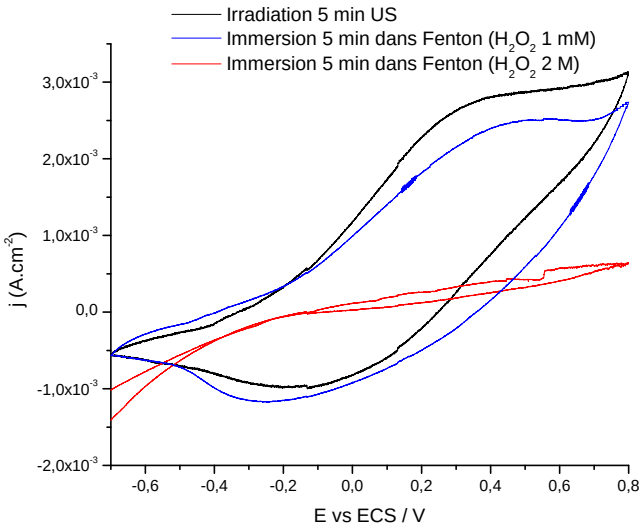


Figure 75. Cyclovoltampérogramme en solution aqueuse 0,1 M $LiClO_4$ d'un film PPy/ClO_4^- irradié sous ultrasons (US) pendant 5 minutes ou immergé en milieu (1 mM / 2 M H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}) durant 5 minutes. Vitesse de balayage : 5 mV/s.

L'étude de l'effet de l'immersion du film PPy en milieu OH· concentré fut complétée en augmentant le temps d'immersion dans le milieu (2 M H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}) à 2 heures. La structure du film ainsi exposé est analysée par XPS. Les résultats sont représentés Figure 76.

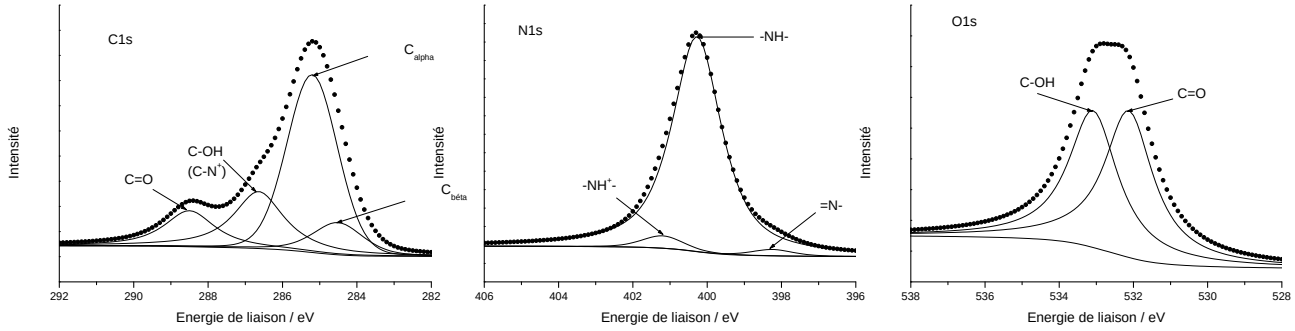


Figure 76. Région C1s, N1s et O1s du spectre XPS obtenu pour un film PPy/ClO_4^- immergé en milieu (2 M H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}) durant 2 heures.

Voici le tableau résumant l'évolution certains rapports de signaux suite à l'immersion.

Avant immersion	$C{=}O/C_{Total}$	1,9%
	$-NH^{+}-/N_{Total}$	18,0%
	$=NH^{+}-/N_{Total}$	7,0%
Après immersion	$C{=}O/C_{Total}$	14,2%
	$-NH^{+}-/N_{Total}$	3,7%
	$=NH^{+}-/N_{Total}$	0%

Tableau 7. Rapports de signaux XPS pour un film PPy/ClO_4^- avant et après immersion 2 heures en milieu (2M H_2O_2 + 1 mM Fe^{2+}).

La composante C=O est logiquement très développée suite à la forte suroxydation du film. Les régions C1s et N1s montrent la disparition des bipolarons, tandis que les polarons deviennent quasi-inexistants. Le pic présent à 286,7 eV sur la région C1s est donc principalement dû aux liaisons C-OH. Le film devient donc isolant, les structures permettant la conduction intrachaîne (polarons et bipolarons) ayant été réduites. L'électroactivité d'un tel film est nulle.

Chapitre VI - Effets des ultrasons sur le taux de dopage et la conductivité électrique des films

A. Effets des ultrasons sur le taux de dopage des films

Le taux de dopage des films est le rapport du nombre de monomères chargés sur le nombre de monomères total au sein du polymère. Nous l'évaluerons exclusivement par XPS, en effectuant le rapport des composantes chargées (polarons et bipolarons) sur le signal total de l'hétéroatome (S pour le PEDOT et N pour le PPy). Rappelons que ces analyses ne concernent que l'extrême surface (4 à 10 nm).

I. Influence de l'épaisseur

Des films PEDOT/ClO_4^- d'épaisseur variable furent électrosynthétisés avec et sans irradiation ultrasonore. Leur taux de dopage est ensuite évalué en étudiant la région S2p des analyses XPS, comme vu au Chapitre 1. Le graphique suivant présente la différence (en %) entre le taux de dopage des films élaborés sous ultrasons et celui des films silencieux en fonction de l'épaisseur des dépôts.

Elle est calculée comme suit : $\frac{(Tauxdedopagesous US - Tauxdedopagesans US)}{Tauxdedopagesous US}$ X 100

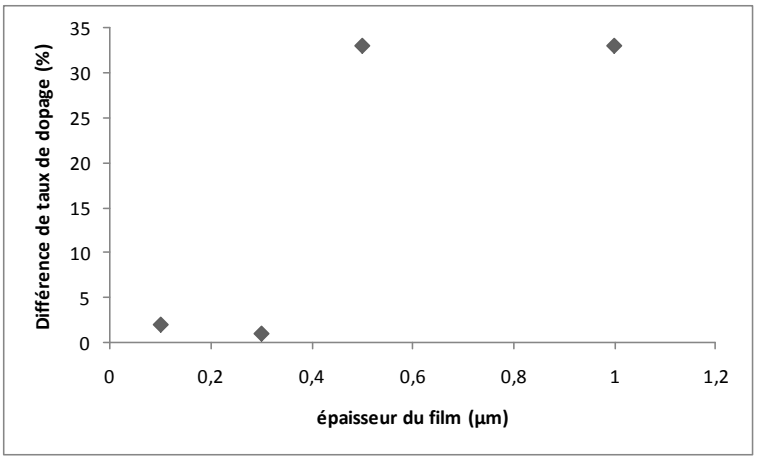


Figure 77. Différence de taux de dopage entre les films PEDOT élaborés sous ultrasons et les films silenceux en fonction de l'épaisseur des dépôts.

Nous observons ainsi un effet seuil quant aux effets des ultrasons sur le taux de dopage. Pour les épaisseurs inférieures à 0,5 µm, il reste quasiment le même, quelles que soient les

conditions. Une nette augmentation (> 30 %) du taux de dopage pour les films irradiés est visible pour les épaisseurs supérieures.

Pour les petites épaisseurs, les contre-ions perchlorate pénètrent et diffusent aisément au sein du film suite à l'oxydation de celui-ci. Lorsque l'épaisseur augmente, leur mobilité devient plus réduite, entravant le phénomène de dopage des films (une diminution du taux de dopage de 7% est observée quand l'épaisseur passe de 0,1 à 1 µm). Rappelons que l'oxydation du film pour former les structures polaroniques et bipolaroniques (dopage) ne peut avoir lieu qu'en étant accompagnée de l'insertion de contre-ions assurant l'électroneutralité. L'effet bénéfique des ultrasons est donc avéré pour les fortes épaisseurs de dépôt. La micro-agitation induite par la propagation de l'onde sonore et l'implosion des bulles de cavitation facilite la pénétration des contre-ions au sein du film, permettant un meilleur dopage. De plus, le polymère irradié absorbe une partie de l'énergie acoustique et s'échauffe. Cet échauffement va augmenter le coefficient de diffusion des ions au sein du film qui seront plus mobiles [147].

II. Effets des ultrasons sur le taux de dopage de films PPy épais

Des films PPy/ClO_4^- de 1 µm sont synthétisés avec et sans irradiation ultrasonore. L'étude de la région N1s permet l'évaluation du taux de dopage en surface des dépôts. Les spectres sont présentés Figure 78.

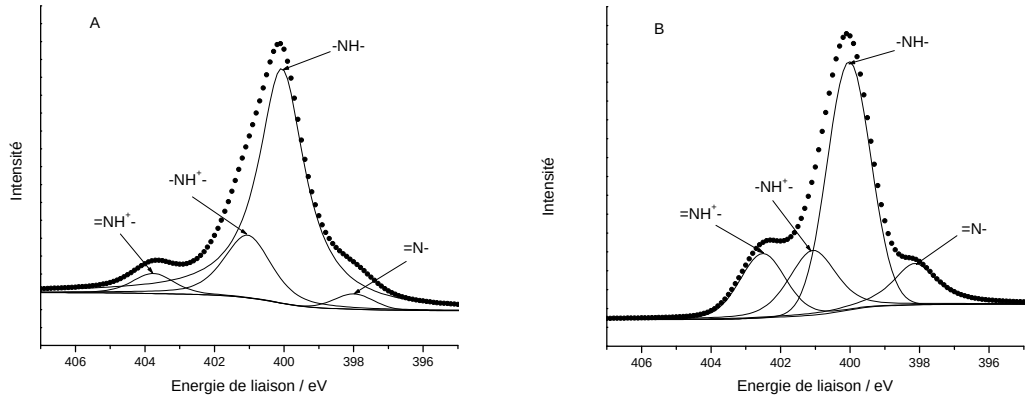


Figure 78. Région N1s du spectre XPS obtenu pour un film PPy/ClO_4^- synthétisé A) en conditions silencieuses et B) sous ultrasons.

Le signal N1s peut être divisé en quatre composantes présentées dans le tableau ci-dessous.

Energie de liaison (eV)	Composante
398,0 ± 0,1	=N-
400,0 ± 0,1	-NH-
401,1 ± 0,1	$-NH^{+}-$ (polaron)
403,3 ± 0,5	$=NH^{+}-$ (bipolaron)

Tableau 8. Énergies de liaisons des composantes du signal N1s pour le PPy [148, 171].

En conditions silencieuses, le taux de dopage du film est de 25% tandis qu'il augmente jusqu'à 33% sous ultrasons. Le signal du bipolaron est particulièrement plus important pour le film irradié. Effectivement, le rapport ($=NH^{+}-/N_{Total}$) passe de 7% en conditions silencieuses à 15% pour le film élaboré sous ultrasons. Notons également que le signal du composé imine =N- est lui aussi augmenté par l'irradiation sonore. D'après la littérature, il correspond à des défauts structuraux au sein du film [171, 173]. De plus, ce type de liaison apparaît dans la structure du PPy suroxydé.

La même expérience fut réalisée pour des films PPy/TS^{-}. Dans ce cas, le taux de dopage est de 27 ± 2 % pour les films silencieux et de 33 ± 2 % pour ceux élaborés sous ultrasons.

III. Effets des radicaux OH· sur le taux de dopage des films

La meilleure diffusion des ions au sein des films pendant l'irradiation ultrasonore apporte un élément d'explication quant à l'augmentation de leur taux de dopage mais ne permet pas d'élucider entièrement le mécanisme. Les conditions d'irradiation apportent certainement une source supplémentaire d'oxydation des films, menant à une quantité plus importante de polarons et de bipolarons.

Deux possibilités apparaissent:

- l'énergie libérée lors de l'implosion des bulles de cavitation permet la rupture de liaisons dans le film et la formation d'espèces chargées au sein de la structure. L'interaction avec les ions dopants est plus grande. Cette hypothèse fut émise par Osawa pour les études à basse fréquence [114].
- les radicaux OH· formés lors de la propagation de l'onde vont pouvoir oxyder le film. Ces radicaux comptent, en effet, parmi les oxydants connus les plus forts.

Afin d'obtenir quelques éléments de réponse supplémentaires, l'action des ultrasons et des radicaux OH· fut étudié sur des dépôts polymères. Ainsi, un film PPy/ClO_4^- électrosynthétisé en conditions silencieuses a été exposé en parallèle, durant 5 minutes, à une irradiation ultrasonore et à une immersion dans une solution de Fenton diluée (1 mM H_2O_2 + 1mM Fe^{2+}), afin de travailler dans un milieu possédant le même ordre de grandeur en concentration de radicaux OH· que lors de l'irradiation sonore. La Figure 79 présente les régions N1s issues de l'analyse XPS des dépôts traités. Avant le traitement (irradiation ultrasonore ou immersion en milieu OH· dilué), le taux de dopage du film est évalué à 25 ± 1%.

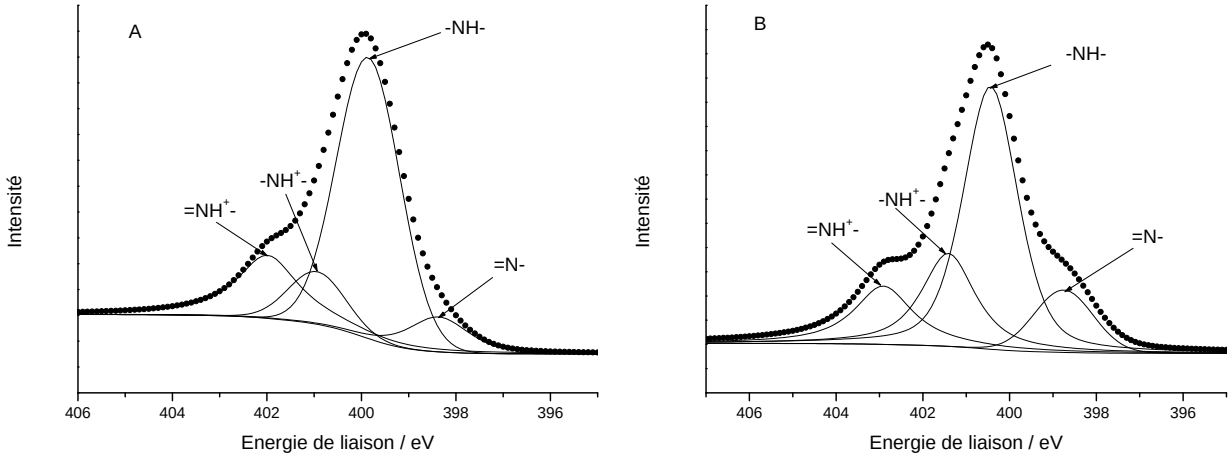


Figure 79. Région N1s du spectre XPS obtenu pour un film PPy/ClO_4^- A) irradié sous ultrasons pendant 5 minutes et B) immergé en milieu (1 mM H_2O_2 + 1 mM Fe^{2+}) durant 5 minutes.

Le taux de dopage des deux films traités se trouve égal à 33 ± 1%. L'irradiation des dépôts conduit donc à une augmentation du taux de dopage, comme lorsque le film est élaboré directement sous ultrasons. Il semblerait donc que les effets des ultrasons sur le taux de dopage s'exercent directement sur le film plutôt que lors de sa croissance.

Ce qui est plus intéressant encore, c'est la même augmentation observée pour les films soumis aux radicaux OH·. Ainsi ces espèces, présentes en très faible concentration dans le milieu, permettent d'oxyder d'avantage le film en augmentant les composantes polarons et bipolarons. Il est à noter également que la composante imine (=N-), caractéristique des défauts structuraux au sein du film, est plus élevée suite au traitement en milieu OH· (rapport (=N-/N_{Total}) plus élevé de 4%). Cela est probablement dû à une légère suroxydation du PPy.

Les radicaux OH· produits par la sonolyse de l'eau en milieu irradié pourraient donc être une des causes de l'augmentation du taux de dopage des films élaborés sous ultrasons : ils seraient, dans ce cas, une source d'oxydation supplémentaire à l'oxydation électrochimique.

B. Effets des ultrasons sur la conductivité électrique des films

La conductivité des films est mesurée par la méthode conventionnelle à quatre pointes. Un appareil « microohmeter OM 21 » est utilisé.

Des films PPy/ClO_4^- et PPy/TS^- d'une épaisseur de 10 µm furent électrosynthétisés avec et sans irradiation ultrasonore. Leur conductivité est reportée dans le tableau ci-dessous.

Conductivité électrique (10^4 S/m)	**PPy/ClO_4^-**	**PPY/TS^-**
Conditions silencieuses	0.3 ± 0.1	0.7 ± 0.1
Sous ultrasons	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1

Tableau 9. Conductivité électrique de films PPy/ClO_4^- et PPy/TS^- (épaisseur 10 µm) élaborés sans et sous ultrasons.

Les valeurs obtenues pour les films PPy/ClO_4^- et PPy/TS^- en conditions silencieuses sont les mêmes que celles données dans la littérature [174]. L'irradiation ultrasonore durant l'électrosynthèse conduit à une baisse de conductivité dans les deux cas. Cet effet est d'autant plus marqué pour le PPy/TS^-. Cette observation est surprenante pour deux raisons. La première est relative aux études menées à basse fréquence. En effet, beaucoup d'entre elles reportent une augmentation de la conductivité électrique pour les films PTh ou PPy élaborés sous sonication [114, 115, 120, 127, 175]. Aucune raison ne nous faisait penser que cela serait différent à haute fréquence. La deuxième raison naît de l'augmentation du taux de dopage des films observé précédemment sous ultrasons qui nous tentait de dire qu'une augmentation de la conductivité serait une conséquence évidente. De même, la compacité plus élevée des films irradiés irait dans le sens d'une meilleure conductivité, les échanges électroniques entre chaînes étant facilités.

De notre point de vue, cette diminution de conductivité peut provenir de deux phénomènes :

- La rupture des chaînes macromoléculaires suite aux grandes quantités d'énergie libérées par l'activité cavitationaire. Une telle dégradation structurelle produirait des chaînes plus courtes diminuant les longueurs de conjugaison et en une conductivité réduite. Cette hypothèse fut déjà proposé par Yang *et al.* lors de la synthèse électrochimique du PPy sous irradiation ultrasonore basse fréquence (20 kHz) et forte puissance (> 50 W) [120].

- La réaction du film avec les radicaux OH· générés par les ultrasons lors de la sonolyse de l'eau. Ceux-ci peuvent mener à une suroxydation du film réduisant les propriétés de conjugaison et de conduction. Cette hypothèse est moins plausible que la précédente. En effet, la composante C=O de la région C1s des analyses XPS n'est pas plus importante pour les films irradiés alors qu'elle l'aurait été suite à une suroxydation conséquente.

Afin d'étudier ce point, un film PPy est synthétisé en milieu (0.1M Py + 0.1M $LiClO_4$ + 1 mM Fe^{2+}) ainsi qu'un autre dans le même milieu en ajoutant 1 mM de H_2O_2 afin de générer les radicaux OH· *via* la réaction de Fenton en quantité similaire que lors de l'irradiation sonore. Pour les deux films la conductivité mesurée est égale à $0.3 \pm 0.1\ 10^4$ S/m. Ainsi, la présence des ions Fe^{2+} dans la solution de polymérisation n'a pas d'influence sur la conductivité du film. Plus important encore, la présence des radicaux OH· n'est pas néfaste pour la conductivité électrique des dépôts. L'explication la plus logique est une quantité trop faible de radicaux pour nuire aux propriétés conductrices. Afin d'étudier cet effet de concentration, un film PPy fut élaboré dans les mêmes conditions que précédemment mais en élevant la concentration en H_2O_2 à 2 M. La conductivité du film ainsi obtenu chute à 30 S/m.
La même expérience fut réalisée avec les films PPy/TS^-. Les résultats menèrent aux mêmes conclusions.

Ainsi, il semble que la baisse de conductivité observée pour les films élaborés sous ultrasons n'est pas due à la présence des radicaux générés par la sonolyse de l'eau (car leur concentration est trop faible), mais plus à l'effet de cavitation endommageant la structure du polymère. Une telle dégradation fut déjà supposée lors de l'électropolymérisation à basse fréquence [117, 120]. Kojima *et al.* ont aussi montré une dégradation des chaînes polymères d'un polystyrène synthétisé chimiquement suite à l'activité cavitationaire [136]. L'évaluation du degré de polymérisation des films apporterait une information extrêmement utile vis-à-vis de cela mais malheureusement le PPy est insoluble, ce qui rend ces expériences impossibles. Néanmoins, l'effet destructeur des ultrasons sur la structure des films n'est pas rédhibitoire, puisque les dépôts irradiés exhibent tout de même une bonne conductivité, relativement proche de celle des films silencieux.

Conclusion Partie C

Cette partie traite des effets des ultrasons sur l'électrosynthèse des polymères conducteurs. Il a été établit que le potentiel d'oxydation des monomères n'est en rien influencé par l'irradiation sonore. Lors de la synthèse, les ultrasons facilitent considérablement l'apport des espèces électroactives vers l'électrode favorisant ainsi la polymérisation. Leur effet n'est pas simplement dû à l'agitation mais d'autres phénomènes, qu'il serait intéressant d'étudier plus en détail, sont à prendre en compte.

Parmi ces phénomènes, l'augmentation du nombre des centres de croissances du film polymère permet, à terme, une morphologie en surface plus fine et plus homogène. La compacité du film devient beaucoup plus grande, tellement grande que la mobilité des ions dans la matrice organique s'en trouve diminuée. Les ultrasons sont donc un moyen efficace de contrôler les propriétés morphologiques du film et de permettre l'élaboration de systèmes au sein desquels les mobilités ioniques pourront être modulées et maîtrisées dans une certaine mesure.

Néanmoins, l'irradiation sonore provoque une légère diminution de la conductivité électrique. L'activité cavitationaire semble être à l'origine d'une dégradation des chaînes polymères entraînant une baisse de conductivité. Il est bon de noter que ce comportement destructeur est faible puisque la conductivité des films irradiés reste correcte. Enfin, les radicaux $OH^{\cdot}$ générés par la sonolyse de l'eau sont en trop faible quantité pour nuire à la qualité du film, notamment au niveau de l'électroactivité et de la conductivité électrique. Par contre, ces espèces semblent capables d'oxyder en partie le film et ainsi être à l'origine du taux de dopage plus élevé observé pour les films irradiés.

PARTIE D : Applications des polymères conducteurs

Introduction Partie D

Cette dernière partie s'applique à utiliser les films polymères conducteurs pour des applications diverses. Les effets des ultrasons seront observés au niveau de l'efficacité du revêtement en relation avec les propriétés souhaitées. Les dépôts seront préalablement caractérisés avant d'être utilisés. Cette partie est composée de trois chapitres.

Le premier emploie les films polymères dans des systèmes capteurs pH potentiométriques. Les effets de la nature chimique et morphologique du dépôt sur les réponses observées sont étudiés. La nature chimique du film est modulée par fonctionnalisation tandis que sa morphologie est contrôlée grâce à l'irradiation ultrasonore.

Le deuxième chapitre examine le comportement anti-corrosion des revêtements polymères. Le système acier zingué est utilisé pour des raisons de partenariat industriel. Les effets des ultrasons sur les propriétés de protection des films PPy sont analysés à travers les tests classiques de corrosion en milieu agressif.

Le troisième chapitre traite d'une application originale. Un faisceau ultrasonore est employé afin d'être l'outil de masquage lors de l'élaboration d'un substrat biphasé. Pour ce faire, le comportement sélectif de l'onde sonore dans différents milieux quant à la formation du film polymère est mis à profit.

Chapitre I - Capteurs pH potentiométriques

A. Capteurs pH à base de polymères conducteurs

Étant donné que beaucoup de processus chimiques et biologiques dépendent du pH, sa mesure en solution est essentielle dans les laboratoires, cliniques ou industries. Les capteurs pH doivent présenter certaines propriétés comme une précision de mesure, une réversibilité, une stabilité dans le temps, une biocompatibilité dans le cas d'applications biologiques [176, 177] ainsi que la possibilité de miniaturisation dans le cas d'analyses *in vivo* [178].

La technique la plus commune est l'utilisation de l'électrode de verre. Néanmoins, cette électrode présente certains désavantages comme un coût élevé et une grande fragilité [179]. Ainsi, d'autres alternatives ont été recherchées.

Plusieurs études ont montré que l'utilisation des polymères conducteurs en tant que couche sensible dans des capteurs pH pouvait être judicieuse. Certains auteurs ont élaboré des capteurs pH à base de polymères biocompatibles comme la polyéhylèneimine (PEI), la polypropylèneimine (PPI), la poly(p-phénylènediamine) (PPPD), la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy). Leur sensibilité aux variations pH a été largement mise en évidence [180-183].

Parmi ces polymères, le PPy est un des plus intéressants vu ses nombreuses qualités. La présence du groupement amine au sein de sa structure permet une protonation réversible et une variation du potentiel de surface en fonction de la concentration en protons. La mesure du potentiel de surface du film polymère en fonction du pH permet la calibration du capteur. L'état de surface joue donc un rôle primordial dans les interactions polymères/protons et donc dans l'efficacité du capteur. Deux paramètres de l'état de surface furent étudiés : la nature chimique et la nature morphologique. Pour le premier, une fonctionnalisation chimique des films PPy fut réalisée. Elle consiste à greffer sur l'atome d'azote du pyrrole une longue chaîne alkyle de 10 carbones suivie d'un groupement acide carboxylique afin de former l'acide poly(11-N-pyrrolylundecanoïque) (PPUA). La longue chaîne carbonée a été choisie afin de tenter d'établir une certaine organisation moléculaire entre les chaînes carbonées au sein du polymère *via* des interactions Van Der Waals (comme cela est le cas pour les monocouches auto-assemblées). La fonction acide permettra certainement une meilleure protonation du film et de ce fait une plus grande sensibilité de celui-ci vis-à-vis des variations de pH. Afin de

s'assurer que les phénomènes observés sont bien dus à la présence du groupement acide, la même fonctionnalisation fut réalisée en remplaçant la fonction acide par un groupement méthyle non-protonable afin de former le poly(N-undecylpyrrole) (PUP).

L'effet de la nature morphologique des dépôts sur les réponses pH est étudié dans un second temps. Pour ce faire, un film PPy est réalisé avec et sans irradiation ultrasonore afin de générer des films présentant une structure surfacique différente. Ces films sont ensuite testés dans des capteurs pH.

B. Étude de l'effet de fonctionnalisation chimique

I. Synthèse et caractérisation des monomères fonctionnalisés

Les monomères fonctionnalisés n'étant pas commerciaux, ils furent synthétisés au sein même de notre Laboratoire. Le protocole opératoire précis est reporté en Annexe 3. Seuls les schémas réactionnels sont présentés ici [184].

1. *Le N-undecyl-pyrrole*

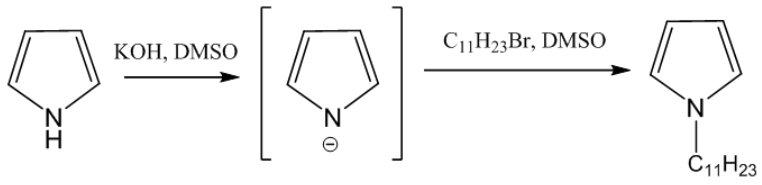


Figure 80. Synthèse du N-undecyl-pyrrole

Le monomère synthétisé est caractérisé par RMN ^{1}H:

δ (ppm) = 0.99 (t, 3H, J = 6.2 Hz; –C**H**$_3$), 1.34 (m, 18H, –(C**H**$_2$)$_9$), 3.93 (t, 2H, J = 7.2 Hz; –C**H**$_2$–N), 6.21 (t, 2H, J = 1.8 Hz; –C**H**$_{Py}$), 6.71 (t, 2H, J = 1.8 Hz; –C**H**$_{Py}$–N).

2. *L'acide 11-N-pyrrolylundécanoïque*

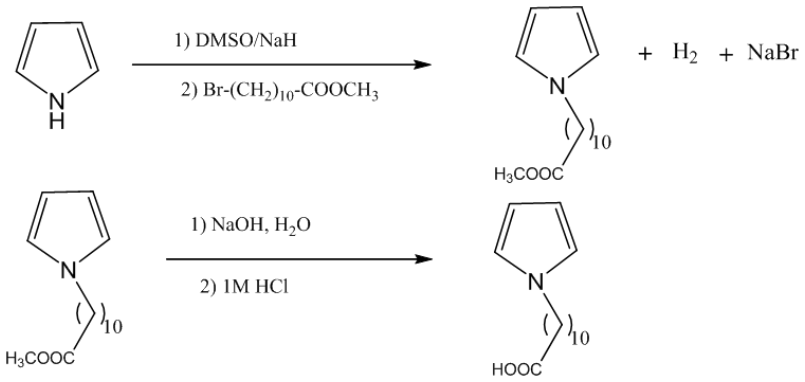


Figure 81. Synthèse de L'acide 11-N-pyrrolylundécanoïque

Les résultats RMN ^{1}H sont résumés ici:

δ (ppm) = 1.30 (m, 16H, –(C**H**$_2$)$_8$), 2.36 (t, 2H, –C**H**$_2$–COOH), 3.88 (t, 2H, J = 7.1 Hz, –C**H**$_2$–N), 6.15 (d, 2H, J = 1.8 Hz, –C**H**$_{Py}$), 6.66 (d, 2H, J = 1.8 Hz, –C**H**$_{Py}$–N), 10.10 (br.s, 1H, –COO**H**).

II. Synthèse électrochimique

La polymérisation des monomères fonctionnalisés est réalisée grâce au montage classique à trois électrodes. L'électrode de travail est un disque de platine (0,785 mm²) entouré d'un tube de verre. La solution de polymérisation est constituée de 0,05 M en monomère + 0,1 M en $LiClO_4$ dans l'acétonitrile. La chaîne alkyle ne permet pas aux monomères d'être solubilisés en milieu aqueux. Un potentiel de 1,2 V/ECS est appliqué durant 60 secondes. Les courbes de chronoampérométrie sont présentées Figure 82.

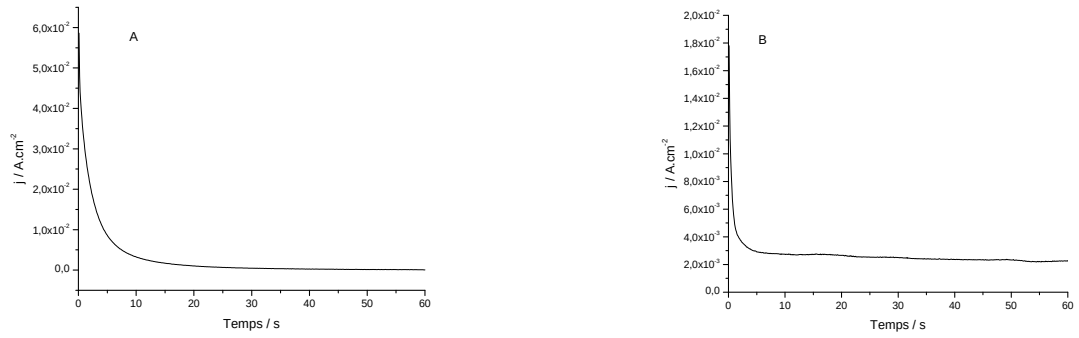


Figure 82. Courbes de chronoampérométrie pour l'élaboration du A) PUP et B) PPUA. Un potentiel de 1,2 V.ECS est appliqué durant 60 secondes.

Pour les deux films, la densité de courant diminue rapidement avec le temps d'élaboration avant de se stabiliser. Les films PPUA et PUP présentent respectivement une couleur marron et noir. Les dépôts sont macroscopiquement homogènes sur la surface. L'évaluation de l'épaisseur des dépôts peut être réalisée grâce à la loi de Faraday en supposant un rendement de polymérisation de 100% et une stœchiométrie de 2,3 électrons/monomère [185]. Dans les deux cas, l'épaisseur des films est évaluée à 1 µm. Nos mesures au profilomètre mécanique confirment ces résultats. Shiu *et al.* se sont appliqués à démontrer tout l'intérêt d'utiliser des films d'épaisseurs inférieures à 2 µm [186] pour de telles applications. Il expliqua cette observation par un échange et une diffusion des ions au sein des films fins plus faciles que pour les films épais. Les réponses potentiométriques seraient donc contrôlées seulement par les réactions de surface (protonation/déprotonation).

III. Caractérisation des films

Les films de PPUA et PUP synthétisés sont caractérisés par XPS et PM-IRRAS afin d'obtenir des informations sur leur composition et leur structure électronique. La morphologie de surface est étudiée au MEB.

1. *Etudes spectroscopiques*

a Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Les régions C1s issues des analyses XPS sont présentées Figure 83.

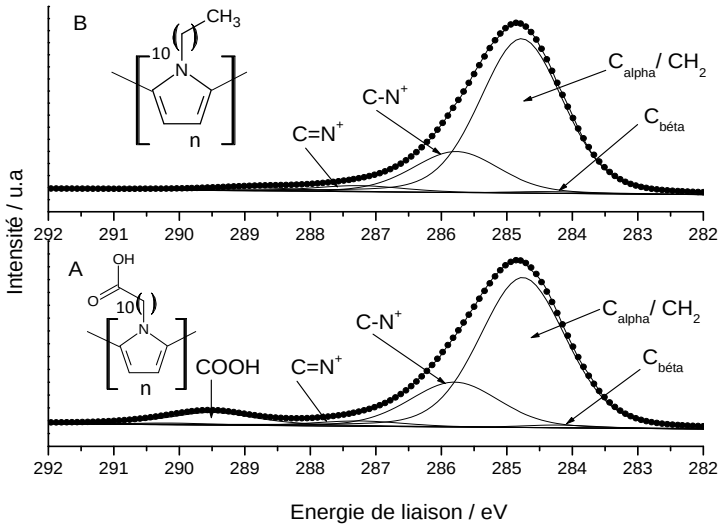


Figure 83. Région C1s du spectre XPS d'un film A) PPUA et B) PUP élaboré sur platine.

Voici le tableau présentant les différentes composantes des spectres et leurs énergies de liaison [184]:

Énergie de liaison (eV)	Composante
284,2	C_β
284,8	C_α + Carbones aliphatiques
285,8	$C\text{-}N^+$ (polaron)
287,3	$C{=}N^+$ (bipolaron)
289,5	COOH

Tableau 10. Composantes issues de l'analyse XPS des films PPUA et PUP et leurs énergies de liaison.

Des pics satellites dus à la transition π-π* sont aussi à l'origine d'un très faible signal à 290,1 eV pour le PPUA et à 288,9 eV pour le PUP. Les spectres XPS confirment la présence des groupements attendus en surface : la synthèse électrochimique des films PPy fonctionnalisés est un succès.

b Spectroscopie InfraRouge Absorption Réflexion avec Modulation de Polarisation (PM-IRRAS)

Des analyses PM-IRRAS sont également réalisées afin d'étudier la composition des dépôts PPUA et PUP. Le principe de cette technique est rappelé en Annexe 1. Elles furent menées au sein du Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Surfaces de la Faculté Notre-Dame-De-La-Paix de Namur. Les spectres sont présentés Figure 84 et Figure 85.

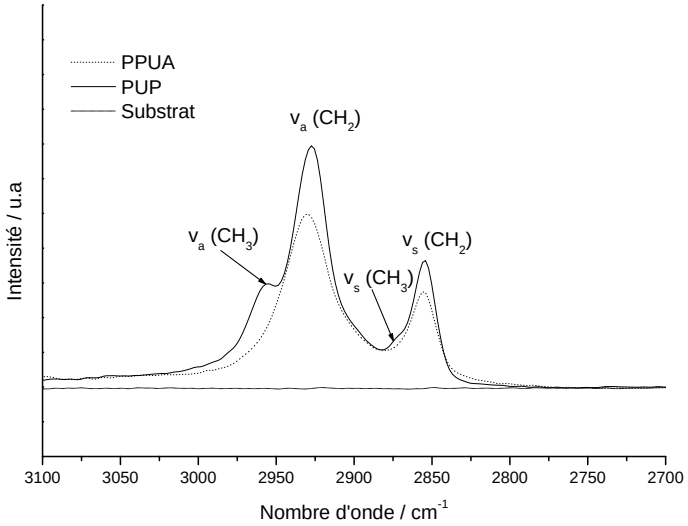


Figure 84. Région 2700-3100 cm^{-1} du spectre PM-IRRAS des films PPUA et PUP élaborés sur platine.

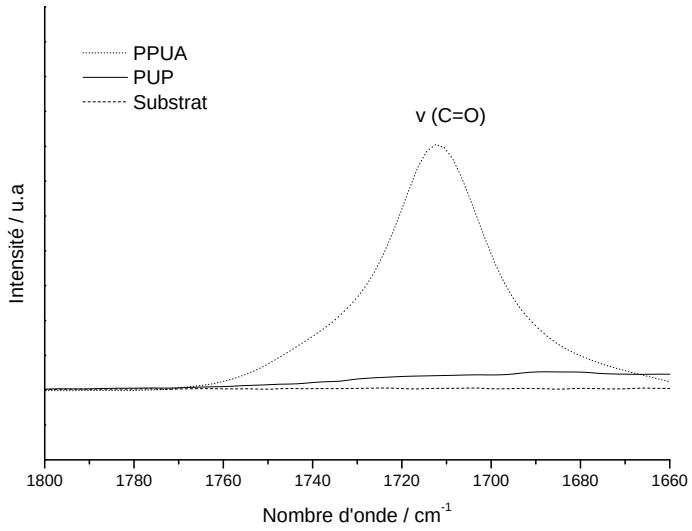


Figure 85. Région 1660-1800 cm^{-1} du spectre PM-IRRAS des films PPUA et PUP élaborés sur platine.

Pour les deux polymères, des bandes présentes à 2855 et 2925-2930 cm^{-1} sont assignées aux vibrations symétriques et asymétriques des groupements CH_2. Le PUP exhibe deux autres bandes dans cette région à 2869 et 2956 cm^{-1}, caractéristiques des vibrations symétriques et asymétriques du groupement CH_3 présent en fin de chaîne [171]. Ces fréquences de vibration sont proches de celles de structures organisées comme les monocouches auto-assemblées (SAM) [187, 188]. Un certain degré d'organisation structurale des chaînes alkyles en surface pour les deux films semble être réalisable. Les interactions Van der Waals entre ces chaînes seraient à l'origine de ce comportement.

Le PPUA présente également une bande à 1711 cm^{-1} caractéristique du groupement C=O de la fonction acide carboxylique.

Les analyses PM-IRRAS confirment ainsi la présence des fonctions appropriées en surface.

2. *Microscopie Electronique à Balayage*

Des analyses MEB sont réalisées afin d'observer la morphologie surfacique des films (Figure 86).

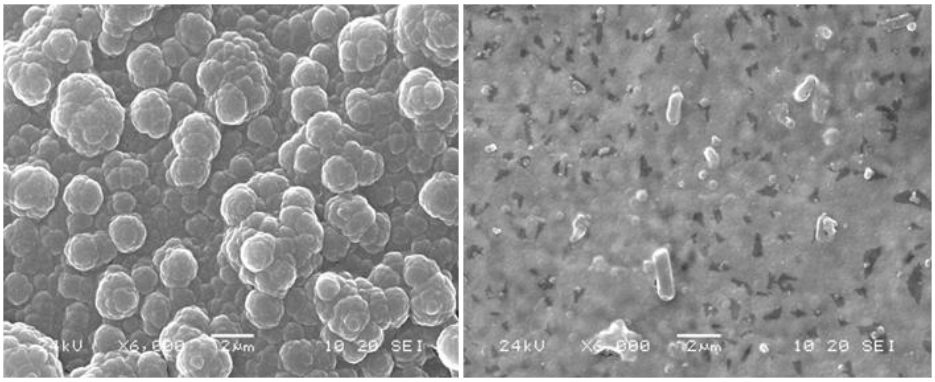


Figure 86. Images MEB des films PPUA (droite) et PUP (gauche) élaboré sur platine.

Les deux films ne présentent pas la même morphologie de surface. Le PUP a une structure nodulaire rugueuse, typique des polymères conducteurs. Des grains microsphériques se rassemblent pour former des agrégats plus gros. Ces grains présentent un diamètre évalué à 0,5 – 1 µm alors que celui des agrégats est de 1 – 4 µm.

Pour le PPUA, la morphologie est beaucoup plus fine et moins rugueuse. Des agrégats ayant une taille variant de quelques centaines de nanomètres à environ 2 µm sont néanmoins visibles. Une telle structure fine et peu poreuse est souhaitable pour les capteurs pH. En effet, une structure trop rugueuse rend plus difficiles les échanges entre le film polymère et les protons en solution [184].

3. *Caractérisation électrochimique*

Afin d'évaluer l'activité redox des films, une voltamétrie cyclique est réalisée en milieu acétonitrile (0,1 M $LiClO_4$) exempt de monomère.

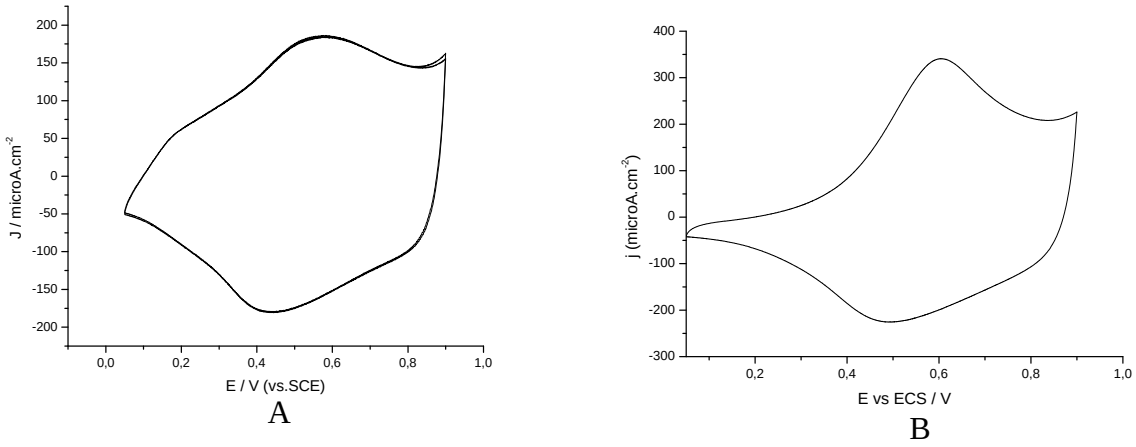


Figure 87. Réponse électrochimique d'un film A) PPUA et B) PUP de 1 µm en milieu acétonitrile 0,1M $LiClO_4$. Vitesse de balayage : 5 mV/s.

Les deux dépôts sont électroactifs et présentent un bon comportement redox. Le Tableau 11 reporte les potentiels d'oxydation et de réduction des films (E_a et E_c) ainsi que les densités de courant anodiques et cathodiques (j_a et j_c).

	E_a (mV/ECS)	E_c (mV/ECS)	ΔE (mV)	j_a (µA/cm²)	j_c (µA/cm²)
PPUA	581	439	142	184	-178
PUP	605	498	107	340	-223

Tableau 11. Caractéristiques électrochimiques des films PPUA et PUP en milieu acétonitrile 0,1M $LiClO_4$.

IV. Utilisation des électrodes modifiées dans des capteurs pH

1. *Réponse potentiométrique aux variations pH*

a Temps de réponse

Les réponses potentiométriques des deux films sont étudiées en fonction des variations de pH. La fenêtre de pH est définie de 4 à 9 afin de travailler dans les conditions physiologiques en vue de futures applications biologiques. Les solutions tampons sont des solutions $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ dans lesquelles l'électrode modifiée est plongée et le potentiel de surface est mesuré. Le temps de réponse étant un paramètre crucial, il a été étudié pour les différents dépôts. Le PPUA permet un temps de réponse très rapide (< 5 secondes) tandis que le PUP met plus de temps pour afficher une réponse stable (≈ 1 minute).

b Linéarité et sensibilité et réversibilité

Les réponses potentiométriques des films sont reportées Figure 88.

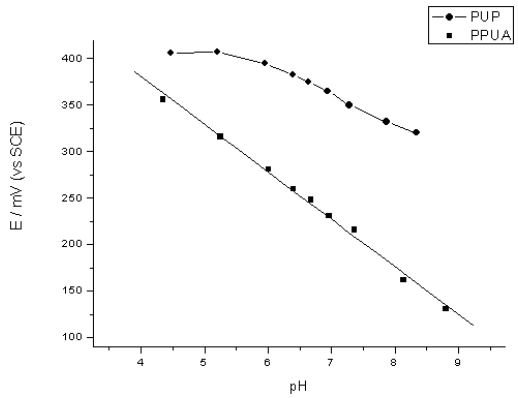


Figure 88. Réponse potentiométrique aux variations de pH des électrodes modifiées par un film PPUA et un film PUP.

Pour le PPUA, la réponse est linéaire (R^2=0,9951). La sensibilité est évaluée en mesurant la pente de la régression linéaire. Elle est relativement bonne dans la fenêtre de pH 4-9 puisqu'elle est de -51 ± 1 mV/unité de pH. Dans le but d'étudier l'effet de fonctionnalisation, les mêmes expériences furent réalisées avec le PPy. La réponse fut également linéaire (R^2=0,9963) mais moins sensible (-48 ± 1 mV/unité de pH). La fonction acide carboxylique est donc bénéfique au niveau de la sensibilité du capteur.

Pour le PUP, le comportement est différent. Pour les pH inférieurs à 6, le potentiel est constant (≈405 mV/ECS). La dépendance au pH survient ensuite entre pH 6-9. Dans cette fourchette, la réponse est linéaire (R^2= 0,9944) mais la sensibilité est faible (-33 ± 1 mV/unité de pH). Cela est expliqué par l'absence de groupement protonable sur la chaîne alkyle. Ainsi, le seul site de protonation est le doublet de l'azote du cycle pyrrolique. Ce doublet étant stériquement encombré par la chaîne alkyle, la protonation est difficile et limitée. C'est probablement pour cette raison qu'au-delà d'une certaine concentration en protons ($[H^+]=10^{-6}$M à pH=6), tous les sites de protonation sont occupés et le potentiel reste constant même pour les concentrations en H^+ plus élevées. Lorsque leur concentration diminue (pH>6), ils peuvent se fixer sur les sites limités, mais suffisants, menant à une réponse potentiométrique linéaire aux variations de pH [184].

La réversibilité fut également investiguée en réalisant plusieurs « aller-retour » ainsi qu'en choisissant des valeurs aléatoires de pH. Elle est confirmée par les différences de potentiel négligeables pour une même valeur de pH.

c Influence du vieillissement de l'électrode modifiée

Afin de tester la stabilité dans le temps de l'électrode modifiée, les réponses potentiométriques des films furent étudiées durant une période de 30 jours dans la même fenêtre de pH (4-9). Les expériences furent également réalisées avec un dépôt de PPy pour étudier l'effet de fonctionnalisation. Pour le PUP, seule la partie linéaire de la réponse (pH 6-9) est investiguée.

Le Tableau 12 reporte les valeurs de sensibilité s et les coefficients de corrélation linéaire R^2 pour les différents films. L'incertitude sur la sensibilité est évaluée à ± 1 mV/unité de pH.

Polymère	1er jour	5ème jour	10ème jour	15ème jour	20ème jour	25ème jour	30ème jour
PPy							
s (mV/pH)	-48	-49	-42	-42	-40	-40	-40
R^2	0.9963	0.9925	0.9851	0.9875	0.9908	0.9924	0.9923
PPUA							
s (mV/pH)	-51	-54	-51	-53	-47	-50	-48
R^2	0.9951	0.9934	0.9995	0.9988	0.9950	0.9991	0.9965
PUP							
s (mV/pH)	-33	-32	-29	_	_	_	_
R^2	0.9944	0.9940	0.9980				

Tableau 12. Évolution des paramètres des réponses pH potentiométriques pour des films PPy, PPUA et PUP élaborés sur platine.

Le film PPUA est stable durant la période étudiée puisque la linéarité reste bonne (R^2 >0,9950). C'est aussi le cas pour le film PPy. Néanmoins, le film fonctionnalisé par la fonction acide carboxylique présente une meilleure sensibilité. En effet, le PPy exhibe une sensibilité de -48 ± 1 mV/unité de pH les premiers jours, puis elle diminue progressivement jusqu'à -40 ± 1 mV/unité de pH. Le PPUA, quant à lui, présente une sensibilité comprise entre -51 et -54 ± 1 mV/unité de pH les 15 premiers jours avant une diminution à -48 ± 1 mV/unité de pH le dernier jour. Cette meilleure sensibilité est attribuée à la fonction carboxylique qui facilite l'équilibre de protonation. Les taux de dopage pour le PPUA et le PPy ont été évalués respectivement par XPS à 24 et 25%. Une comparaison avec les réponses potentiométriques obtenues à partir d'électrodes modifiées par du PPPD, PANI, PEI ou PPI (résultats extraits de la littérature [182]) a été réalisée. Le film PPUA présente des meilleures

sensibilités et stabilité en comparaison aux autres dépôts. La fonctionnalisation du film par une fonction carboxylique s'avère donc être très judicieuse.

Le film PUP a le même comportement durant les 10 premiers jours (réponse constante pour pH<6 et linéaire pour pH>6). Néanmoins, la sensibilité de la partie linéaire décroît de -33 à -29 ± 1 mV/unité de pH. Au bout de ces 10 jours, le film est détérioré et les réponses potentiométriques deviennent aléatoires. La stabilité de ce dépôt est donc beaucoup plus limitée que les autres.

d Étude d'interférences

La présence d'autres espèces en solution peut être à l'origine d'interactions avec le film déposé. Dans ce cas, des interférences vis-à-vis des réponses pH sont possibles. L'addition de grandes quantités (>1M) de cations et d'anions fut réalisée dans les solutions tampons afin d'étudier leur influence sur les réponses potentiométriques des films PPy, PPUA et PUP. La présence d'ions tels que Li^+, K^+, Na^+, Cl^-, Ca^{2+} ou SO_4^{2-} n'a pas eu de conséquences sur les réponses de manière significative. Les films présentent donc une bonne sélectivité vis-à-vis des ions H^+. Seuls les anions CO_3^{2-} interfèrent avec les réponses des films puisque les sensibilités diminuèrent de plus de 15 ± 3 mV/unité de pH. Ces résultats sont cohérents avec ceux publiés par plusieurs auteurs [186, 189].

V. Étude de la biocompatibilité des films PPUA

Afin de permettre des applications biologiques, le dépôt polymère doit être biocompatible. Cette biocompatibilité peut être vérifiée grâce à la culture cellulaire. Plusieurs études ont prouvé la biocompatibilité du PPy en cultivant plusieurs types de cellules à sa surface : des cellules neuronales olfactives [190, 191], ostéoblastes [192], endothéliales [193, 194], keratinocytes [194]… Ainsi, les cellules adhèrent à la surface via des liaisons peptidiques entre les groupements acide carboxylique des protéines cellulaires et les fonctions amine du PPy, puis prolifèrent sur cette même surface. Une telle adhésion et prolifération est aussi possible sur le PPUA via les groupements amine des protéines cellulaires et les fonctions acide du PPUA.

Plusieurs techniques permettent de suivre l'évolution du nombre de cellules ayant adhéré et proliféré à la surface. Parmi les plus répandues, nous comptons le test de Mallassez à exclusion du bleu de tripan et le test enzymatique au MTT. Elles sont utilisées ici pour leur

fiabilité et leur simplicité. Les protocoles sont présentés en Annexe 4. Le fait d'utiliser deux techniques différentes est préférable pour des raisons de rigueur scientifique. La poly-L-lysine est étudiée ici en tant que référence. C'est un polymère connu pour sa biocompatibilité et son aptitude à permettre l'adhésion et la prolifération cellulaire. Elle est d'ailleurs utilisée pour des surfaces de culture commerciales. La biocompatibilité du PUP ne sera pas étudiée ici, ses propriétés de réponses pH n'étant pas considérées comme suffisantes. Les cellules cultivées sont des pheochromocytomes issues de cellules de rat appelées PC12. Elles sont largement utilisées comme cellules modèles lors d'études de cultures cellulaires. Les Figure 89 et Figure 90 présentent les résultats obtenus.

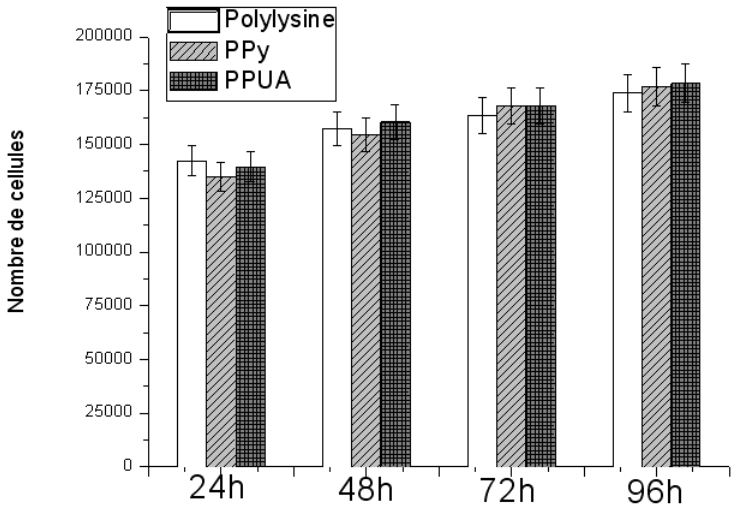


Figure 89. Prolifération d'une lignée cellulaire PC12 sur différentes surfaces polymères durant 4 jours. Test de Malassez.

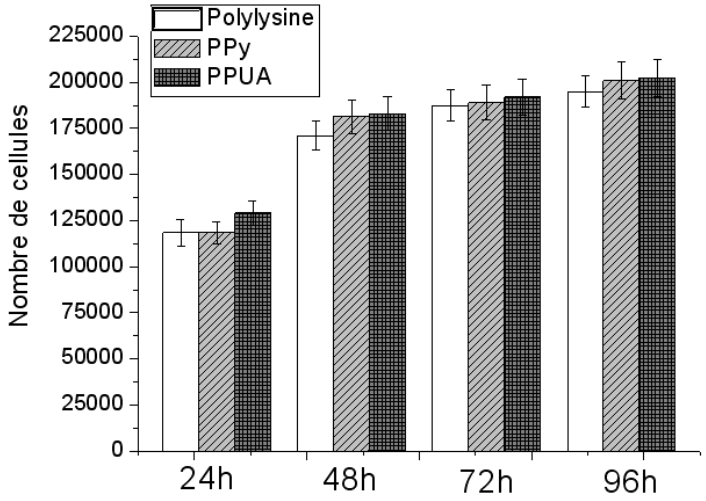


Figure 90. Prolifération d'une lignée cellulaire PC12 sur différentes surfaces polymères durant 4 jours. Test MTT.

Ces résultats montrent que le PPy et le PPUA présentent le même comportement que la polylysine vis à vis de la prolifération cellulaire. Ces polymères sont donc biocompatibles vu l'aptitude des cellules à adhérer et proliférer à leur surface. Cette biocompatibilité a déjà été démontrée pour le PPy et les présents résultats le confirment. Le PPUA serait donc un candidat intéressant pour l'élaboration de capteurs pH biocompatibles.

C. Étude de l'effet morphologique

Après avoir étudié l'effet de la nature chimique de la surface sur les réponses pH potentiométriques, l'effet du critère topographique est analysé. En dépit de son importance, la topographie de ces revêtements est un paramètre rarement exploré pour ce genre d'études. Effectivement, elle est difficilement contrôlable et varie fortement en fonction des conditions expérimentales. De plus, l'inhomogénéité des dépôts rend ce genre d'études encore plus difficiles. Nous avons vu dans la partie C que les ultrasons pouvaient s'imposer comme une technique efficace permettant un contrôle de ce paramètre en surface, tout en conservant les propriétés chimiques des films. Ainsi, la modulation isolée de ce paramètre devient possible, de même que l'étude de son effet sur les réponses pH.

Pour ce faire, un film polypyrrole est élaboré avec et sans ultrasons avant de procéder aux mesures potentiométriques dans les solutions tampons, comme précédemment. Afin de souligner l'effet morphologique, le film est d'abord élaboré sur une électrode de platine (surface 0,38 cm²) que nous qualifierons d'électrode macroscopique. Ainsi, l'effet de

morphologie sera amplifié. Dans un second temps, l'étude sera réalisée sur la microélectrode (surface 0,785 mm²) déjà utilisée pour les films fonctionnalisés.

I. Utilisation de l'électrode macroscopique modifiée dans des capteurs pH

Deux films PPy d'épaisseur 1 µm sont synthétisés à 1 V/ECS avec et sans ultrasons sur une électrode de platine de surface 0,38 cm² et un dépôt noir et homogène est obtenu. Les images MEB sont présentées Figure 91.

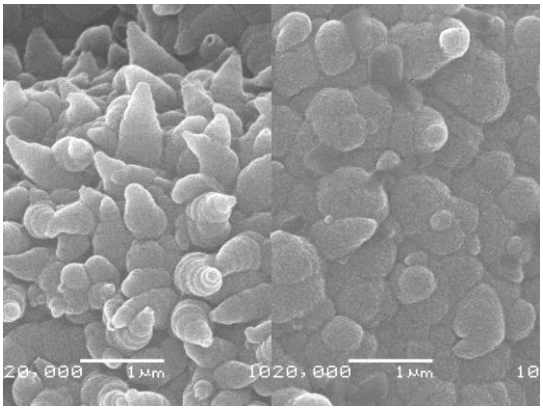


Figure 91. Images MEB d'un film PPy/ClO_4^- de 1 µm synthétisé à 1V/ECS sur platine en conditions silencieuses (à gauche) et sous ultrasons (droite).

La morphologie du film irradié semble plus homogène et plus compacte, comme attendu à la vue des précédents résultats présentés Partie C chapitre III.

Les temps de réponse sont sensiblement les mêmes pour les deux films. Ils varient entre 30 secondes et 1 minute. Les réponses sont réversibles.

La sensibilité pour les réponses pH potentiométriques des deux films est suivie durant 30 jours. Les valeurs sont reportées Tableau 13. Le coefficient de linéarité relevé est toujours au moins égal à 0,98.

	Temps (Jour)	1	3	6	8	10	15	22	25	30
Sensibilité (mV/unité de pH)	PPy US	-37	-36	-36	-37	-36	-36	-36	-35	-35
	PPy	-23	-21	-22	-21	-22	-21	-21	-22	-21

Tableau 13. Sensibilité des capteurs pH fabriqués à partir de films PPy élaborés sans et sous irradiation ultrasonore (US) sur macroélectrode.

La sensibilité diminue peu durant les 30 jours de l'étude: la réponse des deux films est stable dans le temps. Par contre, la sensibilité des films irradiés est bien meilleure que celle des films silencieux. Cela est probablement dû à la morphologie surfacique plus fine et plus homogène qui favorise les échanges entre le film et les protons.

II. Utilisation de l'électrode microscopique modifiée dans des capteurs pH

Deux films PPy d'épaisseur 1 µm sont synthétisés à 1 V/ECS avec et sans ultrasons sur la microélectrode de platine (surface 0,785 mm^2).

Le temps de réponse des films reste compris entre 30 secondes et 1 minute et leurs réponses sont réversibles.

La sensibilité pour les réponses pH potentiométriques des deux films est également suivie durant 30 jours. Les valeurs sont reportées Tableau 14. Le coefficient de linéarité est toujours au moins égal à 0,9850.

	Temps (Jour)	1	5	10	15	20	25	30
Sensibilité (mV/unité de pH)	PPy US	-50	-49	-48	-45	-42	-40	-40
	PPy	-48	-49	-42	-42	-40	-40	-40

Tableau 14. Sensibilité des capteurs pH fabriqués à partir de films PPy élaborés sans et sous irradiation ultrasonore (US) sur microélectrode.

La sensibilité des films se dégrade plus rapidement que sur les macroélectrodes, mais elle est beaucoup plus élevée. L'effet des ultrasons est moins marqué : la différence de sensibilité n'est pas significative. La faible taille de l'électrode ne permet pas d'observer un effet des modifications topographiques sur les réponses potentiométriques. De plus, pour de telles surfaces, les effets de bord deviennent non-négligeables.

D. **Bilan sur les capteurs pH**

La fonctionnalisation chimique de la couche polymère est un bon moyen d'améliorer les performances des capteurs. Le PPUA est un composé intéressant de ce point de vue ; la fonction acide carboxylique permet une réponse rapide, réversible, sensible et stable dans le temps. Une organisation moléculaire en surface est possible grâce à la présence de la longue chaîne carbonée. Ce polymère étant biocompatible, il est un candidat attrayant pour l'élaboration de capteurs pH biocompatibles en vue de mesures *in vivo*. D'autres applications biologiques pouvant tirer profit de tels groupements en surface peuvent également être envisagées, tels que les capteurs enzymatiques.

L'effet de différentes topographies, toutes choses égales par ailleurs, a aussi été étudié grâce à l'utilisation des ultrasons. Il en est ressorti de meilleurs résultats pour les surfaces fines et homogènes. Néanmoins, les effets ne deviennent plus visibles à partir d'un certain seuil de taille d'électrode. À une telle échelle, les effets de bords sont certainement très importants ce qui rend difficile le contrôle de la morphologie. Il serait également intéressant de profiter de cette possibilité de contrôle afin étudier l'effet de la topographie sur l'adhésion et la prolifération cellulaires. En effet, les mécanismes mis en jeu lors de ces phénomènes ne sont encore pas entièrement élucidés et l'ancrage des cellules sur ces surfaces organiques est très certainement influencé par la morphologie en surface.

Chapitre II - Protection contre la corrosion

A. **Revêtements de PPy pour protection contre la corrosion du zinc**

L'utilisation de polymères conducteurs en tant que couches protectrices contre la corrosion de divers métaux a été largement étudiée durant les dernières décennies, particulièrement dans les cas de la PANI, du PPy et de leurs dérivés [195-200]. Le fait que le polymère soit électroactif permet l'établissement d'un potentiel électrochimique à l'interface métal/polymère, menant à une courbure du niveau de Fermi [201]. Un transfert électronique entre les deux couches devient alors possible. L'électropolymérisation anodique sur des substrats oxydables est beaucoup plus difficile que sur des substrats inertes. En effet, une compétition a lieu entre l'oxydation du substrat et celle des monomères. Ainsi, le choix de l'électrolyte support *ad hoc* permettant la formation d'une couche pseudo-passive empêchant toute dissolution supplémentaire du substrat tout en permettant le passage du courant et le dépôt du film polymère est primordial. Le PPy a été électrodéposé avec succès en milieu aqueux sur de nombreux métaux actifs comme le cuivre [164, 202], le zinc [119, 203-207], le nickel [171], le fer [208-210] ou l'aluminium [211, 212]. Ce polymère conducteur est ainsi un des plus étudiés en tant que couche inhibitrice de corrosion.

La corrosion du zinc est un problème récurrent dans l'industrie automobile, puisque les pièces en acier sont souvent électrozinguées avant de subir un traitement passivant additionnel [213]. D'un point de vue environnemental, l'utilisation de polymères comme le PPy en tant que revêtement protecteur pourrait être une alternative intéressante à l'utilisation de revêtements à base de chrome menant à des problèmes de toxicité. Néanmoins, le coût élevé de ce type de traitement et la faible stabilité à l'air des polymères conducteurs rendent les applications industrielles encore très difficiles.

Le zinc étant un des métaux les moins nobles, la déposition électrochimique par voie anodique du PPy sur un tel substrat est relativement difficile, suite à une dissolution importante du zinc. Néanmoins, certaines études ont montré la possibilité d'y parvenir dans des électrolytes aqueux à base de sels de salicylate de sodium [206, 207] ou de tartrate de sodium [119, 204, 205]. Ce dernier mène à des films PPy homogènes et adhérents. De tels films PPy dopés aux ions tartrate permettent une protection non négligeable contre la corrosion du zinc [119]. Il est alors envisageable d'ajouter de faibles quantités d'inhibiteurs, comme les anions molybdate, au sein des films PPy afin d'améliorer les propriétés

protectrices des films [204]. Pour des métaux dont le potentiel standard est proche de celui du PPy (typiquement le fer), le mode de protection est anodique [214]. En revanche, pour des métaux possédant un potentiel d'oxydation relativement bas, comme le zinc, la protection par le film polymère est principalement due à un effet de barrière physique entre les espèces oxydantes et la surface à protéger. Ainsi, la morphologie du film protecteur est un paramètre crucial et une topographie fine et compacte est préférable.

La possibilité de contrôler cette topographie grâce aux ultrasons est alors mise à profit. Des films PPy sont synthétisés électrochimiquement sur zinc avec et sans irradiation ultrasonore. Après la caractérisation des propriétés du film, leur comportement anti-corrosion est investigué par différentes techniques électrochimiques. Des comparaisons ont été réalisées vis-à-vis de conversions de type Cr (III) et Cr (VI), utilisées comme références de traitements industriels.

B. **Préparation et caractérisation des substrats d'acier électrozingués**

Le protocole de zingage des substrats d'acier est présenté en Annexe 5. Le revêtement de zinc a une épaisseur de 8 ± 0,2 µm. La Figure 92 présente le profil SDL d'un substrat d'acier électrozingué. L'interface zinc/acier se situe à environ 30 secondes d'érosion. Au bout de 70 secondes, la couche de zinc a été entièrement traversée.

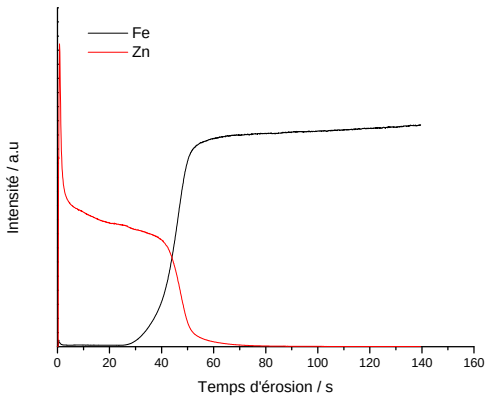


Figure 92. Profil SDL du substrat d'acier électrozingué

C. **Préparation et caractérisation des revêtements inorganiques Cr (III) et Cr (VI)**

Des substrats d'acier électrozingués ont été passivés avec des solutions à base de Cr (III) et Cr (VI) (procédures de traitements présentées en Annexe 5), puis caractérisés par des analyses de surface. La Figure 93 montre les profils SDL des substrats traités. La couche Cr (III) semble être la plus compacte et la plus homogène.

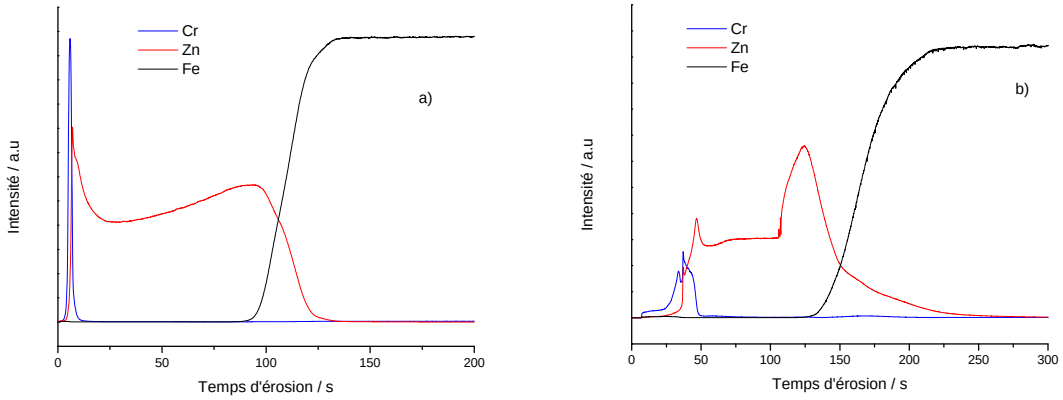


Figure 93. Profil SDL d'un substrat d'acier zingué traité par un revêtement a) Cr (III) et b) Cr (VI).

La Figure 94 montre les micrographes MEB obtenus pour les deux dépôts. Dans tous les cas, la structure surfacique est très fine. Néanmoins, le revêtement Cr (VI) est le plus homogène en surface.

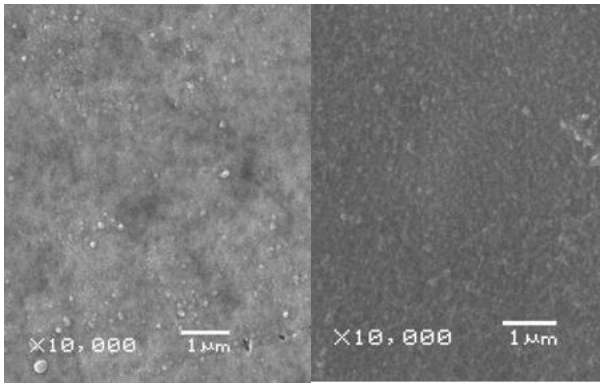


Figure 94. Images MEB des revêtements Cr (III) (droite) et Cr (VI) (gauche) sur acier électrozingué.

D. Électrosynthèse et caractérisation des films PPy sur Zn

I. Comportement des substrats zingués dans différents électrolytes aqueux

Le comportement électrochimique des substrats acier électrozingués est étudié dans quatre électrolytes aqueux différents : le perchlorate de lithium, le tartrate, l'oxalate et le salicylate de sodium. Pour des raisons de lisibilité, seul le premier cycle des voltamétries cycliques est présenté.

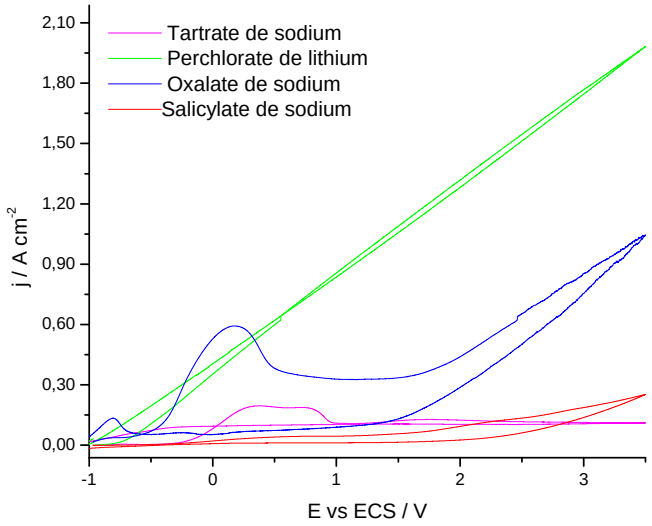


Figure 95. Comportement électrochimique des substrats d'acier électrozingués plongés dans différents électrolytes aqueux. Les milieux ne contiennent aucun monomère. La vitesse de balayage est de 100 mV/s.

En milieu perchlorate de lithium, l'oxydation du zinc commence dès -1V/ECS pour mener à une dissolution continue empêchant la passivation du matériau. En milieu oxalate de sodium, la surface de zinc présente un fort pic d'oxydation atteignant 0,6 A/cm² correspondant à la dissolution/passivation de la surface. Cependant, la couche formée n'est pas très protectrice : le courant actif reste relativement élevé après la formation du pic (0,3 A/cm²) avant sa rupture à 1,5 V/ECS.

Dans les milieux tartrate et salicylate de sodium, la dissolution du zinc est très limitée grâce à la formation d'une couche passive efficace dans les deux cas. Dans le cas du salicylate de sodium, une couche noire d'oxyde se forme à la surface et semble commencer à se rompre aux alentours de 2,5 V/ECS. Pour le milieu tartrate de sodium, la couche passive reste stable aux potentiels élevés. Ainsi, ce milieu semble être le plus efficace en terme de passivation du zinc. Ces résultats sont en accord avec la littérature [204].

II. Élaboration de films PPy par voie potentiostatique avec et sans ultrasons

1. *Synthèse électrochimique*

À la suite des analyses précédentes, nous avons choisi le milieu tartrate de sodium en tant qu'électrolyte support lors de la synthèse électrochimique du PPy. Pour améliorer les propriétés anti-corrosion du film organique, une faible quantité de molybdate (5 mM) est ajoutée à la solution de polymérisation afin d'incorporer ces anions inhibiteurs de corrosion au sein de la matrice polymérique. À ce propos, une étude préliminaire fut réalisée par Tsuchiya *et al.* [204] démontrant le bénéfice d'une telle incorporation.

Afin de contrôler la quantité de polymère déposée et obtenir des résultats comparables, les revêtements polymériques sont réalisés par chronocoulométrie. La forte couche passive formée en milieu tartrate ne permet pas le dépôt du film pour des potentiels inférieurs à 2,5 V/ECS. À un potentiel de 3 V/ECS, un film homogène de PPy peut être généré à la surface. Ainsi, des films sont élaborés à ce potentiel avec et sans irradiation ultrasonore, pour différentes quantités de charge : 1 ; 3 ; 4 ; 5 et 6 C/cm². Les films PPy élaborés à un tel potentiel en milieu aqueux sont évidemment fortement suroxydés. Néanmoins, l'effet de protection principal recherché étant un effet de barrière physique, la mauvaise conductivité des films n'est pas gênante. Pour le dépôt à 1 C/cm², aucun film de PPy n'est visible à la surface mais seulement un dépôt gris-blanc correspondant à une couche d'oxyde de zinc.

2. *Caractérisation morphologique par profilomètre optique*

La morphologie de surface est contrôlée par profilomètre optique pour les différents dépôts de PPy. Dans tous les cas, les ultrasons mènent à un net affinement de l'état de surface. En effet, la rugosité moyenne de la surface montre une diminution allant de 32 à 47% lors de l'utilisation des ultrasons. Les raisons de cet affinement ont été discutées dans la Partie C Chapitre 3. Le Tableau 15 présente ces valeurs de rugosités moyennes.

Densité de charge durant la synthèse (C/cm²)	3	4	5	6
Conditions silencieuses (µm)	11.1	15.3	12.1	9.4
Ultrasons (µm)	6.7	9.0	8.2	5.0

Tableau 15. Rugosités moyennes de surface de films PPy élaborés sur acier zingué à 3V/ECS en milieu aqueux (0.5 M Py + 0.2 M tartrate + 5 mM molybdate) avec et sans ultrasons à différentes quantités de charge.

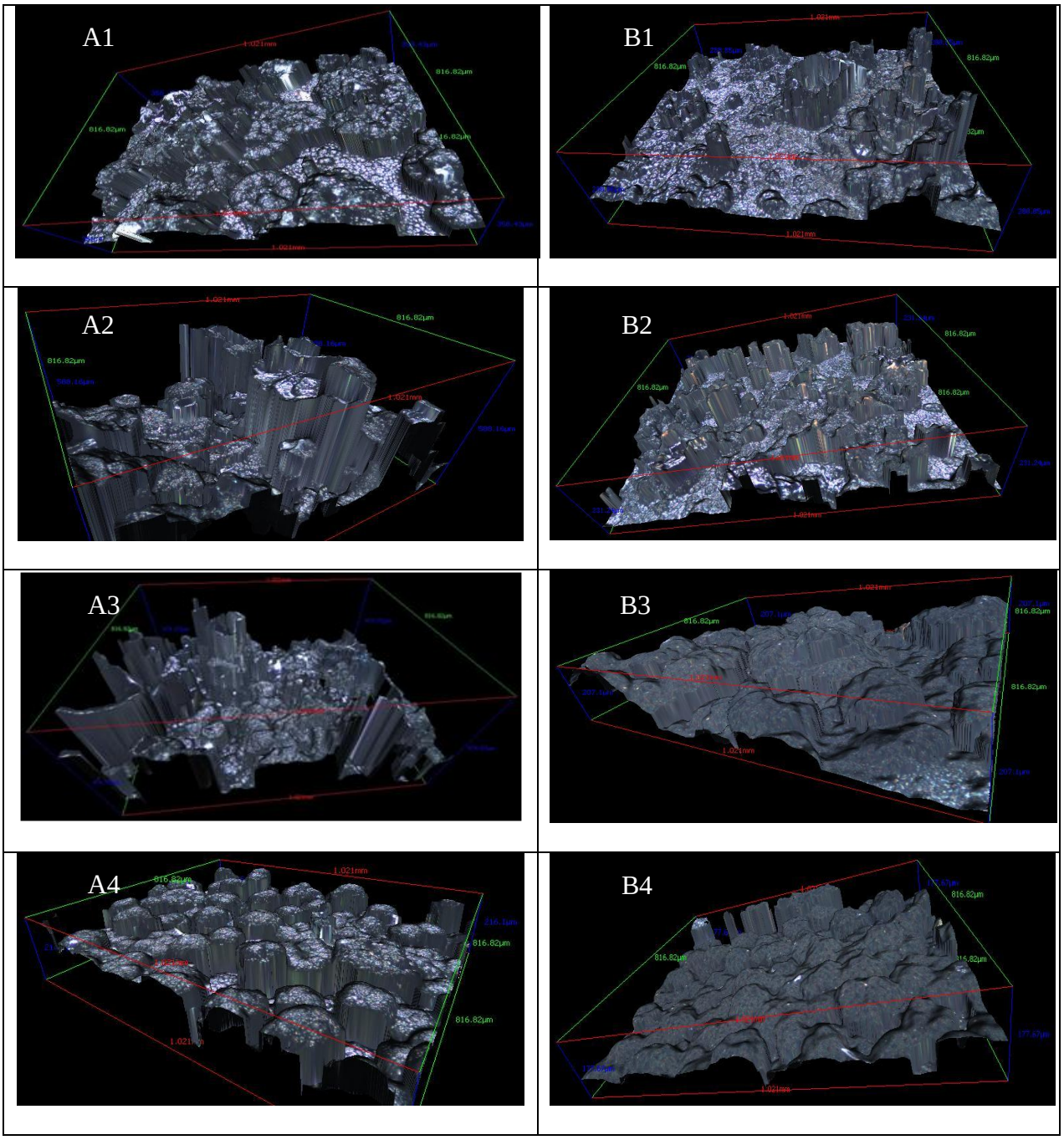


Figure 96. Images de profilométrie optique pour des films PPy électrosynthétisés (A) sans ultrasons et (B) sous ultrasons en solution aqueuse contenant (0.5M Py + 0.2M tartrate + 5 mM molybdate). Les films sont déposés à 3 V/ECS pour des densités de charge de (A1; B1) 3 C/cm^2 (A2; B2) 4 C/cm^2 (A3: B3) 5 C/cm^2 (A4; B4) 6 C/cm^2.

Seul l'échantillon obtenu pour 6 C/cm² présente une bonne homogénéité de surface indépendamment de la sonication. Effectivement, les revêtements obtenus pour des quantités de charge inférieures sont beaucoup moins homogènes, particulièrement pour les revêtements non irradiés. Une texture surfacique compacte et homogène étant largement préférable pour l'effet protecteur, les films PPy sont synthétisés à 6 C/cm² pour la suite de l'étude.

E. Caractérisation des revêtements PPy utilisés en tant que revêtements protecteurs

Les films PPy élaborés sur substrat d'acier zingué à 3 V/ECS pour 6 C/cm² sont caractérisés avant leur utilisation en tant que revêtements protecteurs. La structure moléculaire est étudiée par XPS (Figure 97) tandis que la morphologie est observée au MEB (Figure 98).

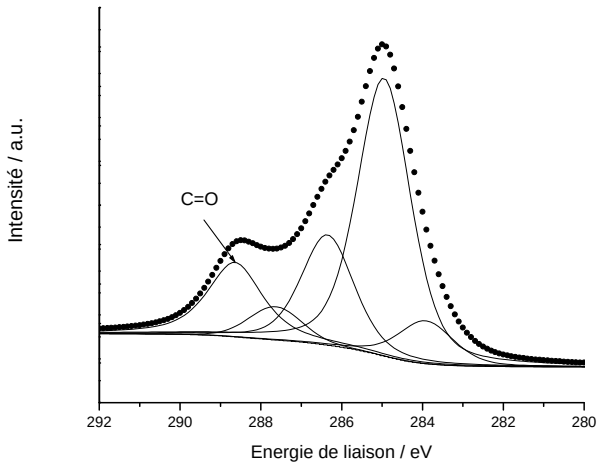


Figure 97. Région C1s de l'analyse XPS du PPy élaboré sur acier zingué à 3 V/ECS pour 6 C/cm² dans une solution aqueuse (0.2 M sodium tartrate + 5 mM sodium molybdate + 0.5 M Py).

La région C1s est analysée. Aucune différence n'est visible entre les films élaborés avec ou sans ultrasons. Cinq composantes sont visibles à 283,9 eV (C_β); 285 eV (C_α); 286,4 eV (C=N et polaron C-N^+); 287,6 eV (bipolaron C=N^+) et 288,6 eV (C=O). Cette dernière est particulièrement abondante, conséquence de la suroxydation des films élaborés en milieu aqueux à un potentiel inhabituellement élevé.

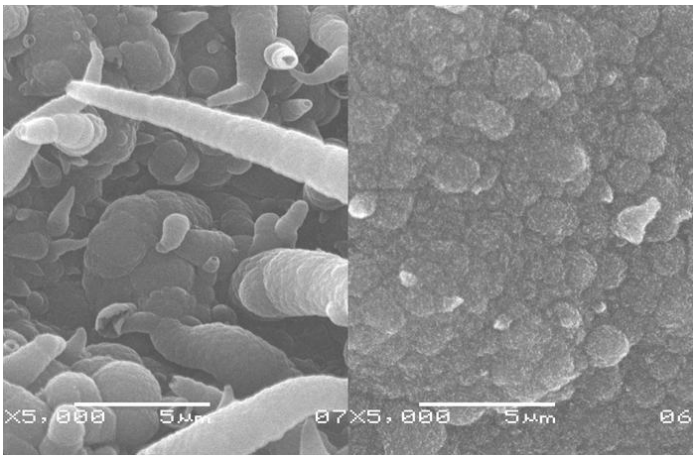


Figure 98. Images MEB d'un film PPy élaboré sur acier zingué à 3 V/ECS pour 6 C/cm² dans une solution aqueuse (0.2 M sodium tartrate + 5 mM sodium molybdate + 0.5 M Py) sans ultrasons (gauche) et sous ultrasons (droite).

Les images MEB sont en accord avec les observations au profilomètre optique puisqu'elles révèlent aussi un net affinement de la topographie sous ultrasons. En conditions silencieuses, la morphologie est très rugueuse avec une croissance colonnaire. Les agrégats formés ont une taille variant d'environ 1 à 5 µm. Sous irradiation, la morphologie est beaucoup plus homogène et plus compacte avec des nodules d'environ 1-2 µm.

F. Tests de corrosion

Pour étudier la protection contre la corrosion des différents revêtements, plusieurs techniques ont été utilisées. Ainsi, différents tests électrochimiques sont réalisés en milieu aqueux salin (3,5% NaCl).

I. Suivi du potentiel libre

L'évolution du potentiel libre des différents échantillons est investiguée afin d'obtenir des informations quant à la stabilité des revêtements en milieu agressif.

Les substrats d'acier zingués non traités montrent un potentiel libre constant de -1,05 V/ECS durant toute la durée de l'expérience (courbe non présentée). Un précipité blanc apparaît à la surface juste après l'immersion en milieu salin témoignant de l'oxydation de la couche de zinc. Néanmoins, celle-ci protège la couche d'acier puisque le potentiel libre de cette dernière n'est jamais atteint.

Pour les échantillons traités au Cr (III) et Cr (VI), le même potentiel libre est obtenu mais aucun précipité d'oxyde n'est visible : on a un effet protecteur de la surface. La similitude

entre les potentiels libres des revêtements métalliques et de la couche sous-jacente provient certainement d'inhomogénéité au sein de la couche passive.

La Figure 99 présente l'évolution du potentiel libre pour les revêtements organiques synthétisés en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore.

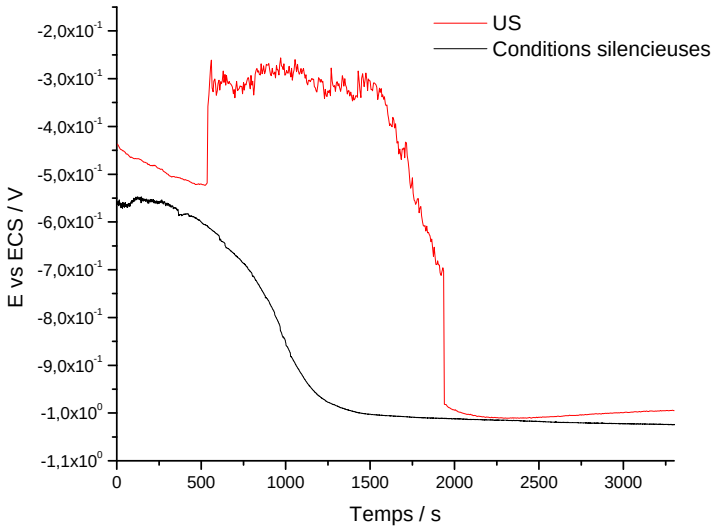


Figure 99. Suivi du potentiel libre dans une solution de NaCl (3,5% wt) de substrats d'acier électrozingués recouverts par un film PPy élaboré sans et sous ultrasons (US).

Pour le revêtement PPy non irradié, le potentiel reste entre -570 et -550 mV/ECS pendant les premières 250 secondes d'immersion. Il diminue ensuite progressivement suite à la dégradation du film jusqu'à atteindre le potentiel du zinc au bout de 1500 secondes. Le PPy obtenu sous ultrasons présente un potentiel libre plus élevé. Il reste situé entre environ -500 et -400 mV/ECS malgré des fluctuations du signal provenant probablement de l'attaque du film par les espèces corrosives. Au bout de 1500 secondes, la couche se détériore et le potentiel diminue brusquement jusqu'à atteindre le potentiel actif du zinc à 2000 secondes. Les dépôts polymères présentent donc un comportement protecteur vis-à-vis du substrat d'acier zingué mais le PPy irradié maintient le zinc dans le domaine passif beaucoup plus longtemps que le PPy non irradié (>500 s). La structure plus dense, homogène et compacte observée au MEB pour les films sous ultrasons permet un effet de barrière physique beaucoup plus efficace.

II. Tests de chronopotentiométrie

Afin de compléter les résultats, une forte agression des échantillons est simulée. Ainsi, un courant de 10 mA/cm² est appliqué et l'évolution du potentiel est suivie. La Figure 100 présente le comportement du substrat d'acier zingué sans aucun revêtement protecteur.

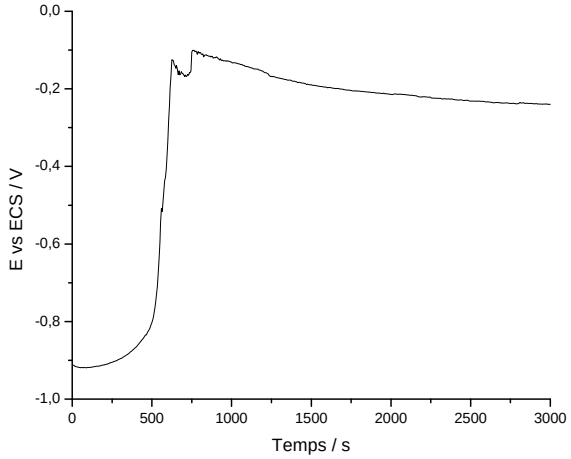


Figure 100. Chronopotentiométrie à j fixée (10 mA/cm²) dans une solution de NaCl (3,5% wt) d'un substrat d'acier zingué

Sur cette courbe, le comportement sacrificiel du zinc est révélé. Effectivement, durant les 200 premières secondes la couche superficielle de zinc semble stable avec un potentiel constant d'environ -910 mV/ECS. S'en suit une dégradation progressive avec un potentiel évoluant vers celui de l'acier à protéger. Au bout de 500 secondes la couche zinguée est partiellement détruite et le potentiel retombe sur celui de l'acier (≈ -200 mV/ECS). L'effet protecteur du zinc devient donc obsolète au bout d'environ 500 secondes.

Dans ces conditions, il devient évident qu'une protection supplémentaire serait utile. Le comportement des passivations inorganiques est donc analysé dans les mêmes conditions expérimentales (Figure 101).

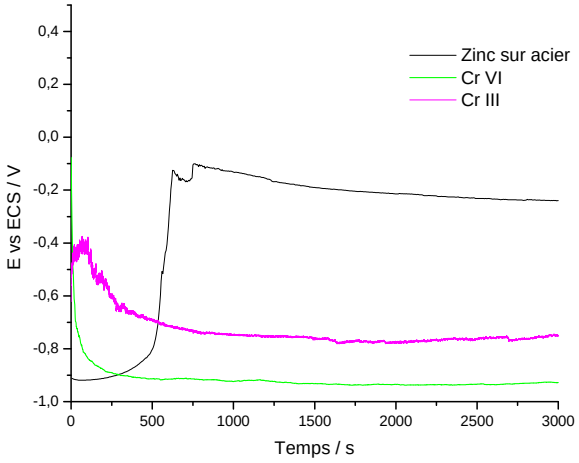


Figure 101. Chronopotentiométrie à j fixée (10 mA/cm²) dans une solution de NaCl (3,5% wt) d'un substrat d'acier zingué traité par revêtement Cr (III) et Cr (VI).

Les comportements des revêtements Cr (III) et Cr (VI) sont similaires. Leur potentiel diminue rapidement durant les premières 250 secondes avant d'atteindre un potentiel stable, proche de celui du zinc. Durant toute la durée de l'expérience, la surface d'acier n'est jamais atteinte. Ces couches permettent une protection efficace en milieu fortement agressif. Le bien-fondé de leur large diffusion dans l'industrie est confirmé.

Les revêtements organiques sont ensuite exposés aux mêmes conditions. Les résultats sont reportés sur la Figure 102.

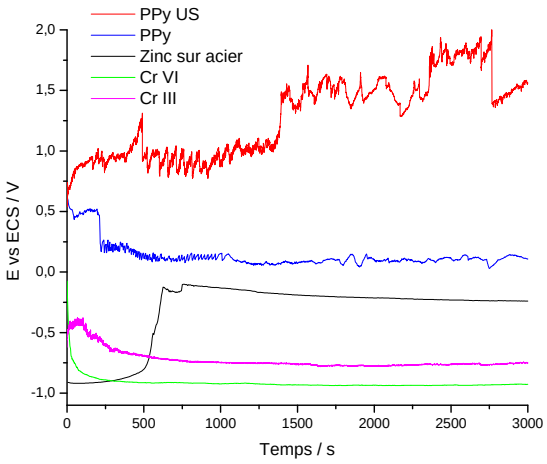


Figure 102. Chronopotentiométrie à j fixée (10 mA/cm²) dans une solution de NaCl (3,5% wt) de substrats d'acier électrozingués recouverts par différents revêtements. Les revêtements PPy sont élaborés sans et sous ultrasons (US) à 3 V/ECS pour 6 C/cm².

Les revêtements organiques présentent les potentiels les plus nobles. L'effet protecteur se révèle être le plus efficace pour ce type de dépôts. Effectivement, ni la surface d'acier ni la surface de zinc ne semblent être attaquées. Les potentiels de surface observés sont bien au-dessus de ceux caractéristiques de ces couches sous-jacentes. Néanmoins, le film organique semble interagir avec l'environnement agressif de manière complexe dans les deux cas, des fluctuations du potentiel étant visibles. Ceci peut entraîner des doutes quant à leur tenue à long terme.

III. Courbes de polarisation

Les potentiels et courants de corrosion sont déterminés en traçant les droites de Tafel, suite à l'extrapolation des courbes de voltamétrie linéaire en milieu salin (NaCl 3,5%).

Le comportement du substrat d'acier zingué à protéger est d'abord observé (Figure 103).

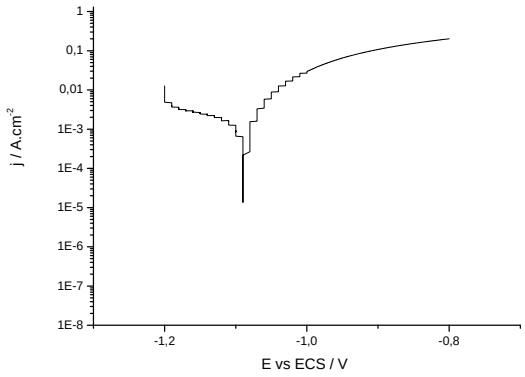


Figure 103. Courbe de polarisation d'un substrat d'acier zingué réalisée dans une solution de NaCl (3,5% wt).

Le potentiel de corrosion E_{corr} du substrat zingué est égal à -1088 ± 50 mV/ECS tandis que la densité de courant de corrosion j_{corr} est relativement élevée (1006 ± 100 µA/cm²).

L'étude des passivations inorganiques est ensuite envisagée, afin d'observer leur comportement électrochimique (Figure 104).

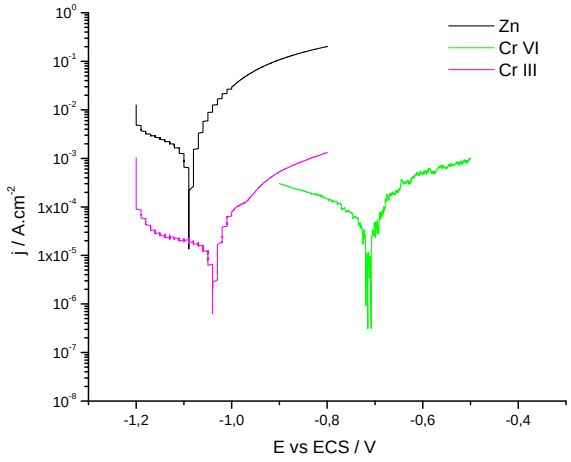


Figure 104. Courbes de polarisation réalisées dans une solution de NaCl (3,5% wt) de substrats d'acier zingués recouverts par des revêtements Cr (III) et Cr (VI).

Le comportement protecteur des revêtements chromés est confirmé par cette méthode d'analyse. En effet, les densités de courant de corrosion chutent de manière drastique suite à leur présence en surface. Dans le cas du Cr (VI) une chute du courant de corrosion de 88% est observée (j_{corr} = 116 ± 5 µA/cm²) tandis qu'elle atteint une valeur de 98% pour le Cr (III) (j_{corr} = 14 ± 3 µA/cm²). Ce dernier revêtement semble donc être le plus efficace vis-à-vis de la protection du substrat. Néanmoins, son potentiel de corrosion est très similaire à celui du substrat non traité (E_{corr} = -1038 ± 30 mV/ECS) tandis que dans le cas du Cr (VI), des potentiels plus anodiques sont mis en évidence (E_{corr} = -713 ± 20 mV/ECS). Certaines inhomogénéités de surface localisées pourraient être à l'origine de ces valeurs de potentiel proches de celles du substrat non traité.

Le comportement des couches polymères conducteurs est analysé dans un troisième temps pour permettre une comparaison avec les revêtements chromés de référence. Les courbes de polarisation sont présentées Figure 105.

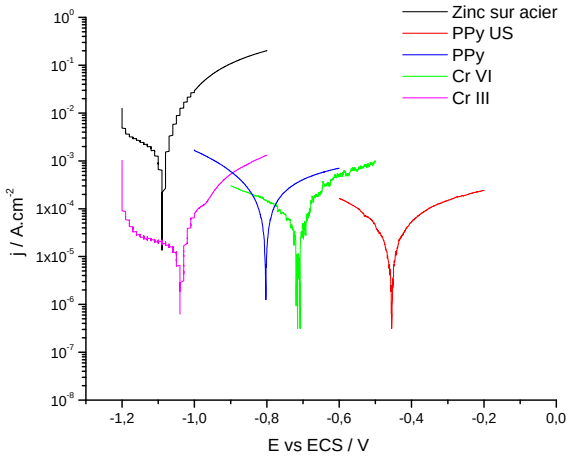


Figure 105. Courbes de polarisation réalisées dans une solution de NaCl (3,5% wt) de substrats d'acier zingués recouverts par différents revêtements. Les revêtements PPy sont élaborés sans et sous ultrasons (US) à 3 V/ECS pour 6 C/cm².

À l'instar des passivations inorganiques, les traitements organiques conduisent à une nette diminution des densités de courant de corrosion. Leur comportement anti-corrosion est ainsi confirmé. Le film irradié a un effet protecteur supérieur au film élaboré en conditions silencieuses (j_{corr} = 11 ± 5 µA/cm^2 sous ultrasons contre 191 ± 10 µA/cm^2 sans ultrasons). L'explication réside dans une morphologie plus homogène et plus compacte, assurant un effet barrière plus efficace. Pour le PPy irradié, une forte augmentation du potentiel de corrosion est aussi à noter par rapport au film non irradié (E_{corr} = -455 ± 40 mV/ECS sous ultrasons contre -804 ± 90 mV/ECS en conditions silencieuses). Il est également intéressant de noter que les valeurs de densités de courant de corrosion sont proches pour les revêtements Cr (III) et PPy US d'une part, et pour Cr (VI) et PPy d'autre part.

La dégradation du PPy au contact des agents atmosphériques constitue un inconvénient majeur quant à l'utilisation de ces films en tant que revêtements anti-corrosion. Pour pallier à ce problème, une amélioration de leurs propriétés mécaniques peut être envisagée afin de conférer au film PPy une meilleure adhérence et une meilleure stabilité. Les dépôts sol-gel sont parmi les candidats les plus adéquats, comme l'ont montré plusieurs travaux menés par Pierre Audebert et Jacques Pagetti au début des années 2000 [215, 216].

Afin de combiner les bonnes propriétés protectrices des dépôts PPy irradiés aux propriétés mécaniques des dépôts solgel, un film PPy est synthétisé électrochimiquement sous ultrasons avant d'être recouvert par le dépôt inorganique. Le protocole pour élaborer ces revêtements hybrides est présenté en Annexe 5.

La Figure 106 présente la courbe de polarisation obtenue afin de permettre une comparaison avec les revêtements précédents.

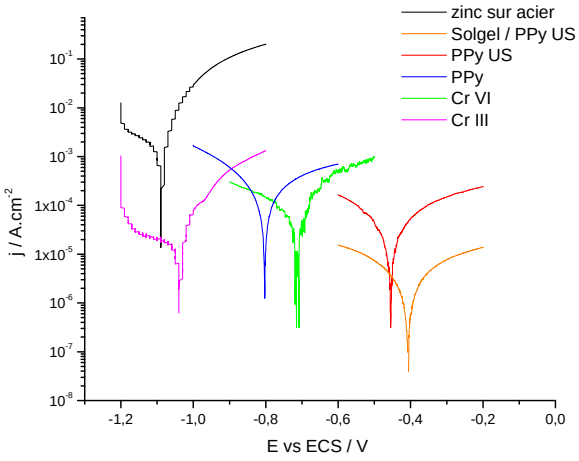


Figure 106. Courbes de polarisation réalisées dans une solution de NaCl (3,5% wt) de substrats d'acier zingués recouverts par différents revêtements. Les revêtements PPy sont élaborés sans et sous ultrasons (US) à 3 V/ECS pour 6 C/cm². La procédure suivie pour le revêtement solgel est présentée en Annexes.

Le revêtement solgel est naturellement le plus efficace de tous contre la corrosion du substrat d'acier zingué. Le potentiel de corrosion pour ce dépôt avoisine celui du PPy US (E_{corr} = -408 ± 5 mV/ECS) tandis que la valeur de densité de courant de corrosion correspondante est extrêmement faible (j_{corr} = 0,63 ± 0,05 µA/cm^2).

Le Tableau 16 résume toutes les valeurs de densités de courant et de potentiels de corrosion des différents revêtements extraites de l'extrapolation de Tafel des courbes de polarisation.

Echantillons	E_{cor} (mV/ECS)	j_{cor} (µA/cm^2)
Zinc seul	-1088 ± 50	1006 ± 100
Zinc + Cr III	-1038 ± 30	14 ± 3
Zinc + Cr VI	-713 ± 20	116 ± 5
Zinc + PPy	-804 ± 90	191 ± 10
Zinc + PPyUS	-455 ± 40	11 ± 5
Zinc + PPyUS + Sol Gel	-408 ± 5	0,63 ± 0,05

Tableau 16. Bilan des valeurs obtenues E_{cor} et J_{cor} pour les substrats d'acier zingués recouverts par les différents revêtements étudiés.

G. **Bilan sur les études anti-corrosion**

Des revêtements organiques et inorganiques ont été déposés sur des substrats d'acier électrozingués et étudiés en termes de comportement de protection contre la corrosion. Des revêtements industriels Cr (III) et Cr (VI) ont été utilisés en tant que référence.

Les dépôts PPy agissent également comme revêtements protecteurs, principalement par un effet de barrière physique entre les espèces corrosives et la surface métallique. Les films élaborés sous ultrasons présentent une morphologie de surface plus dense, compacte et homogène que les films non irradiés. Ainsi, ces propriétés sont ressenties sur leur comportement anti-corrosion nettement supérieur.

Enfin, un traitement sol-gel sur de tels films irradiés est judicieux puisqu'il permet d'atteindre un fort degré de protection avec des courants de corrosion extrêmement faibles. Une étude plus approfondie sur le rôle de l'incorporation d'inhibiteurs de corrosion au sein des films polymères sous ultrasons est une perspective intéressante à ce travail.

Chapitre III - Le système de masquage sélectif

A. Intérêt de l'étude

La fonctionnalisation de surface ne consiste pas forcément à élaborer un même revêtement sur toute la zone traitée. Deux dépôts de nature différente peuvent être réalisés sur une même surface, lui permettant d'exhiber deux zones aux propriétés différentes. Ce type de substrat peut être appelé substrat « biphasé ». L'utilité d'un tel substrat aux propriétés de surface variées (structurales, morphologiques, conductrices, tribologiques…) peut être multiple. Ainsi, dans notre cas, l'élaboration d'un substrat support de culture cellulaire fut notre motivation. En effet, l'étude de l'adhésion et la prolifération préférentielle de certains types de cellules sur un des deux revêtements présents en surface permettrait de mieux détailler les mécanismes de tels phénomènes ainsi que l'influence de différents paramètres, notamment la morphologie. L'historique de nos compétences et de nos collaborations nous a mené à choisir la confection d'un substrat recouvert de deux films organiques différents : une monocouche auto-assemblée (SAM) entourée d'un film PPy.

Afin d'élaborer un tel substrat, il est nécessaire de masquer une zone choisie de la surface lors d'une première étape, simultanément à la réalisation d'un des deux dépôts. La seconde consistant à réaliser le deuxième revêtement sur la zone préalablement protégée. Différentes techniques sont possibles pour l'étape de masquage. L'utilisation d'un ruban adhésif est la plus simple. Néanmoins, lors de son retrait, des impuretés persistent à la surface. La photolithographie est certainement la technique la plus efficace, tant au point de vue de la propreté du masquage que sur celui de sa résolution spatiale. Elle est aussi la technique la plus coûteuse et nécessitant le plus grand nombre d'étapes. De nombreux produits chimiques (résines, révélateurs…) sont utilisés, impliquant des rejets supplémentaires indésirables pour l'environnement.

Des études réalisées sur l'électrosynthèse du PPy sur cuivre sous irradiation ultrasonore ont révélé un effet diffèrent en fonction du sel support utilisé. Dans certains cas, l'onde ultrasonore favorise le dépôt et améliore les propriétés du film. Dans d'autres, elle empêche le dépôt à la surface. Ce comportement sélectif a été mis à profit pour développer une nouvelle technique de dépôt sélectif par masquage (Figure 107).

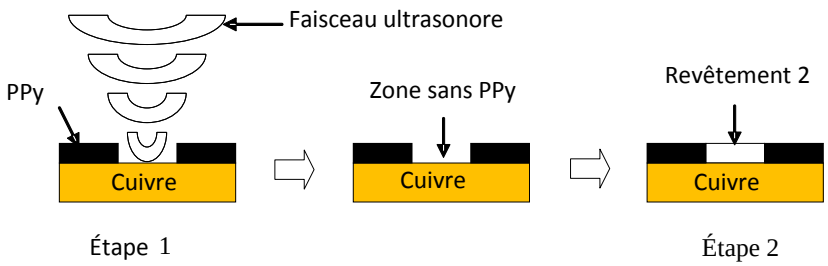


Figure 107. Étapes d'élaboration du substrat biphasé.

Ce chapitre s'applique à présenter cette nouvelle méthode de masquage acoustique pour l'élaboration d'un substrat biphasé. La première partie présente les résultats préliminaires obtenus lors de l'étude sur cuivre. Le masquage aux ultrasons focalisés et la réalisation du substrat biphasé sont abordés dans la dernière partie.

B. Comportement du cuivre dans différents électrolytes aqueux

Afin de trouver un électrolyte approprié au dépôt de PPy sur cuivre, différents électrolytes supports sont étudiés. Le comportement du métal dans les différents milieux aqueux est observé par voltamétrie cyclique. Les travaux du groupe de Pierre-Camille Lacaze concernant la polymérisation électrochimique sur cuivre furent choisis comme références [206, 217, 218].

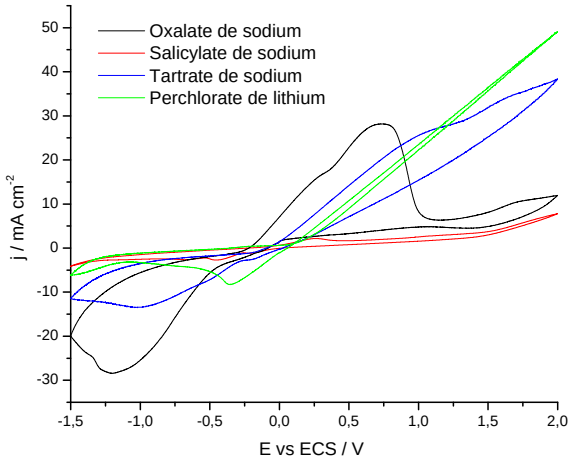


Figure 108. Comportement électrochimique du cuivre dans différents électrolytes aqueux. Concentration en sel 0,1 M. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Pour des raisons de lisibilité, seul le premier cycle est présenté. Dans le milieu oxalate de sodium, le cuivre présente un fort courant de pic d'oxydation (≈ 30 mA/cm²) correspondant à la dissolution et la passivation du substrat. Des études antérieures ont montré la formation de complexes Cu (II) dans ce milieu [219]. La couche semble avoir un bon effet passivant puisque sa formation est suivie d'une nette diminution de la densité de courant. Dans le milieu salicylate de sodium, l'oxydation du Cu est très faible. Un pic aux alentours de 0,2V/ECS est dû à la formation d'une couche passive de complexes Cu (II). Un faible courant d'oxydation (< 3 mA/cm²) persiste après ce pic.

Dans le milieu tartrate de sodium, le comportement du cuivre est complexe. Plusieurs pics sont formés entre 0,1 et 1,6 V/ECS. Ce comportement fut attribué au caractère multidendate des anions tartrate ainsi qu'à ses différents sites ionisables, qui ont pour conséquence la formation de complexes fortement dépendante du pH [219]. Aucune diminution du courant n'est observée après la formation de la couche d'oxyde : le Cu se dissous continuellement puisqu'il n'y a pas formation d'une couche passive efficace.

Le milieu perchlorate de lithium conduit aussi à une sévère dissolution du substrat sans phénomène de passivation. L'oxydation de l'électrode commence dès 0,1 V/ECS, puis le courant augmente progressivement jusqu'à 45 mA/cm².

En conséquence, cette étude montre que le milieu le plus efficace en terme de passivation du cuivre semble être le salicylate de sodium, suivi de l'oxalate de sodium. En effet, dans ces deux milieux une forte couche passive est formée et reste protectrice jusqu'à 2V/ECS. L'élaboration du film PPy étant usuellement réalisée vers 1V/ECS, il est évident de ne considérer que ces deux sels en tant que sel support lors de la synthèse électrochimique des films polymères. Les deux autres milieux présentent des courants d'oxydation bien trop élevé à ce potentiel.

C. **Effets des ultrasons sur la passivation du cuivre**

Préalablement à l'élaboration du PPy sur Cu sous irradiation ultrasonore, le comportement du substrat métallique est étudié sous sonication. Le perchlorate de lithium et le tartrate de sodium ne sont pas testés, du fait de leur inefficacité à passiver la surface de cuivre.

I. En milieu oxalate de sodium

Le comportement électrochimique du Cu en milieu aqueux oxalate de sodium (0,1 M) est étudié par voltamétrie cyclique, en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore.

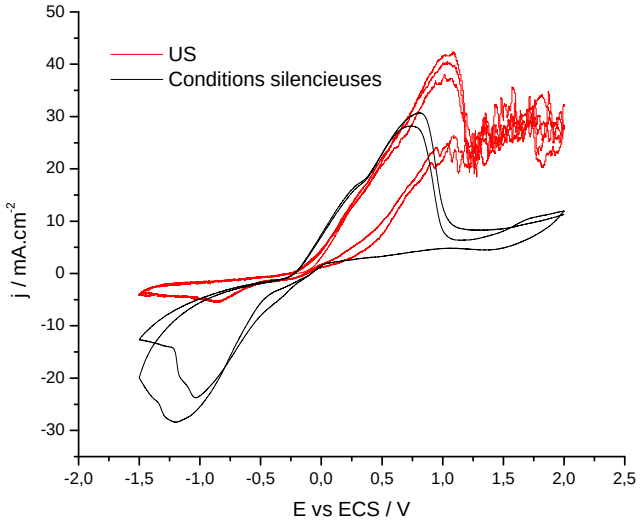


Figure 109. Effet des ultrasons (500 kHz ; 25 W) sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu aqueux oxalate de sodium (0,1 M). Vitesse de balayage : 100 mV/s.

La densité de courant du pic d'oxydation passe de 30 mA/cm² à 42 mA/cm² en présence d'ultrasons. À proximité d'une surface acoustiquement réfléchissante comme le cuivre, l'activité ultrasonore est très grande menant à une augmentation du transfert des anions oxalate à la surface de cuivre. Ainsi, la formation d'espèces oxydées est facilitée par une meilleure agitation à l'électrode. Ces espèces formées sont ensuite « balayées » par les effets de l'onde sonore (microjets, ondes de choc…) permettant un constant renouvellement des espèces en surface et une dissolution supplémentaire du cuivre, expliquant l'augmentation du courant d'oxydation sous ultrasons. En effet, les valeurs de la densité de courant dans le domaine de passivation sont plus élevées sous ultrasons (4 fois plus élevées à 1V/ECS), démontrant des propriétés passivantes beaucoup moins efficaces, en même temps que la formation d'une grande quantité d'espèces oxydées.

Lors du balayage vers les potentiels négatifs, la plupart des espèces oxydées formées ont été retirées de la surface par l'effet érosif des ultrasons [220], expliquant la forte diminution observée du courant cathodique.

Afin d'approfondir l'étude, l'influence de la puissance ultrasonore est investiguée. La Figure 110 reporte les voltampérogrammes obtenus pour trois puissances électriques fournies au transducteur de 10, 25 et 40 W. Rappelons que ces puissances correspondent à des puissances acoustique transmises au milieu d'environ 5, 16 et 26 W, respectivement ; comme l'a montré la caractérisation calorimétrique reportée dans le chapitre II de la Partie B.

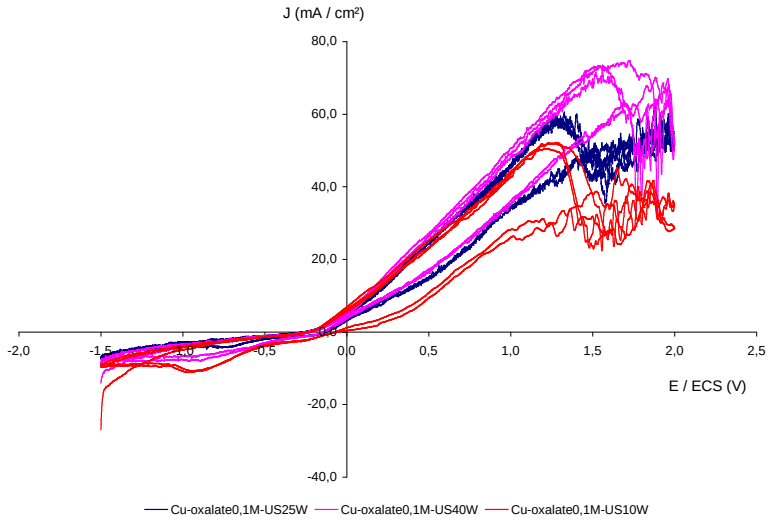


Figure 110. Effet de la puissance des ultrasons (500 kHz) sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu aqueux oxalate de sodium (0,1 M). Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Le comportement de la surface métallique reste globalement le même, indépendamment de la puissance appliquée. Néanmoins, le palier du domaine passif augmente d'intensité avec la puissance acoustique. Le cuivre se dissout d'avantage aux puissances élevées. Il devient certain que la difficulté de synthétiser électrochimiquement du PPy sur Cu sous ultrasons dans ce milieu est proportionnelle à la puissance acoustique fournie.

II. En milieu salicylate de sodium

L'effet de l'irradiation sonore sur le comportement électrochimique du Cu est également étudié en milieu aqueux salicylate de sodium (0,1 M).

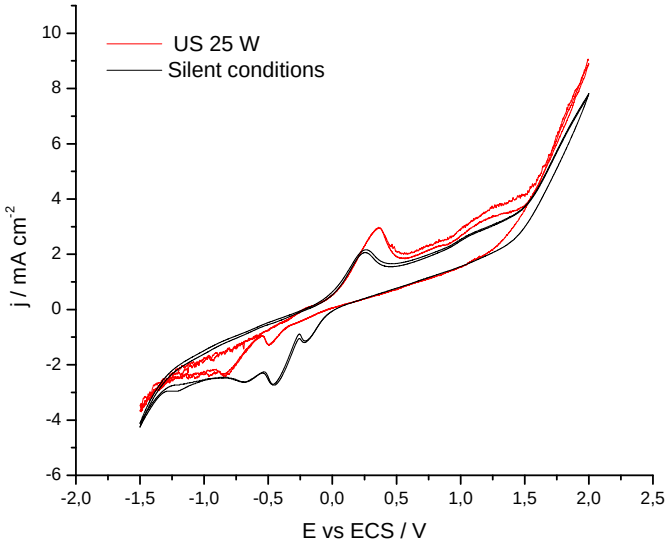


Figure 111. Effet des ultrasons (500 kHz ; 25 W) sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu aqueux salicylate de sodium (0,1 M). Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Dans ce milieu, les mêmes phénomènes que précédemment sont mis en jeu, mais difficilement observables grâce à la formation d'une couche passive beaucoup plus efficace. En effet, l'augmentation de l'oxydation du cuivre sous ultrasons est très faible en comparaison avec le cas précédent en milieu oxalate de sodium. Le pic de formation de la couche d'oxyde (aux alentours de 250 mV/ECS) passe de 2 mA/cm² en conditions silencieuses à 2,5 mA/cm² sous irradiation. Le domaine passif est également très similaire dans les deux cas.

Contrairement au milieu oxalate de sodium, la polymérisation électrochimique sous irradiation sonore ne devrait pas causer de difficultés supplémentaires dans le milieu salicylate de sodium. Il est à noter que le courant d'oxydation du cuivre sous ultrasons dans ce milieu est beaucoup plus faible que dans le milieu oxalate de sodium, les échelles des courbes correspondantes étant différentes d'un facteur 10.

L'effet de puissance des ultrasons sur le comportement du substrat métallique est également exploré dans ce milieu (Figure 112).

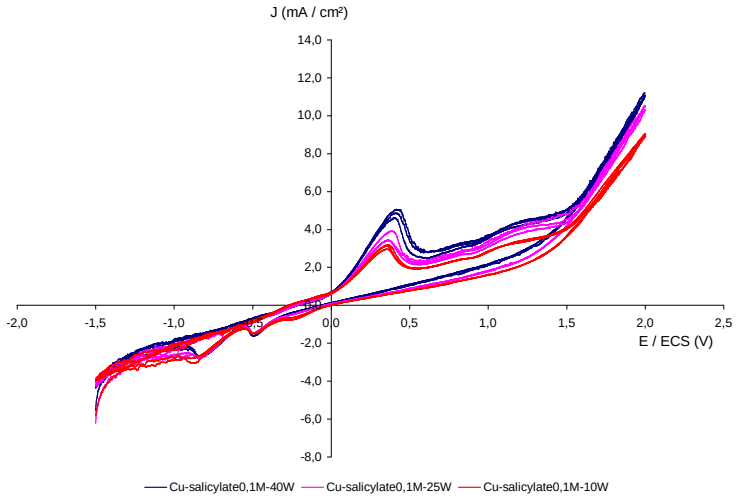


Figure 112. Effet de la puissance des ultrasons (500 kHz) sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu aqueux salicylate de sodium (0,1 M). Vitesse de balayage : 100 mV/s.

De manière analogue au milieu précédent, l'oxydation du Cu augmente avec la puissance acoustique comme en témoignent les pics d'oxydation dont l'intensité est de plus en plus grande. Néanmoins, même pour 40W la dissolution du métal reste faible. La grande efficacité de la couche passive formée dans ce milieu est confirmée.

D. Électrosynthèse du PPy sur cuivre avec et sans ultrasons

I. Étude potentiodynamique

L'électrosynthèse du PPy sur cuivre est étudiée par voltamétrie cyclique avec et sans irradiation ultrasonore. Pour ce faire, 0,1 M de Py sont ajoutés aux électrolytes aqueux précédemment étudiés.

1. *En milieu oxalate de sodium*

La Figure 113 reporte la courbe obtenue en milieu aqueux oxalate de sodium 0,1 M + 0,1 M Py.

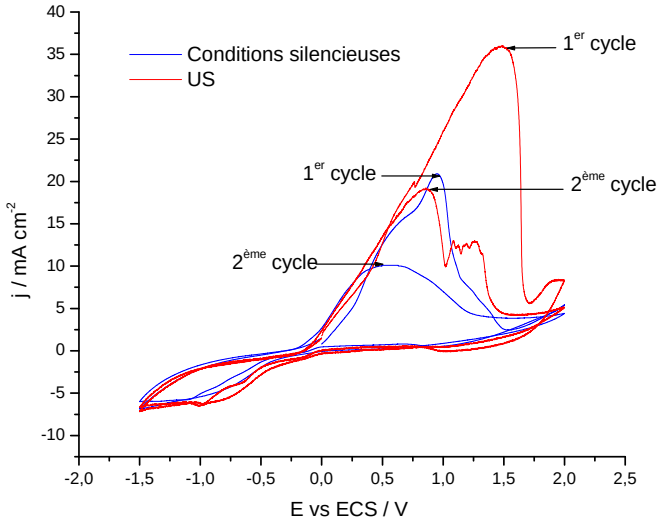


Figure 113. Effet des ultrasons (500 kHz ; 25 W) sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu aqueux (0,1 M Py + 0,1 M oxalate de sodium). Vitesse de balayage : 100 mV/s.

En présence de pyrrole dans le milieu oxalate de sodium en conditions silencieuses, le premier cycle présente globalement la même allure qu'en absence de monomère. Le second cycle révèle une diminution de la densité de courant liée au dépôt d'un film noir de PPy.
Pour le premier cycle sous ultrasons, le signal de l'oxydation est presque aussi élevé qu'en absence de monomère. Le second cycle montre une diminution du courant d'oxydation, certainement dû à la présence d'un film fin de PPy, même si aucun dépôt n'est visible à la surface. Ainsi, il semblerait que les ultrasons augmentent la dissolution du cuivre malgré la présence des ions oxalate et empêchent la formation d'un film PPy stable. Les conclusions tirées de l'étude réalisée en milieu exempt de monomère sont confirmées.

2. *En milieu salicylate de sodium*

La Figure 114 reporte la courbe obtenue en milieu aqueux salicylate de sodium 0,1 M + 0,1 M Py.

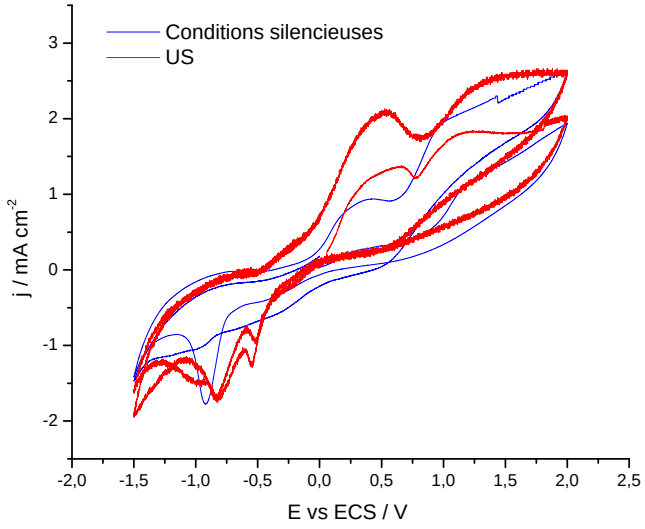


Figure 114. Effet des ultrasons (500 kHz ; 25 W) sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu aqueux (0,1 M Py + 0,1 M salicylate de sodium). Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Dans ce milieu, le comportement électrochimique du substrat est très semblable avec ou sans irradiation sonore. L'intensité du premier pic anodique dans le domaine de dissolution du cuivre reste faible dans les deux cas (même si elle est plus élevée sous ultrasons) et la réaction de polymérisation commence vers 0.9 V/ECS.

Après deux cycles, un film noir de PPy est clairement visible à la surface avec ou sans ultrasons. Les conclusions précédentes quant à la formation d'une couche passive efficace dans ce milieu sont confirmées.

II. Étude potentiostatique

En suite à l'étude potentiodynamique, la polymérisation électrochimique du Py fut réalisée à potentiel constant (1V/ECS) pendant une durée de 100 secondes dans les deux milieux étudiés.

1. *Photographie des substrats irradiés obtenus*

La Figure 115 montre les photographies des substrats obtenus en milieux oxalate et salicylate de sodium avec et sans irradiation ultrasonore.

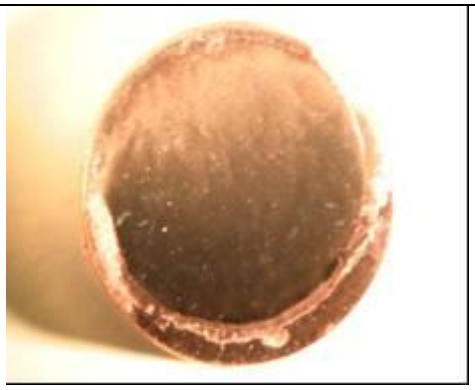
	Conditions silencieuses	Ultrasons
Oxalate de sodium		
Salicylate de sodium		

Figure 115. Photographies de dépôts électrochimiques réalisés en milieu aqueux oxalate (0,1 M) ou salicylate de sodium (0,1 M) + 0,1 M Py à 1 V/ECS pendant 100 secondes avec et sans irradiation ultrasonore.

Les dépôts de PPy obtenus en milieu salicylate de sodium semblent de meilleure qualité puisqu'ils sont macroscopiquement plus homogènes et plus épais. Dans ce milieu, le film polymère se dépose sans aucun problème sous l'irradiation ultrasonore.

En milieu oxalate, un film PPy est obtenu en conditions silencieuses. Par contre, sous US aucun dépôt polymère bien défini n'est visible. Des tâches sombres sont présentes à la surface, caractéristiques de couches fortement oxydées. En accord avec les études potentiodynamiques précédentes, la polymérisation électrochimique du pyrrole en milieu oxalate de sodium sous ultrasons est extrêmement difficile et aucun dépôt de qualité ne semble possible dans ces conditions.

2. *Dépôt et caractérisation de films PPy en milieu salicylate de sodium*

Les courbes de chronoampérométrie lors du dépôt polymère sont présentées (Figure 116). Elles présentent le même comportement dans les deux cas.

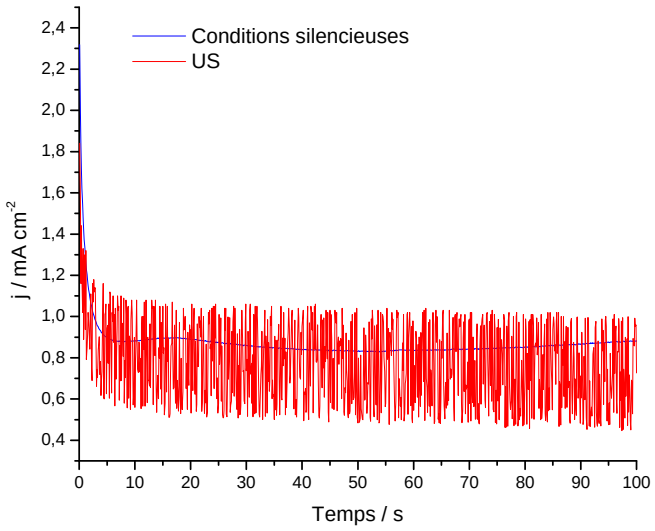


Figure 116. Courbes de chronoampérométrie réalisées à 1 V/ECS pendant 100 secondes en milieu aqueux (0,1 M Py + 0,1 M salicylate de sodium) sans et sous ultrasons (US).

La première étape consiste en une diminution du courant correspondant à la formation de la couche passive d'oxyde de cuivre après laquelle l'intensité se stabilise dû à la croissance du polymère à la surface. Les oscillations de la courbe pendant la sonication sont dues à l'activité cavitationaire activant la surface par impacts. Il est intéressant de noter que la densité de courant de la courbe obtenue en conditions silencieuses tend à augmenter après 80 secondes de dépôt. Ce phénomène est attribué à une augmentation de la surface active du polymère dont la morphologie devient de forme « chou-fleur ». Ce phénomène n'est pas visible sous ultrasons.

Les images AFM confirment ces explications puisque la morphologie des films sous ultrasons est beaucoup moins rugueuse qu'en conditions silencieuses et plus homogène. Les raisons de ce changement de topographie sous ultrasons ont été développées au sein de la partie C Chapitre 3.

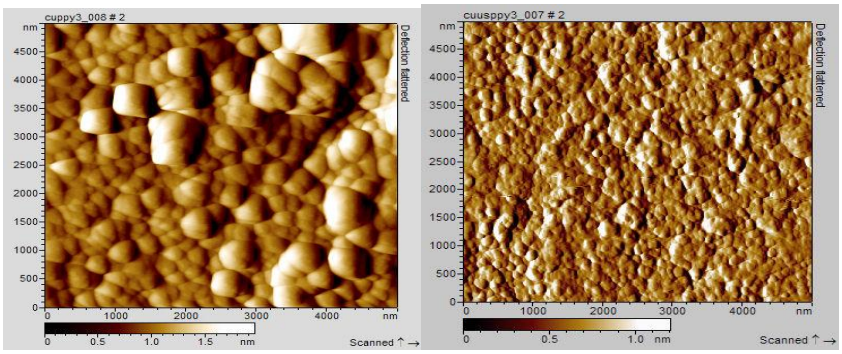


Figure 117. Images AFM de PPy élaboré sur cuivre à 1 V/ECS pendant 100 secondes en milieu aqueux (0,1 M Py + 0,1 M salicylate de sodium) sans ultrasons (gauche) et sous ultrasons (droite).

E. Utilisation du faisceau ultrasonore focalisé pour masquage sélectif

Le choix de l'électrolyte s'est avéré primordial pour la déposition électrochimique du PPy sur cuivre. Trois types de sels de fond ont été identifiés :

- Le premier type (perchlorate de lithium et tartrate de sodium) rend la polymérisation électrochimique du Py impossible.

- Le second type (salicylate de sodium) permet un dépôt de qualité, même sous irradiation ultrasonore.

- Le troisième type (oxalate de sodium) permet la formation du film en conditions silencieuses mais la rend beaucoup plus difficile sous ultrasons.

Ce dernier offre une possibilité très intéressante de sélectivité quant au dépôt de PPy. Afin de localiser les effets des ultrasons et donc l'effet de sélectivité, la focalisation de l'onde a été envisagée. Pour ce faire, le transducteur HIFU (présenté et caractérisé dans la partie B) est utilisé. Pour ce transducteur, il est rappelé que l'énergie acoustique au niveau de la zone focale est 110 fois plus élevée qu'à sa surface et le gain de pression est supérieur à 10,5.

Une partie du substrat de cuivre peut être placée au niveau de la zone focale afin d'être exclusivement irradiée par l'onde sonore (Figure 118). Ainsi, dans un milieu comme l'oxalate de sodium, l'effet de sélectivité sera mis à profit et le dépôt de PPy pourra être réalisé seulement sur des zones choisies de la surface.

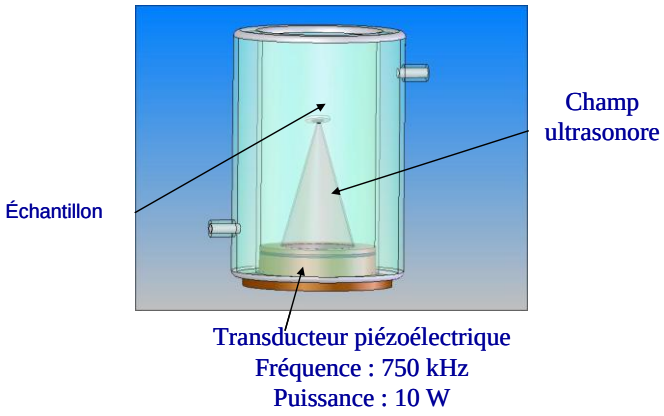


Figure 118. Schéma du montage pour le masquage sélectif aux ultrasons.

L'expérience est donc réalisée en milieu oxalate de sodium. L'irradiation ultrasonore sur la zone choisie est déclenchée aussitôt que le courant de polymérisation est appliqué. Durant l'expérience, la croissance du dépôt de PPy est visible tout autour de la zone irradiée et de forme circulaire. Les conditions pour le dépôt sont les mêmes que précédemment (1 V/ECS pendant 100 secondes). Une photographie du substrat obtenu est présentée Figure 119.

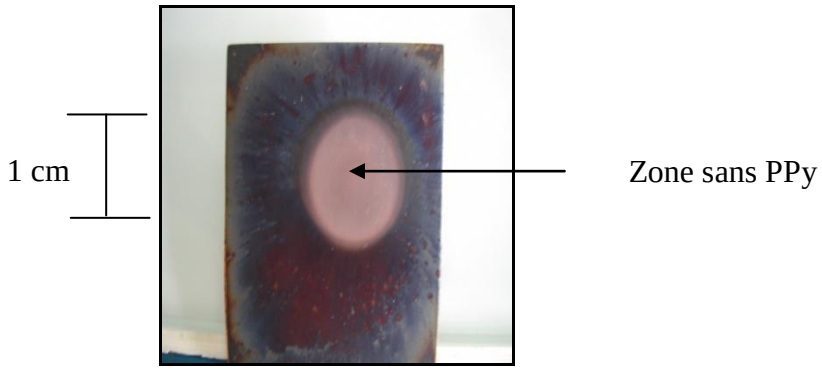


Figure 119. Photographie du substrat obtenu suite au masquage de la zone centrale contre la polymérisation par irradiation ultrasonore focalisée (750 kHz ; 10W). Expérience réalisée en milieu oxalate de sodium 0,1 M + 0,1 M Py à 1V/ECS pendant 100 secondes.

Cette nouvelle technique de masquage acoustique présente des avantages considérables, comme sa simplicité et sa rapidité puisqu'elle est composée de seulement une étape [221]. Elle peut être proposée, dans ce cas, comme une alternative intéressante à d'autres techniques de masquage bien connues comme la photolithographie qui demande de nombreuses étapes coûteuses en temps et en produits chimiques (résines, révélateurs…). La taille de la zone masquée peut varier de quelques cm à environ 1 mm. La résolution spatiale

de cette technique ne pourra donc jamais rivaliser avec celle des techniques photolithographiques.

F. Élaboration d'un substrat biphasé

La zone épargnée par le masquage ultrasonore peut subir un deuxième traitement. Une autre couche peut être déposée afin de conférer à la surface différentes propriétés modulables. Nos collaborations avec le Laboratoire de Chimie et Electrochimie des Surfaces (CES) du Professeur Mekhalif nous ont dirigées vers le greffage de monocouches auto-assemblées (SAMs). En effet, le CES est spécialisé dans l'élaboration et la caractérisation de films fonctionnels fins. L'équipe du Professeur Mekhalif est à l'origine de plusieurs travaux concernant le greffage de monocouches sur le cuivre [222-227]. Ces travaux nous servant de référence, une monocouche de dodécanethiol ($C_{12}SH$) est choisie pour le greffage.
D'autres revêtements, organiques ou inorganiques, sont évidemment possibles.

I. Greffage de la monocouche

Les monocouches auto-assemblées sont des assemblages moléculaires se formant spontanément sur une surface, suite à l'immersion d'un substrat approprié dans une solution contenant un surfactant actif et un solvant. La molécule de surfactant peut être décomposée en trois parties : la tête active, la chaîne carbonée et le groupement de surface (Figure 120).

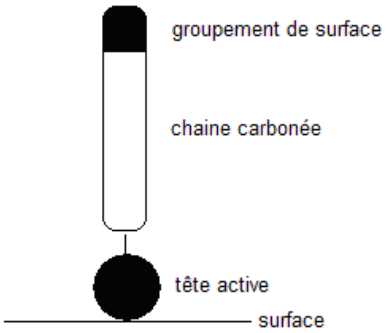


Figure 120. Représentation des diverses parties de la molécule de surfactant

La tête active est responsable de la chimisorption de la molécule sur le substrat. Ce processus est exothermique et se traduit par la formation d'une liaison chimique entre la tête du surfactant et d'un site spécifique à la surface du substrat. Les molécules greffées s'organisent ensuite de manière à former une monocouche compacte et ordonnée, notamment grâce aux interactions de Van der Waals s'établissant entre les longues chaînes carbonées.

L'utilisation de monocouche auto-assemblée est donc une approche flexible et puissante permettant de fonctionnaliser chimiquement une surface avec un film organique structuré et bien défini. Le groupement en surface varie d'une molécule à l'autre et est responsable de la réactivité de la monocouche avec l'environnement choisi. Dans notre cas, la réaction est facile car le soufre est très réactif vis-à-vis du cuivre.

Il est essentiel de remarquer que la zone masquée ne présente pas une couche de cuivre pur à sa surface mais une couche d'oxyde de cuivre puisque les ultrasons inhibent le dépôt de PPy en augmentant la dissolution du substrat métallique. Elle est donc rincée à l'acide sulfurique (1M) et à l'éthanol avant d'être séchée sous flux d'argon avant la modification de surface afin de dissoudre la couche d'oxyde métallique. Du point de vue réactionnel, le thiol réagit avec le cuivre métallique par addition oxydative du métal suivie de l'élimination réductrice de l'hydrogène. On peut décrire cela par la réaction suivante :

$$C_{12}SH + Cu^0_n \longrightarrow C_{12}S\text{--}Cu^+.Cu^0_{n-1} + H_2 \text{ ou } H_2O \qquad \text{Équation 35}$$

La perte de l'hydrogène se fait en effet soit par formation de H_2, soit par formation d'eau suite à la réaction de l'hydrogène partant avec de l'oxygène présent (même sous forme de trace) dans le système. Les chaînes moléculaires s'organisent ensuite de manière à former une monocouche compacte et ordonnée via des interactions de type Van Der Waals.

Néanmoins, malgré le fait qu'habituellement les organothiols ne soient réactifs que vis-à-vis d'un substrat à l'état métallique, des monocouches de bonne qualité peuvent s'organiser sur un substrat de cuivre complètement oxydé en surface [228]. Il est admis que le mécanisme d'un tel greffage se déroule en deux étapes.

La première consiste en la réduction de l'oxyde de cuivre (CuO) en oxyde cuivreux (Cu_2O) ou directement en cuivre métallique, s'en suit la formation d'un dissulfure :

$$2\ C_{12}\text{-}SH + 2\ CuO \longrightarrow Cu_2O + C_{12}\text{-}S\text{-}S\text{-}\ C_{12} + H_2O \qquad \text{Équation 36}$$

ou

$$2\ C_{12}\text{-}SH + \ CuO \longrightarrow Cu + C_{12}\text{-}S\text{-}S\text{-}\ C_{12} + H_2O \qquad \text{Équation 37}$$

La deuxième étape consiste en la chimisorption du dodécanethiol sur le cuivre soit par substitution de l'oxygène par le soufre, soit par l'oxydation du cuivre avec dégagement d'hydrogène (mécanisme classique) :

$$2\ C_{12}\text{-SH} + Cu_2O \longrightarrow 2\ C_{12}SCu + H_2O \qquad \text{Équation 38}$$

ou

$$2\ C_{12}\text{-SH} + 2\ Cu \longrightarrow 2\ C_{12}SCu + H_2 \qquad \text{Équation 39}$$

Afin de greffer la monocouche, le substrat est plongé dans une solution de pentane à 10^{-2} M en dodécanethiol durant 2 heures. Le greffage se fait spontanément. La concentration en surfactant, le choix du solvant, le temps d'immersion, la température sont autant de paramètres influençant la qualité du greffage. Bien que l'éthanol absolu soit le solvant de référence pour ce type de modification, la perte d'adhésion du film PPy dans ce solvant nous a conduits à envisager un autre milieu, tel que le pentane. Le film PPy reste adhérent au cuivre suite à l'immersion dans ce milieu. Dans ce solvant, des études préliminaires (non présentées ici) révélèrent le greffage d'une monocouche dodécanethiol sur cuivre de bonne qualité.

II. Caractérisation du substrat bipahsé

Après la modification, les deux revêtements (PPy + SAM) sont caractérisés. Le profilomètre mécanique a révélé une épaisseur de 270±10 nm pour le film polymère. La zone de séparation PPy/SAM est bien marquée. L'étude de la région N1s du spectre XPS montre un taux de dopage de 20% pour le PPy. La SAM est également caractérisée par XPS. Le spectre des régions C1s et S2p est présenté Figure 121.

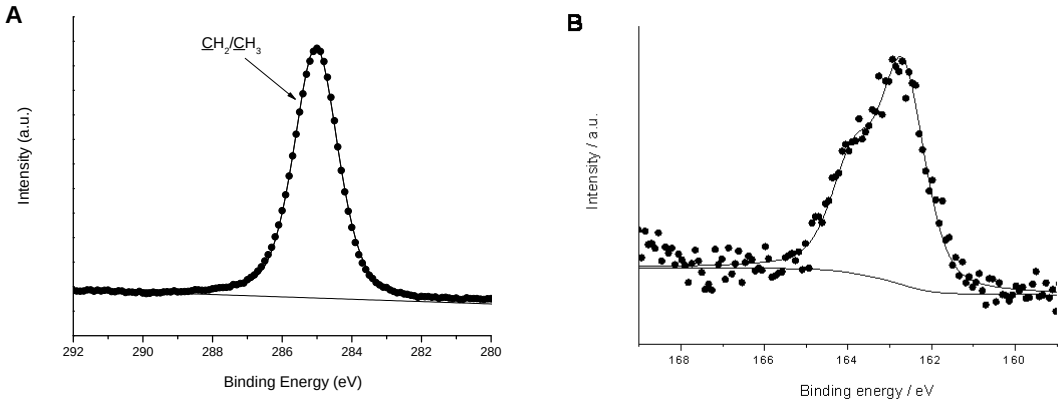


Figure 121. Régions (A) C1s et (B) S2p du spectre XPS de la monocouche dodécanethiol ($C_{12}SH$) greffée sur la zone masquée contre la polymérisation par le faisceau ultrasonore foaclisé.

La région C1s présente un seul pic à 285 eV attribué aux carbones aliphatiques de la chaîne carbonée du dodécanethiol. Les atomes de carbone et de soufre ayant une

électronégativité similaire, les liaisons C-C ne peuvent pas être séparées des liaisons C-S et elles sont toutes inclues dans le même pic. Le signal S2p comprend un doublet centré à 162.7 eV ($p_{3/2}$) correspondant à l'atome de soufre du dodécanethiol chimisorbé sur la surface de cuivre. Ce signal prouve le greffage de la monocouche sur le substrat métallique. Il semblerait qu'aucun oxyde de soufre ne soit présent en surface.

Des mesures d'angle de contact furent réalisées pour apprécier l'hydrophobicité de surface. Un comportement hydrophobe très marqué est attendu de la surface modifiée par la SAM. Cette augmentation d'hydrophobicité fut vérifiée puisque l'angle de contact passe de 57 ± 3 ° avant greffage à 115 ± 3 ° suite à la modification par la monocouche.

Des analyses PM-IRRAS furent également conduites. Les fréquences de vibrations symétriques et asymétriques des groupements CH_3 et surtout CH_2 sont très intéressantes. Elles permettent d'obtenir des informations sur l'organisation de la monocouche. En effet, d'après la littérature [187, 224, 229-231] une monocouche hydrogénocarbonée bien ordonnée présente des fréquences de vibration asymétriques des groupements méthylènes et méthyles (νaCH_2 et νaCH_3) tendant respectivement vers 2918 and 2960 cm^{-1} tandis que leur fréquence de vibration symétrique (νsCH_2 et νsCH_3) tend respectivement vers 2850 et 2880 cm^{-1}. Une organisation moindre se traduirait par des fréquences relatives aux groupements méthylènes plus élevées. La Figure 122 montre le spectre obtenu.

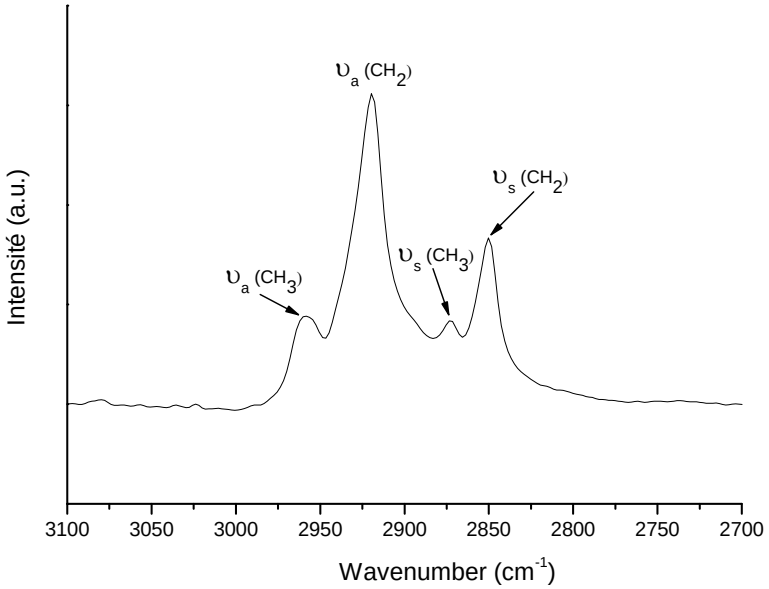


Figure 122. Spectre PM-IRRAS de la monocouche dodécanethiol ($C_{12}SH$) greffée sur la zone masquée contre la polymérisation. Seule la région 2700-3100 cm^{-1} est présentée.

Les nombres d'onde de vibrations observées sont reportés dans le Tableau 17.

	$\nu_a CH_2$ (cm^{-1})	$\nu_s CH_2$ (cm^{-1})	$\nu_a CH_3$ (cm^{-1})	$\nu_s CH_3$ (cm^{-1})
Monocouche organisée de référence	2918	2850	2960	2880
Monocouche greffée sur le substrat biphasé	2919	2848	2960	2879

Tableau 17. Nombres d'onde pour les élongations symétriques/asymétriques des groupements CH_2/CH_3 pour la monocouche de dodécanethiol greffée sur le substrat biphasé.

Les valeurs sont proches des fréquences de vibration caractéristiques d'une SAM bien organisée : la monocouche greffée présente une bonne organisation. Le faisceau ultrasonore utilisé lors de l'étape de masquage n'est pas néfaste au greffage d'une monocouche dodécanethiol de qualité.

G. **Bilan sur le système de masquage sélectif**

Ce travail a montré l'importance du choix de l'électrolyte dans le cas de la polymérisation électrochimique sur surfaces oxydables. En effet, ce choix détermine les propriétés de la couche d'oxyde formée à la surface métallique qui définissent, elles-mêmes, la possibilité de réaliser la polymérisation. Il est très intéressant de souligner que le même faisceau ultrasonore peut, dans un cas améliorer certaines propriétés du film et, dans d'autres cas, inhiber le dépôt ; tout cela selon la nature chimique du milieu de polymérisation.
Les effets des ultrasons haute fréquence sur le PPy électrodéposé sur cuivre ont été étudiés. Dans le milieu salicylate de sodium, ceux-ci génèrent un film possédant une topographie plus fine et plus homogène. Le fait que la sonication inhibe le dépôt de PPy en milieu oxalate de sodium a été mis à profit. Ainsi, un faisceau ultrasonore haute intensité focalisé sur une zone choisie d'un substrat cuivreux permet d'empêcher le dépôt et de réaliser le revêtement de film polymère seulement sur une région choisie de la surface. En complément de l'avantage évident d'une telle technique de masquage simple, rapide et propre, un substrat biphasé peut être obtenu suite à un traitement de surface sur la zone préalablement protégée. La possibilité de moduler et de combiner facilement des propriétés très différentes sur une même surface offre de nombreux avantages dans plusieurs domaines (capteurs, électronique…).

Cette technique de masquage peut également être étendue à d'autres métaux oxydables biocompatibles (titane) afin de permettre des applications biologiques, telles que la culture cellulaire, pour lesquelles la morphologie et la chimie de surface jouent des rôles primordiaux. D'autre part, d'autres études sont en cours afin d'optimiser les conditions expérimentales et tenter de réduire la tâche focale. Une des manières d'y parvenir serait d'augmenter la fréquence de l'onde ultrasonore focalisée.

Conclusion Partie D

Cette partie est consacrée à étudier les effets d'une irradiation ultrasonore haute fréquence (500 kHz ; 25W) sur les propriétés de films PPy employés dans plusieurs domaines. La forte influence des propriétés du dépôt sur son comportement au sein d'un environnement chimique donné a été démontrée.

Les effets de la nature chimique et morphologique de surface ont été étudiés pour des films utilisés en tant que couche sensible dans des capteurs pH. Une fonctionnalisation chimique judicieuse permet l'élaboration de capteurs efficaces tant au niveau de leur sensibilité, leur réversibilité et leur durée de vie qu'au niveau de leur biocompatibilité. D'intéressantes applications biologiques peuvent alors être envisagées. La nature morphologique des films a pu être contrôlée grâce au faisceau ultrasonore. Une topographie fine et homogène semble plus adéquate quant aux performances de la couche sensible. Cette possibilité de contrôle permet d'envisager d'intéressantes études biologiques, comme l'étude quantitative de l'influence de la topographie de surface sur l'adhésion et la prolifération cellulaires.

Le domaine anti-corrosion a également été investigué en utilisant des films PPy comme revêtements protecteurs sur un substrat d'acier zingué. Les résultats révélèrent un comportement protecteur des films organiques proche de celui de traitements de conversion industriels. L'irradiation ultrasonore des dépôts s'est avéré être judicieuse. Effectivement, les revêtements irradiés présentent des propriétés surfaciques supérieures permettant une meilleure protection contre la corrosion du substrat.

Enfin, une technique de masquage sélectif utilisant un faisceau ultrasonore focalisé a été proposée. Un substrat biphasé présentant des propriétés de surfaces différentes a ainsi été élaboré. Cette technique de masquage a été brevetée par notre Laboratoire au niveau national avant d'être étendue en PCT. Une étude de marché financée par Oséo a révélé un champ d'application intéressant dans les domaines des biomatériaux et des capteurs.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude des effets des ultrasons haute fréquence sur la synthèse électrochimique des polymères conducteurs. Le polypyrrole (PPy) et le poly(3,4-ethylènedioxythiophène) (PEDOT) furent choisis pour mener ces travaux. Ils comptent parmi les polymères conducteurs les plus étudiés et s'avèrent donc être de bons systèmes de référence.

La première partie se consacre à établir un état de l'art servant de base à l'étude. Des rappels fondamentaux sont déployés tant sur la définition, la synthèse, les propriétés et les applications des polymères conducteurs que sur les effets induits en milieu liquide par une propagation ultrasonore. Les travaux réalisés sur la polymérisation chimique et électrochimique sous ultrasons basse fréquence sont commentés et l'intérêt de la présente étude est introduit.

La seconde partie présente les systèmes d'irradiation utilisés ainsi que les résultats de leur caractérisation. Celle-ci permet d'apprécier les effets physiques et chimiques induits par l'onde acoustique. La maîtrise des conditions expérimentales en est facilitée.

La troisième partie joue un rôle primordial au sein de cette étude. Effectivement, elle se penche sur le cœur même du problème en étudiant les effets de l'irradiation sonore sur les propriétés physico-chimiques des films polymères. L'activité acoustique à la surface de l'électrode permet une nette amélioration du transfert des espèces électroactives à l'électrode, favorisant la réaction de polymérisation. L'implosion des bulles de cavitation semble être à l'origine d'une répartition plus homogène et mieux distribuée des centres de croissance du film à la surface. La meilleure solubilisation des monomères sous sonication pourrait également favoriser ce phénomène. Ainsi, un revêtement possédant une topographie plus fine et plus homogène est obtenu grâce à l'irradiation ultrasonore. Cette possibilité de contrôler la morphologie de surface est très encourageante et offre un grand nombre de possibilités d'applications. La compacité est aussi fortement influencée par l'utilisation des ultrasons. En effet, une texture beaucoup plus compacte pour les films irradiés fut mise en évidence par une mobilité des ions réduite au sein des films. Là encore, la possibilité de maîtriser, dans une certaine mesure, les mouvements des espèces chargées au sein de la matrice organique peut se révéler prometteuse. Le taux de dopage des films est plus élevé suite à l'irradiation acoustique. Dans ce cas, l'influence de l'irradiation ne s'exerce pas durant le mécanisme de croissance mais directement sur le film polymère déposé. Il semblerait que les radicaux hydroxyles générés par l'activité cavitationaire soient une source d'oxydation supplémentaire du polymère. La quantité de polarons et bipolarons augmente avec le taux de dopage.

Heureusement, leur quantité n'est pas assez conséquente pour nuire à la qualité du film. La conductivité électrique des revêtements organiques est légèrement réduite sous ultrasons. L'explication proposée réside dans la dégradation partielle des chaînes polymériques, suite aux grandes quantités énergétiques libérées lors de l'implosion des bulles de cavitation. Toutefois, cet effet destructeur est limité puisque les conductivités restent satisfaisantes.

Finalement, la dernière partie propose plusieurs applications utilisant les polymères conducteurs. L'importance de la topographie, quant aux performances du polymère au sein de systèmes capteurs pH ou anti-corrosion, est mise en évidence. Ainsi, la topographie fine, compacte et homogène obtenue sous ultrasons permet de meilleurs résultats. Un système de masquage breveté utilisant un faisceau ultrasonore focalisé a été mis au point. Il rend possible l'élaboration d'un matériau biphasé, proposant des propriétés de surface variées.

L'utilisation des ultrasons haute fréquence lors de la polymérisation électrochimique s'avère donc être une technique puissante et efficace, du point de vue du contrôle des propriétés morphologiques des films polymères conducteurs. Ce contrôle se révèle être extrêmement pertinent. À ces fréquences, la nature des bulles de cavitation acoustique, majoritairement stables, évite les effets néfastes sur les propriétés de surface observés pour les irradiations à basse fréquence. Il semble, de ce fait, plus intéressant de travailler à haute fréquence pour ce domaine d'étude.

Néanmoins, beaucoup de choses restent à faire suite à ce travail. Il constitue, en effet, une étude préliminaire sur les effets d'une irradiation acoustique haute fréquence lors de la polymérisation électrochimique. Une seule fréquence fut étudiée (500 kHz) ainsi qu'une puissance électrique fournie au transducteur unique (25W). Dans une perspective immédiate, il devient nécessaire d'étudier l'influence de la fréquence et de la puissance de l'irradiation qui pourraient être autant de moyens d'actions supplémentaires. L'équipe Sonochimie de Réactivité des Surfaces possédant le savoir-faire nécessaire à l'élaboration de transducteurs de fréquence variée, la suite logique de ces travaux sera d'observer les variations des différents paramètres étudiés pour les films polymères (morphologie, conductivité…) avec la fréquence et la puissance de l'irradiation sonore. Cette étude a déjà débuté. Deux transducteurs haute fréquence de 300 et 850 kHz ont été fabriqués au sein de l'équipe. La caractérisation des sonoréacteurs au sein desquels ils sont employés est en cours.

Références

[1] H. Staudinger, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 57 (1924) 1206.
[2] D. Appert, www.plasturgie-formation.com.
[3] A. Laforgue, Paris XII - Val De Marne, 2001.
[4] N. Leclerc, Mulhouse, 2010.
[5] Handbook of Conducting Polymers Skotheim, New York, 1986.
[6] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, Synthetic Metals, 14 (1986) 279.
[7] R.E. Peierls, Quantum Theory of Solids, Oxford University Press, London, 1956.
[8] M.P. Hagemeister, H.S. White, Journal of Physical Chemistry, 91 (1987) 150.
[9] J. Desilvestro, W. Scheifele, O. Haas, Journal of the Electrochemical Society, 139 (1992) 2727.
[10] J. Niessen, U. Schroder, M. Rosenbaum, F. Scholz, Electrochemistry Communications, 6 (2004) 571.
[11] T. Kawai, C. Iwakura, H. Yoneyama, Electrochimica Acta, 34 (1989) 1357.
[12] G. Mengoli, M. Musiani, M. Fleischmann, D. Pletcher, Journal of Applied Electrochemistry, 14 (1984) 285.
[13] M. Morita, S. Miyazaki, M. Ishikawa, Y. Matsuda, H. Tajima, K. Adachi, F. Anan, Journal of Power Sources, 54 (1995) 214.
[14] J. Chen, G. Tsekouras, D.L. Officer, P. Wagner, C.Y. Wang, C.O. Too, G.G. Wallace, Journal of Electroanalytical Chemistry, 599 (2007) 79.
[15] P. Novak, K. Müller, K.S.V. Santhanam, O. Haas, Chemical Reviews, 97 (1997) 202.
[16] U. Schröder, J. Niessen, F. Scholz, Angewandte Chemie International Edition, 42 (2003) 2880.
[17] M. Rosenbaum, U. Schröder, F. Scholz, Applied Microbiology and Biotechnology, 68 (2005) 753.
[18] F. Jonas, G. Heywang, Electrochimica Acta, 39 (1994) 1345.
[19] J.E. Benedetti, S.C. Canobre, C.P. Fonseca, S. Neves, Electrochimica Acta, 52 (2007) 4734.
[20] L.S. Roman, M.R. Anderson, T. Yohannes, O. Inganäs, Advanced Materials, 9 (1997) 1164.
[21] S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, Thin Solid Films, 111 (1984) 93.
[22] R. Valaski, F. Muchenski, R.M.Q. Mello, L. Micaroni, L.S. Roman, I.A. Hümmelgen, Journal of Solid State Electrochemistry, 10 (2006) 24.
[23] B. Adhikari, S. Majumdar, Progress in Polymer Science, 29 (2004) 699.
[24] H. Bai, G. Shi, Sensors, 7 (2007) 267.
[25] S. Brady, K.T. Lau, W. Megill, G.G. Wallace, D. Diamond, Synthetic Metals, 154 (2005) 25.
[26] A.A. Athawale, M.V. Kulkarni, Sensors and Actuators B, 67 (2000) 173.
[27] M. Matsuguchi, J. Io, G. Sugiyama, Y. Sakai, Synthetic Metals, 128 (2002) 15.
[28] K.H. An, S.Y. Jeong, H.R. Hwang, Y.H. Lee, Advanced Materials, 16 (2004) 1005.
[29] J.H. Cho, J.B. Yu, J.S. Kim, S.O. Sohn, D.D. Lee, J.S. Huh, Sensors and Actuators B, 108 (2005) 389.
[30] K. Maksymiuk, Electroanalysis, 18 (2006) 1537.
[31] M.K. Ram, O. Yavuz, V. Lahsangah, M. Aldissi, Sensors and Actuators B, 106 (2005) 750.

[32] S.C.K. Misra, P. Mathur, M. Yadav, M.K. Tiwari, S.C. Garg, P. Tripathi, Polymer, 45 (2004) 8623.
[33] J.S. Yang, T.M. Swager, Journal of the American Chemical Society, 120 (1998) 11864.
[34] A. Heller, Accounts of Chemical Research, 23 (1990) 128.
[35] P.N. Bartlett, R.G. Whitaker, Journal of Electroanalytical Chemistry, 224 (1987) 37.
[36] S. Cosnier, A. Lepellec, Electrochimica Acta, 44 (1999) 1833.
[37] M.P.G. Armada, J. Losada, I. Cuadrado, B. Alonso, B. González, E. Ramírez-Oliva, C.M. Casado, Sensors and Actuators B, 88 (2003) 190.
[38] S. Hirose, M. Hagashi, N. Tamura, Analytica Chimica Acta, 151 (1983) 377.
[39] P.C. Pandey, A.P. Mishra, Analyst, 113 (1988) 329.
[40] Y. Kajiya, H. Sugai, C. Iwakura, H. Yoneyama, Analytical Chemistry, 63 (1991) 49.
[41] I.G. Casella, M.R. Guascito, Electroanalysis, 9 (1997) 1381.
[42] L.D. Arsov, Journal of Solid State Electrochemistry, 2 (1998) 266.
[43] D.E. Tallman, Y. Pae, G.P. Bierwagen, Corrosion, 55 (1999) 779.
[44] A. Meneguzzi, M.C. Pham, J.C. Lacroix, B. Piro, A. Ademier, C.A. Ferreira, P.C. Lacaze, Journal of the Electrochemical Society, 148 (2001) B121.
[45] S. Biallozor, A. Kupniewska, Synthetic Metals, 155 (2005) 443.
[46] G. Heywang, F. Jonas, Advanced Materials, 4 (1991) 116.
[47] A.G. MacDiarmid, Angewandte Chemie International Edition, 40 (2001) 2581.
[48] G. Inzelt, R.W. Day, J.F. Kinstle, J.Q. Chambers, Journal of Electroanalytical Chemistry, 161 (1984) 147.
[49] G. Yu, Synthetic Metals, 80 (1996) 143.
[50] M.A. De Paoli, G. Casalbore-Miceli, E.M. Girotto, W.A. Gazotti, Electrochimica Acta, 44 (1999) 2983.
[51] J. Bobacka, Z. Gao, A. Ivaska, A. Lewenstam, Journal of Electroanalytical Chemistry, 368 (1994) 33.
[52] V.M. Schmidt, D. Tegtmeyer, J. Heitbaum, Journal of Electroanalytical Chemistry, 385 (1995) 149.
[53] C.W. Weidlich, K.M. Mangold, K. Jüttner, Electrochimica Acta, 50 (2005) 1547.
[54] V.Z. Barsukov, S. Chivikov, Electrochimica Acta, 41 (1996) 1773.
[55] P. Marque, J. Roncali, F. Garnier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 218 (1987) 107.
[56] A.F. Diaz, J.A. Logan, Journal of Electroanalytical Chemistry, 111 (1980) 111.
[57] K. Yamamoto, M. Nishide, E. Tsuchida, Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 8 (1987) 11.
[58] W.B. Smith, H.G. Gilde, Journal of the American Chemical Society, 82 (1960) 659.
[59] Bard, A. J., Electrochemical methods Fundamentals and Applications, Wiley, 1976.
[60] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Electrochimie des concepts aux applications, Dunod, Paris, 2005.
[61] J.P. Diard, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris, 1996.
[62] S. Roux, Thèse, UFR ST, Université de Franche-Comté, Besançon, 2000.
[63] T. Anderson, Transactions of the Royal Society of Edinburgh, 21 (1857) 571.
[64] A. Baeyer, H. Emmerling, Berichte, 3 (1870) 514.
[65] A. Angeli, L. Alesandri, Gazetta, 46 (1916) 283.
[66] T.H. Chao, J. March, Journal of Polymer Science, A26 (1988) 743.
[67] M. Salmon, A.F. Diaz, A.J. Logan, M. Krounbi, J. Bargon, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 83 (1982) 265.
[68] G.B. Street, T.C. Klarke, R.H. Geiss, V.Y. Lee, A. Nazzal, P. Pluger, J.C. Scott, Journal de Physique de Paris, C3 (1983) 599.

[69] J.L. Brédas, G.B. Street, Accounts of Chemical Research, 18 (1985) 319.
[70] http://www.lagunage.eu/index.php?title=Rayons_ultra-violets.
[71] P. Langevin, Brevet, England, 1920.
[72] W.T. Richards, A.L. Loomis, Journal of the Acoustical Society of America, 49 (1927) 3086.
[73] E.N. Harvey, A.L. Loomis, Nature, 59 (1928) 306.
[74] A. Dognon, Les ultrasons et leurs applications, PUP, Paris, 1953.
[75] P. Fleury, J.P. Mathieu, Vibrations mécaniques acoustiques, 1968.
[76] http://www.onera.fr/conferences/mesures-aerodynamique/07-capteurs-pression-parietale.php.
[77] L. Hallez, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon, 2009.
[78] C. Frere, P. Krempf, Physique des ondes, 1998.
[79] A. Mandroyan, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon, 2006.
[80] O. Louisnard, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris, 1998.
[81] K.W. Commender, A. Prosperetti, Journal of the Acoustical Society of America, 85 (1989) 732.
[82] W.T. Coakley, W.L. Nyborg, Ultrasound in medecine and biology (1978) 109.
[83] R. Grossier, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 2006.
[84] S.I. Hatanaka, H. Mitome, K. Yasui, S. Hayashi, Ultrasonics, 44 (2006) E435.
[85] A.D. Pierce, Acoustic Society of America Woodbury, N.Y (1989) 678.
[86] R.T. Beyer, Journal of the Acoustical Society of America, 63 (1978) 1025.
[87] J.P. Dear, J.E. Field, Journal of Fluid Mechanics, 190 (1988) 409.
[88] A. Prosperetti, Ultrasonics, 22 (1984) 115.
[89] L.A. Crum, Ecole de physique des houches: linear and non linear acoustic wave propagation in heterogeneous media: modern trends and applications, Les Houches, 2008.
[90] C. Lafon, Ecole de physique des houches: linear and non linear acoustic wave propagation in heterogeneous media: modern trends and applications, Les Houches, 2008.
[91] T.G. Sirotyuk, Soviet Physics Acoustics, 8 (1962) 255.
[92] M.A. Margulis, Advances in sonochemistry, 1 (1990) 39.
[93] M.A. Margulis, I.M. Margulis, Ultrasonics Sonochemistry, 9 (2002) 1.
[94] K.S. suslick, Y. didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, Philosophical Transactions of the Royal Society London.A., 357 (1999) 335.
[95] L.A. Crum, A.I. Eller, Journal of the Acoustical Society of America, 48 (1970) 181.
[96] P. Reisz, D. Berdahl, C.L. Christman, Environnemental Health Perspectives, 64 (1985) 233.
[97] J.P. Lorimer, T.J. Mason, Chemical Society Reviews, 16 (1987) 239.
[98] J.-L. Luche, Ultrasonics, 30 (1992) 156.
[99] M.S. Cho, Y.Y. Yun, J.D. Nam, Y. Son, Y. Lee, Synthetic Metals, 158 (2008) 1043.
[100] M. Atobe, A. Murotani, S. Hitose, Y. Suda, M. Sekido, T. Fuchigami, A.N. Chowdhury, T. Nonaka, Electrochimica Acta, 50 (2004) 977.
[101] T.J. Mason, J.P. Lorimer, Sonochemistry : Theory, applications and uses of ultrasound in chemistry, Chichester, UK, 1988.
[102] W.G. Dauben, D.P. Bridon, B.A. Kowalczyk, Journal of Organic Chemistry, 54 (1989) 6101.
[103] A.S.Y. Lee, H.C. Yeh, M.H. Tsai, Tetrahedron Letters, 36 (1995) 6891.
[104] 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, Y. Tanaka, Ultrasonics Sonochemistry, 10 (2003) 209.
[105] M. Atobe, T. Tonoi, T. Nonaka, Electrochemistry Communications, 1 (1999) 593.
[106] R. Asami, M. Atobe, T. Fuchigami, Ultrasonics Sonochemistry, 13 (2006) 19.

[107] M. Atobe, Y. Kado, T. Nonaka, Ultrasonics Sonochemistry, 7 (2000) 97.
[108] M. Atobe, T. Fuchigami, T. Nonaka, Journal of Electroanalytical Chemistry, 523 (2002) 106.
[109] M. Atobe, T. Nonaka, Nippon Kagaku Kaishi (1998) 219.
[110] M. Atobe, T. Tonoi, T. Nonaka, Ultrasonics Sonochemistry, 9 (2002) 71.
[111] Y. Kado, M. Atobe, T. Nonaka, Electrochemistry, 68 (2000) 262.
[112] Y. Kado, M. Atobe, T. Nonaka, Ultrasonics Sonochemistry, 8 (2001) 69.
[113] M. Atobe, N. Yamada, T. Fuchigami, T. Nonaka, Electrochimica Acta, 48 (2003) 1759.
[114] S. Osawa, M. Ito, K. Tanaka, J. Kuwano, Synthetic Metals, 18 (1987) 145.
[115] S. Osawa, I. Masayoshi, K. Tanaka, J. Kuwano, Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, 30 (1992) 19.
[116] J.M. Lee, K.H. Lim, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 6 (2000) 157.
[117] A. Galal, Journal of Applied Polymer Science, 102 (2006) 2416.
[118] M. Atobe, H. Tsuji, R. Asami, T. Fuchigami, Journal of the Electrochemical Society, 153 (2006) D10.
[119] J.I. Martins, T.C. Reis, M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, Corrosion Science, 46 (2004) 2361.
[120] J. Yang, Y.F. Li, Chinese Journal of Polymer Science, 14 (1996) 270.
[121] D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, Corrosion Science, 50 (2008) 286.
[122] R. Asami, M. Atobe, T. Fuchigami, Journal of the American Chemical Society, 127 (2005) 13160.
[123] M. Atobe, S. Ikari, K. Nakabayashi, F. Amemiya, T. Fuchigami, Langmuir, 26 (2010) 9111.
[124] R. Asami, T. Fuchigami, M. Atobe, Langmuir, 22 (2006) 10258.
[125] M. Atobe, T. Kaburagi, T. Nonaka, Electrochemistry, 67 (1999) 1114.
[126] G.S. Georgiev, E.B. Kamenska, N.V. Tsarevsky, L.K. Christov, Polymer International, 50 (2001) 313.
[127] M. Atobe, A.N. Chowdhury, T. Fuchigami, T. Nonaka, Ultrasonics Sonochemistry, 10 (2003) 77.
[128] H.S. Xia, Q. Wang, Journal of Applied Polymer Science, 87 (2003) 1811.
[129] A.N. Chowdhury, M. Atobe, T. Nonaka, Ultrasonics Sonochemistry, 11 (2004) 77.
[130] W. Feng, Y.Y. Feng, Z.G. Wu, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, 44 (2005) 7494.
[131] J.E. Park, M. Atobe, T. Fuchigami, Electrochimica Acta, 51 (2005) 849.
[132] M. Ginic-Markovic, J.G. Matisons, R. Cervini, G.P. Simon, P.M. Fredericks, Chemistry of Materials, 18 (2006) 6258.
[133] X.F. Lu, H. Mao, D.M. Chao, W.J. Zhang, Y. Wei, Macromolecular Chemistry and Physics, 207 (2006) 2142.
[134] X.F. Lu, H. Mao, D.M. Chao, W.J. Zhang, Y. Wei, Journal of Solid State Chemistry, 179 (2006) 2609.
[135] G.H. Qiu, Q. Wang, M. Nie, Macromolecular Materials and Engineering, 291 (2006) 68.
[136] Y. Kojima, S. Koda, H. Nomura, Ultrasonics Sonochemistry, 8 (2001) 75.
[137] G. Mazue, R. Viennet, J.Y. Hihn, L. Carpentier, P. Devidal, I. Albaina, Ultrasonics Sonochemistry, 18 (2011) 895.
[138] J. Klima, C. Bernard, Journal of Electroanalytical Chemistry, 462 (1999) 181.
[139] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Ultrasonics, 30 (1992) 40.
[140] D. Reyman, E. Guereca, P. Herrasti, Ultrasonics Sonochemistry, 14 (2007) 653.
[141] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Microchemical Journal, 80 (2005) 159.

[142] H. Chen, X.J. Li, M.X. Wan, Ultrasonics, 44 (2006) E427.
[143] L. Hallez, F. Touyeras, J.Y. Hihn, J. Klima, J.L. Guey, M. Spajer, Y. Bailly, Ultrasonics, 50 (2010) 310.
[144] E.L. Cooper, L.A. Coury, Journal of The Electrochemical Society, 145 (1998) 1994.
[145] C. Hagan, L.A. Coury, Analytical Chemistry, 66 (1994) 399.
[146] B.G. Pollet, J.Y. Hihn, M.L. Doche, J.P. Lorimer, A. Mandroyan, T.J. Mason, Journal of the Electrochemical Society, 154 (2007) E131.
[147] A.E. Taouil, F. Lallemand, J.Y. Hihn, J.M. Melot, V. Blondeau-Patissier, B. Lakard, Ultrasonics Sonochemistry, 18 (2011) 140.
[148] A. Et Taouil, F. Lallemand, J.Y. Hihn, V. Blondeau-Patissier, Ultrasonics Sonochemistry, 18 (2011) 907.
[149] J.L. Duvail, P. Retho, V. Fernandez, G. Louarn, P. Molinie, O. Chauvet, Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 18552.
[150] W.W. Chiu, J. Travas-Sejdic, R.P. Cooney, G.A. Bowmaker, Synthetic Metals, 155 (2005) 80.
[151] A.J. Downard, D. Pletcher, Journal of Electroanalytical Chemistry, 206 (1986) 139.
[152] F.A. Harraza, Journal of Electrochemical Society, 153 (2006) C349.
[153] A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W.J. Lee, Journal of Electroanalytical Chemistry, 129 (1981) 115.
[154] J.J. Lopez Cascales, T.F. Otero, Journal of Chemistry and Physics, 120 (2004) 1951.
[155] J. Wang, Y.L. Xu, F. Yan, J.B. Zhu, J.P. Wang, Journal of Power Sources, 196 (2011) 2373.
[156] D.A. Kaplin, S. Qutubuddin, Polymer, 36 (1995) 1275.
[157] M.D. Levi, C. Lopez, E. Vieil, M.A. Vorotyntsev, Electrochimica Acta, 42 (1997) 757.
[158] U. Johanson, A. Marandi, T. Tamm, J. Tamm, Electrochimica Acta, 50 (2005) 1523.
[159] Y. Li, Electrochimica Acta, 42 (1997) 203.
[160] E.-L. Kupila, J. Lukkari, J. Kankare, Synthetic Metals, 74 (1995) 207.
[161] G. Inzelt, V. Kertesz, A.S. Nyback, Journal of Solid State Electrochemistry, 3 (1999) 251.
[162] V. Syritski, A. Opik, O. Forsen, Electrochimica Acta, 48 (2003) 1409.
[163] E. Vieil, C. Lopez, Journal of Electroanalytical Chemistry, 466 (1999) 218.
[164] A.E. Taouil, F. Lallemand, L. Hallez, J.Y. Hihn, Electrochimica Acta, 55 (2010) 9137.
[165] T. Raudsepp, M. Marandi, T. Tamm, V. Sammelselg, J. Tamm, Electrochimica Acta, 53 (2008) 3828.
[166] T. Sho, U. Mikito, O. Toshiaki, ISIJ International, 47 (2007) 151.
[167] F. Beck, P. Braun, F. Scholten, Journal of Electroanalytical Chemistry, 267 (1989) 141.
[168] H. Ge, G. Qi, E.-T. Kang, K.G. Neoh, Polymer, 35 (1994) 504.
[169] A. Jaramillo, L.D. Spurlock, V. Young, A. Brajter-Toth, Analyst, 124 (1999) 1215.
[170] C. Debiemme-Chouvy, T.T.M. Tran, Electrochemistry Communications, 10 (2008) 947.
[171] F. Lallemand, D. Auguste, C. Amato, L. Hevesi, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Electrochimica Acta, 52 (2007) 4334.
[172] P. Gros, H. Durliat, M. Comtat, Electrochimica Acta, 46 (2000) 643.
[173] J. Lei, Z. Cai, C.R. Martin, Synthetic Metals, 46 (1992) 53.
[174] J. Ouyang, Y. Li, polymer, 38 (1997) 1971.
[175] J.M. Lee, K.H. Lim, J. Ind. Eng. Chem., 6 (2000) 157.
[176] S.A. Grant, K. Bettencourt, P. Krulevitch, J. Hamilton, R. Glass, Sensors and Actuators B-Chemical, 72 (2001) 174.

[177] S. Mohri, J. Shimizu, N. Goda, T. Miyasaka, A. Fujita, M. Nakamura, F. Kajiya, Sensors and Actuators B-Chemical, 115 (2006) 519.
[178] B. Lakard, G. Herlem, M. de Labachelerie, W. Daniau, G. Martin, J.C. Jeannot, L. Robert, B. Fahys, Biosensors & Bioelectronics, 19 (2004) 595.
[179] G.K. McMillan, Chemical Engineering Progress, 87 (1991) 30.
[180] X.J. Zhang, B. Ogorevc, J. Wang, Analytica Chimica Acta, 452 (2002) 1.
[181] G. Herlem, B. Lakard, M. Herlem, B. Fahys, Journal of the Electrochemical Society, 148 (2001) E435.
[182] B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, R. Guyetant, B. Fahys, Polymer, 46 (2005) 12233.
[183] S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard, F. Lallemand, P. Fievet, Synthetic Metals, 158 (2008) 453.
[184] A.E. Taouil, F. Lallemand, J.M. Melot, J. Husson, J.Y. Hihn, B. Lakard, Synthetic Metals, 160 (2010) 1073.
[185] H. Randriamahazaka, V. Noel, C. Chevrot, Journal of Electroanalytical Chemistry, 472 (1999) 103.
[186] K.K. Shiu, F.Y. Song, K.W. Lau, Journal of Electroanalytical Chemistry, 476 (1999) 109.
[187] M.W. Tsao, C.L. Hoffmann, J.F. Rabolt, H.E. Johnson, D.G. Castner, C. Erdelen, H. Ringsdorf, Langmuir, 13 (1997) 4317.
[188] M.W. Tsao, J.F. Rabolt, H. Schonherr, D.G. Castner, Langmuir, 16 (2000) 1734.
[189] O. Segut, B. Lakard, G. Herlem, J.Y. Rauch, J.C. Jeannot, L. Robert, B. Fahys, Analytica Chimica Acta, 597 (2007) 313.
[190] S. Lakard, N. Morrand-Villeneuve, E. Lesniewska, B. Lakard, G. Michel, G. Herlem, T. Gharbi, B. Fahys, Electrochimica Acta, 53 (2007) 1114.
[191] S. Lakard, G. Herlem, A. Propper, A. Kastner, G. Michel, N. Valles-Villarreal, T. Gharbi, B. Fahys, Bioelectrochemistry, 62 (2004) 19.
[192] B. Lakard, L. Ploux, K. Anselme, F. Lallemand, S. Lakard, M. Nardin, J.Y. Hihn, Bioelectrochemistry, 75 (2009) 148.
[193] B. Garner, A.J. Hodgson, G.G. Wallace, P.A. Underwood, Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 10 (1999) 19.
[194] D.D. Ateh, H.A. Navsaria, P. Vadgama, Journal of the Royal Society Interface, 3 (2006) 741.
[195] D.W. DeBerry, Journal of Electrochemical Society, 132 (1985) 1022.
[196] F. Beck, R. Michaelis, Journal of Coatings Technology, 64 (1992) 59.
[197] B. Wessling, Advanced Materials, 6 (1994) 226.
[198] C.A. Ferreira, S. Aeiyach, J.J. Aaron, P.C. Lacaze, Electrochimica Acta, 41 (1996) 1801.
[199] M. Fahlman, S. Jasty, A.J. Epstein, Synthetic Metals, 85 (1997) 1323.
[200] H.N.T. Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan, Electrochimica Acta, 46 (2001) 4259.
[201] P. Audebert, in: Wiley (Ed.), Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications, Weinheim, Germany, 2010.
[202] A. Bazzaoui, J.I. Martins, E.A. Bazzaoui, L. Martins, E. Machnikova, Electrochimica Acta, 52 (2007) 3568.
[203] M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, J.I. Martins, Synthetic Metals, 128 (2002) 103.
[204] S. Tsuchiya, M. Ueda, T. Ohtsuka, Isij International, 47 (2007) 151.
[205] M. Bazzaoui, L. Martins, E.A. Bazzaoui, J.I. Martins, Journal of Electroanalytical Chemistry, 537 (2002) 47.
[206] J. Petitjean, S. Aeiyach, J.C. Lacroix, P.C. Lacaze, Journal of Electroanalytical Chemistry, 478 (1999) 92.

[207] J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiyach, M. Delamar, P.C. Lacaze, Journal of Electroanalytical Chemistry, 581 (2005) 111.
[208] M. Bazzaoui, L. Martins, E.A. Bazzaoui, J.I. Martins, Electrochimica Acta, 47 (2002) 2953.
[209] J.I. Martins, M. Bazzaoui, T.C. Reis, E.A. Bazzaoui, L. Martins, Synthetic Metals, 129 (2002) 221.
[210] J.I. Martins, M. Bazzaoui, T.C. Reis, S.C. Costa, M.C. Nunes, L. Martins, E.A. Bazzaoui, Progress in Organic Coatings, 65 (2009) 62.
[211] N.C.T. Martins, T.M.E. Silva, M.F. Montemor, J.C.S. Fernandes, M.G.S. Ferreira, Electrochimica Acta, 53 (2008) 4754.
[212] J.I. Martins, S.C. Costa, M. Bazzaoui, G. Goncalves, E. Fortunato, R. Martins, Electrochimica Acta, 51 (2006) 5802.
[213] M.E. Almeida, Guide of Anti-Corrosive Protection in the Automobile Industry, Maia, 2002.
[214] W.K. Lu, S. Basak, R.L. Elsenbaumer, Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York, 1998.
[215] S. Roux, P. Audebert, J. Pagetti, R. Maxime, New Journal of Chemistry, 24 (2000) 885.
[216] S. Roux, P. Audebert, J. Pagetti, R. Maxime, Journal of Materials Chemistry, 11 (2001) 3360.
[217] A.C. Cascalheira, S. Aeiyach, P.C. Lacaze, L.M. Abrantes, Electrochimica Acta, 48 (2003) 2523.
[218] A.C. Cascalheira, S. Aeiyach, J. Aubard, P.C. Lacaze, L.M. Abrantes, Russian Journal of Electrochemistry, 40 (2004) 294.
[219] L.M.M. dos Santos, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, A. Adenier, L.M. Abrantes, P.C. Lacaze, Journal of Electroanalytical Chemistry, 587 (2006) 67.
[220] B. Pollet, J.-P. Lorimer, J.-Y. Hihn, F. Touyeras, T.J. Mason, D.J. Walton, Ultrasonics Sonochemistry, 12 (2005) 7.
[221] F. Lallemand, L. Hallez, J.-Y. Hihn, A. Et Taouil, Brevet, France, 2008.
[222] C. Amato, S. Devillers, P. Calas, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Langmuir, 24 (2008) 10879.
[223] G. Fonder, F. Laffineur, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Journal of Colloid and Interface Science, 326 (2008) 333.
[224] G. Fonder, F. Cecchet, A. Peremans, P.A. Thiry, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Surface Science, 603 (2009) 2276.
[225] F. Laffineur, J. Delhalle, S. Guittard, S. Geribaldi, Z. Mekhalif, Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 198 (2002) 817.
[226] Z. Mekhalif, G. Fonder, F. Laffineur, J. Delhalle, Journal of Electroanalytical Chemistry, 621 (2008) 245.
[227] Z. Mekhalif, G. Fonder, D. Auguste, F. Laffineur, J. Delhalle, Journal of Electroanalytical Chemistry, 618 (2008) 24.
[228] M.M. Sung, K. Sung, C.G. Kim, S.S. Lee, Y. Kim, Journal of Physical Chemistry B, 104 (2000) 2273.
[229] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, D.L. Allara, Y.T. Tao, A.N. Parikh, R.G. Nuzzo, Journal of the American Chemical Society, 113 (1991) 7152.
[230] H. Ron, H. Cohen, S. Matlis, M. Rappaport, I. Rubinstein, Journal of Physical Chemistry B, 102 (1998) 9861.
[231] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, Journal of the American Chemical Society, 109 (1987) 3559.

Liste des Figures

Figure 1. Quelques exemples de polymères avec leurs monomères respectifs. - 20 -
Figure 2. Les principaux polymères conducteurs intrinsèques (PCI) et leur conductivité électrique [2]. - 22 -
Figure 3. Évolution du gap en fonction de la nature du matériau [3]. - 23 -
Figure 4. Schéma du modèle des bandes [4]. - 24 -
Figure 5. Quelques exemples de polymères conducteurs les plus courants. - 25 -
Figure 6. Modèle de Grahame de la double couche électrochimique. - 32 -
Figure 7. Différentes étapes d'une réaction électrochimique. - 33 -
Figure 8. Profil de concentration simplifié au voisinage de l'électrode. - 34 -
Figure 9. Schéma du montage à trois électrodes. - 38 -
Figure 10. Mécanisme de polymérisation du polypyrrole. - 41 -
Figure 11. Structure du PPy à enchaînement α,α'. - 43 -
Figure 12. Défauts d'enchaînement de type a) α,β et b) β,β' au sein du PPy. - 43 -
Figure 13. Représentation du polaron en structure quinoïdique. - 44 -
Figure 14. Structure (a) quinoïdique et (b) aromatique du polypyrrole. - 44 -
Figure 15. Représentation du bipolaron. - 45 -
Figure 16. Évolution de la structure des bandes énergétiques du polypyrrole en fonction du dopage : (a) dopage faible, formation du polaron ; (b) dopage moyen, formation du bipolaron ; (c) dopage élevé, formation de bandes bipolaroniques. - 45 -
Figure 17. Spectre électromagnétique avec un zoom sur le domaine de lumière visible (extrait de [70]). - 47 -
Figure 18. Sifflet de Galton. - 49 -
Figure 19.Principe d'un matériau magnétostrictif. - 49 -
Figure 20. Principe de fonctionnement d'un matériau piézoélectrique [76]. - 50 -
Figure 21. Propagation d'une onde progressive. - 52 -
Figure 22. Réflexion et transmission d'une onde progressive incidente sur une interface plane. - 54 -
Figure 23. Établissement d'une onde stationnaire par réflexion de l'onde de déplacement (a,b) et de l'onde de pression (c,d) sur une interface rigide ou libre (extrait de [77]). - 56 -
Figure 24. Représentation des zones de champ proche et de champ lointain d'un champ sonore (extrait de [77]). - 58 -
Figure 25. Représentation schématique simplifiée d'une bulle de cavitation. - 59 -
Figure 26. Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore [77]. - 59 -
Figure 27. Schéma de l'implosion d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface. - 65 -
Figure 28. Implosion d'une bulle de cavitation à 10 Hz, à proximité d'une surface rigide [88]. - 65 -
Figure 29. Évolution du rayon d'une bulle de cavitation inertielle sur une période de l'onde acoustique [90]. - 66 -
Figure 30. Électro-oxydation de Kolbe du cyclohexane carboxylate a) sans ultrasons b) sous ultrasons [104]. - 71 -
Figure 31. Électro-réduction de l'acétophénone a) sans ultrasons et b) sous ultrasons [105]. - 71 -
Figure 32. Polythiophène électrosynthétisé sur platine en conditions silencieuses (gauche) et sous irradiation ultrasonore (droite). Images MEB extraites de [114]. - 72 -
Figure 33. PPy électrosynthétisé sur acier en conditions silencieuses (A) et sous irradiation ultrasonore (B). Dépôt à 1 mA/cm² ; 2 C/cm². Images MEB extraites de [121]. - 73 -
Figure 34. Voltamétrie cyclique lors d'un dépôt de poly(3-méthylthiophène) sur platine en milieu acétonitrile a) sans ultrasons b) sous ultrasons. Vitesse de balayage : 50 mV/s (extrait de [117]). - 74 -
Figure 35. Particules colloïdales séchées de PANI obtenues par polymérisation chimique en milieu acide aqueux, avec le poly(éthylèneoxyde) en tant que stabilisant et KIO3 en tant qu'oxydant. Synthèse réalisée a) sans ultrasons b) sous ultrasons. Images MEB extraite de [127]. - 76 -
Figure 36. Image MEB d'un film polypyrrole élaboré sur platine sous irradiation ultrasonore basse fréquence (60 kHz ; 15 W). - 77 -
Figure 37. Représentation du dispositif expérimental complet du système sonoélectrochimique. - 82 -
Figure 38. Représentation du transducteur plan 500 kHz et schématisation de son champ acoustique. - 83 -
Figure 39. Représentation du transducteur plan 500 kHz et schématisation de son champ acoustique. - 84 -
Figure 40. Élévation de la température en fonction du temps d'irradiation ultrasonore. Transducteur plan (500 kHz ; 25 W). - 86 -
Figure 41. Rendements électroacoustiques des transducteurs plans et focalisés mesurés par calorimétrie. - 86 -
Figure 42. Rendements sonochimiques des transducteurs plans et focalisés évalués par dosimétrie de Fricke - 88 -
Figure 43. Photographies de SCL du transducteur Tpm500. - 90 -
Figure 44. Photographies de SCL du transducteur focalisé. - 91 -
Figure 45. Polarisation anodique d'une solution aqueuse contenant 5 mM en $Fe(CN)_6^{4-}$ + 0,2M en NaOH. Vitesse de balayage : 2 mV/s. - 93 -
Figure 46. Voltamétrie cyclique en solution aqueuse a) (5 mM EDOT + 0.1 M $LiClO_4$) et b) (0,1 M Py + 0,1 M $LiClO_4$) sur FTO avec et sans ultrasons (US). Vitesse de balayage : 100 mV/s. - 98 -

Figure 47. Signaux XPS des regions C(1s), S(2p) and Cl(2p) pour un film PEDOT synthétisé en voltamétrie cyclique sur platine. - 99 -
Figure 48. Courbes de chronoampérométrie effectuées en milieu aqueux (0,1 M de $LiClO_4$ + 5 mM d'EDOT) à 1V/ECS pendant 100 secondes sous différentes conditions : en conditions silencieuses, sous ultrasons (US) et sur électrode tournante (950 rpm). - 102 -
Figure 49. Images AFM d'un film PPy/ClO_4^- sur FTO élaboré à 1V/ECS a) sans ultrasons et b) sous ultrasons. Quantité de charge lors du dépôt: 2,5 mC/cm². - 104 -
Figure 50. Images AFM de films PPy/ClO_4^- et PPy/TS^- sur FTO élaborés à 1V/ECS sans et sous ultrasons. Quantité de charge lors du dépôt: 25 mC/cm². - 105 -
Figure 51. Images MEB de films PPy/ClO_4^- sur FTO élaborés à 1V/ECS sans et sous ultrasons. - 106 -
Figure 52. Images MEB de films PPy/TS^- sur FTO élaborés à 1V/ECS sans et sous ultrasons. - 107 -
Figure 53. Cyclovoltamogramme d'un film PPy/ClO_4^- de 10 µm réalisé dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$. Vitesse de balayage : 5 mV/s. - 111 -
Figure 54. Courbes de polarisation cathodique de revêtements PPy/ClO_4^- d'épaisseur 10 µm élaborés a) sans ultrasons et b) sous ultrasons à 1V/ECS. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$. - 112 -
Figure 55. Effet de la vitesse de balayage *v* sur la densité de courant de pic de réduction de revêtements PPy/ClO_4^- d'épaisseur 10 µm élaborés à 1V/ECS en conditions silencieuses. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$. - 112 -
Figure 56. Effet de la vitesse de balayage *v* sur la densité de courant de pic de réduction de revêtements PPy/ClO_4^- d'épaisseur 10 µm élaborés à 1V/ECS sous ultrasons. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$. - 113 -
Figure 57. Cyclovoltamogramme d'un film PPy/TS^- de 10 µm réalisé dans une solution aqueuse 0,1M NaTS. Vitesse de balayage : 5 mV/s. - 114 -
Figure 58. Courbes de polarisation cathodique de revêtements PPy/TS^- d'épaisseur 10 µm élaborés à 1V/ECS a) sans ultrasons et b) sous ultrasons. Expérience réalisée dans une solution aqueuse 0,1M NaTS. - 114 -
Figure 59. Effet de la vitesse de balayage *v* sur la densité de courant de pic de réduction de revêtements PPy/TS^- d'épaisseur 10 µm élaborés à 1V/ECS. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$. - 115 -
Figure 60. Effet de la vitesse de balayage *v* sur la densité de courant de pic de réduction de revêtements PPy/TS^- d'épaisseur 10 µm élaborés à 1V/ECS sous ultrasons. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 0,1M $LiClO_4$. - 116 -
Figure 61. Dédopage électrochimique d'un film PPy/MoO_4^{2-} de 2 µm électrosynthétisé sans et sous irradiation ultrasonore. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 5 mM Na_2MoO_4. Vitesse de balayage : 5 mV/s. - 117 -
Figure 62. Profil SDL de Mo dans un film PPy/MoO_4^{2-} élaboré sans et sous irradiation ultrasonore. L'élément Si est représenté afin de situer l'interface polymère/FTO. - 118 -
Figure 63. Profil SDL de Mo dans un film PPy/MoO_4^{2-} polarisé à -600 mV/ECS pour une vitesse de balayage de 5 mV/s. Le profil avant réduction est montré pour comparaison. L'élément Si est représenté afin de situer l'interface polymère/FTO. - 119 -
Figure 64. Profil SDL de Mo dans un film PPy/MoO_4^{2-} élaboré sous ultrasons (US) et polarisé à -600 mV/ECS pour une vitesse de balayage de 5 mV/s. Le profil avant réduction est montré pour comparaison. L'élément Si est représenté afin de situer l'interface polymère/FTO. - 120 -
Figure 65. Profil SDL de Na dans un film PPy/MoO_4^{2-} élaboré sans et sous ultrasons (US) et polarisé à -1,2 V/ECS à une vitesse de balayage de 5 mV/s. Les profils avant réduction sont montrés pour comparaison. - 121 -
Figure 66. Effet de la vitesse de balayage *v* sur la densité de courant de pic de réduction ($2^{ème}$ pic) de revêtements PPy/MoO_4^{2-} d'épaisseur 2 µm. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 5 mM Na_2MoO_4. - 122 -
Figure 67. Effet de la vitesse de balayage *v* sur la densité de courant de pic de réduction de revêtements PPy/MoO_4^{2-} élaborés sous ultrasons d'épaisseur 2 µm. L'expérience est réalisée dans une solution aqueuse 5 mM Na_2MoO_4. - 122 -
Figure 68. Mécanisme possible de suroxydation du PPy. - 124 -
Figure 69. Réponse électrochimique en milieu aqueux 0,1 M H_2SO_4 d'un film PPy/$SiMo_{12}O_{40}^{4-}$. Le votampérogramme en pointillé est celui obtenu pour le même film immergé durant 2 heures dans une solution concentré en $OH^{\cdot}$. Vitesse de balayage : 5 mV/s [170]. - 125 -
Figure 70. Région C1s du spectre XPS obtenu pour un film PPy élaboré A) sous ultrasons en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$) et B) en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$ + 2 M H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}). - 126 -
Figure 71. Région O1s du spectre XPS obtenu pour un film PPy élaboré A) sous ultrasons en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$) et B) en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$ + 2 M H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}). - 127 -
Figure 72. Cyclovoltampérograme en solution aqueuse 0,1 M $LiClO_4$ d'un film PPy élaboré sous ultrasons (US) en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$) et en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$ + 1mM ou 2 M H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}). Vitesse de balayage : 5 mV/s. - 129 -
Figure 73. Cyclovoltampérograme en solution aqueuse 10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6$ d'un film PPy élaboré sous ultrasons (US) en milieu (0,1M Py + 10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6$) et en milieu (0,1M Py + 10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6$ + 1mM ou 2 M H_20_2). Vitesse de balayage : 10 mV/s. - 130 -
Figure 74. Région C1s du spectre XPS obtenu pour un film PPy/ClO_4^- A) irradié sous ultrasons pendant 5 minutes et B) immergé en milieu (2 M H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}) durant 5 minutes. - 131 -
Figure 75. Cyclovoltampérograme en solution aqueuse 0,1 M $LiClO_4$ d'un film PPy/ClO_4^- irradié sous ultrasons (US) pendant 5 minutes ou immergé en milieu (1 mM / 2 M H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}) durant 5 minutes. Vitesse de balayage : 5 mV/s. - 132 -
Figure 76. Région C1s, N1s et O1s du spectre XPS obtenu pour un film PPy/ClO_4^- immergé en milieu (2 M H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}) durant 2 heures. - 132 -

Figure 77. Différence de taux de dopage entre les films PEDOT élaborés sous ultrasons et les films silenceux en fonction de l'épaisseur des dépôts. - 134 -
Figure 78. Région N1s du spectre XPS obtenu pour un film PPy/ClO_4^- synthétisé A) en conditions silencieuses et B) sous ultrasons. - 135 -
Figure 79. Région N1s du spectre XPS obtenu pour un film PPy/ClO_4^- A) irradié sous ultrasons pendant 5 minutes et B) immergé en milieu (1 mM H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}) durant 5 minutes. - 137 -
Figure 80. Synthèse du N-undecyl-pyrrole - 144 -
Figure 81. Synthèse de L'acide 11-N-pyrrolylundécanoïque - 145 -
Figure 82. Courbes de chronoampérométrie pour l'élaboration du A) PUP et B) PPUA. Un potentiel de 1,2 V.ECS est appliqué durant 60 secondes. - 145 -
Figure 83. Région C1s du spectre XPS d'un film A) PPUA et B) PUP élaboré sur platine. - 146 -
Figure 84. Région 2700-3100 cm^{-1} du spectre PM-IRRAS des films PPUA et PUP élaborés sur platine. - 148 -
Figure 85. Région 1660-1800 cm^{-1} du spectre PM-IRRAS des films PPUA et PUP élaborés sur platine. - 148 -
Figure 86. Images MEB des films PPUA (droite) et PUP (gauche) élaboré sur platine. - 149 -
Figure 87. Réponse électrochimique d'un film A) PPUA et B) PUP de 1 µm en milieu acétonitrile 0,1M $LiClO_4$. Vitesse de balayage : 5 mV/s. - 150 -
Figure 88. Réponse potentiométrique aux variations de pH des électrodes modifiées par un film PPUA et un film PUP. - 151 -
Figure 89. Prolifération d'une lignée cellulaire PC12 sur différentes surfaces polymères durant 4 jours. Test de Malassez. - 154 -
Figure 90. Prolifération d'une lignée cellulaire PC12 sur différentes surfaces polymères durant 4 jours. Test MTT. - 155 -
Figure 91. Images MEB d'un film PPy/ClO_4^- de 1 µm synthétisé à 1V/ECS sur platine en conditions silencieuses (à gauche) et sous ultrasons (droite). - 156 -
Figure 92. Profil SDL du substrat d'acier électrozingué - 160 -
Figure 93. Profil SDL d'un substrat d'acier zingué traité par un revêtement a) Cr (III) et b) Cr (VI). - 161 -
Figure 94. Images MEB des revêtements Cr (III) (droite) et Cr (VI) (gauche) sur acier électrozingué. - 161 -
Figure 95. Comportement électrochimique des substrats d'acier électrozingués plongés dans différents électrolytes aqueux. Les milieux ne contiennent aucun monomère. La vitesse de balayage est de 100 mV/s. - 162 -
Figure 96. Images de profilométrie optique pour des films PPy électrosynthétisés (A) sans ultrasons et (B) sous ultrasons en solution aqueuse contenant (0.5M Py + 0.2M tartrate + 5 mM molybdate). Les films sont déposés à 3 V/ECS pour des densités de charge de (A1; B1) 3 C/cm^2 (A2; B2) 4 C/cm^2 (A3: B3) 5 C/cm^2 (A4; B4) 6 C/cm^2. - 164 -
Figure 97. Région C1s de l'analyse XPS du PPy élaboré sur acier zingué à 3 V/ECS pour 6 C/cm² dans une solution aqueuse (0.2 M sodium tartrate + 5 mM sodium molybdate + 0.5 M Py). - 165 -
Figure 98. Images MEB d'un film PPy élaboré sur acier zingué à 3 V/ECS pour 6 C/cm² dans une solution aqueuse (0.2 M sodium tartrate + 5 mM sodium molybdate + 0.5 M Py) sans ultrasons (gauche) et sous ultrasons (droite). - 166 -
Figure 99. Suivi du potentiel libre dans une solution de NaCl (3,5% wt) de substrats d'acier électrozingués recouverts par un film PPy élaboré sans et sous ultrasons (US). - 167 -
Figure 100. Chronopotentiométrie à j fixée (10 mA/cm²) dans une solution de NaCl (3,5% wt) d'un substrat d'acier zingué - 168 -
Figure 101. Chronopotentiométrie à j fixée (10 mA/cm²) dans une solution de NaCl (3,5% wt) d'un substrat d'acier zingué traité par revêtement Cr (III) et Cr (VI). - 169 -
Figure 102. Chronopotentiométrie à j fixée (10 mA/cm²) dans une solution de NaCl (3,5% wt) de substrats d'acier électrozingués recouverts par différents revêtements. Les revêtements PPy sont élaborés sans et sous ultrasons (US) à 3 V/ECS pour 6 C/cm². - 169 -
Figure 103. Courbe de polarisation d'un substrat d'acier zingué réalisée dans une solution de NaCl (3,5% wt). - 170 -
Figure 104. Courbes de polarisation réalisées dans une solution de NaCl (3,5% wt) de substrats d'acier zingués recouverts par des revêtements Cr (III) et Cr (VI). - 171 -
Figure 105. Courbes de polarisation réalisées dans une solution de NaCl (3,5% wt) de substrats d'acier zingués recouverts par différents revêtements. Les revêtements PPy sont élaborés sans et sous ultrasons (US) à 3 V/ECS pour 6 C/cm². - 172 -
Figure 106. Courbes de polarisation réalisées dans une solution de NaCl (3,5% wt) de substrats d'acier zingués recouverts par différents revêtements. Les revêtements PPy sont élaborés sans et sous ultrasons (US) à 3 V/ECS pour 6 C/cm². La procédure suivie pour le revêtement solgel est présentée en Annexes. - 173 -
Figure 107. Étapes d'élaboration du substrat biphasé. - 176 -
Figure 108. Comportement électrochimique du cuivre dans différents électrolytes aqueux. Concentration en sel 0,1 M. Vitesse de balayage : 100 mV/s. - 176 -
Figure 109. Effet des ultrasons (500 kHz ; 25 W) sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu aqueux oxalate de sodium (0,1 M). Vitesse de balayage : 100 mV/s. - 178 -
Figure 110. Effet de la puissance des ultrasons (500 kHz) sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu aqueux oxalate de sodium (0,1 M). Vitesse de balayage : 100 mV/s. - 179 -
Figure 111. Effet des ultrasons (500 kHz ; 25 W) sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu aqueux salicylate de sodium (0,1 M). Vitesse de balayage : 100 mV/s. - 180 -
Figure 112. Effet de la puissance des ultrasons (500 kHz) sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu aqueux salicylate de sodium (0,1 M). Vitesse de balayage : 100 mV/s. - 181 -
Figure 113. Effet des ultrasons (500 kHz ; 25 W) sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu aqueux (0,1 M Py + 0,1 M oxalate de sodium). Vitesse de balayage : 100 mV/s. - 182 -

Figure 114. Effet des ultrasons (500 kHz ; 25 W) sur le comportement électrochimique du cuivre en milieu aqueux (0,1 M Py + 0,1 M salicylate de sodium). Vitesse de balayage : 100 mV/s. - 183 -
Figure 115. Photographies de dépôts électrochimiques réalisés en milieu aqueux oxalate (0,1 M) ou salicylate de sodium (0,1 M) + 0,1 M Py à 1 V/ECS pendant 100 secondes avec et sans irradiation ultrasonore. - 184 -
Figure 116. Courbes de chronoampérométrie réalisées à 1 V/ECS pendant 100 secondes en milieu aqueux (0,1 M Py + 0,1 M salicylate de sodium) sans et sous ultrasons (US). - 185 -
Figure 117. Images AFM de PPy élaboré sur cuivre à 1 V/ECS pendant 100 secondes en milieu aqueux (0,1 M Py + 0,1 M salicylate de sodium) sans ultrasons (gauche) et sous ultrasons (droite). - 186 -
Figure 118. Schéma du montage pour le masquage sélectif aux ultrasons. - 187 -
Figure 119. Photographie du substrat obtenu suite au masquage de la zone centrale contre la polymérisation par irradiation ultrasonore focalisée (750 kHz ; 10W). Expérience réalisée en milieu oxalate de sodium 0,1 M + 0,1 M Py à 1V/ECS pendant 100 secondes. - 187 -
Figure 120. Représentation des diverses parties de la molécule de surfactant - 188 -
Figure 121. Régions (A) C1s et (B) S2p du spectre XPS de la monocouche dodécanethiol ($C_{12}SH$) greffée sur la zone masquée contre la polymérisation par le faisceau ultrasonore foaclisé. - 190 -
Figure 122. Spectre PM-IRRAS de la monocouche dodécanethiol ($C_{12}SH$) greffée sur la zone masquée contre la polymérisation. Seule la région 2700-3100 cm^{-1} est présentée. - 191 -
Figure 123. Phénomènes induits par l'interaction faisceau électronique/matériau. - 211 -
Figure 124 .Schéma du microscope électronique à balayage. - 213 -
Figure 125. Principe de fonctionnement de l'AFM. - 214 -
Figure 126. Photographie du microscope de force atomique. - 214 -
Figure 127. Dispositif de mesure Infinite Focus®. - 215 -
Figure 128. Schéma d'émission d'électrons et des deux phénomènes de désexcitation de l'ion formé. - 217 -
Figure 129. Représentation schématique d'un spectromètre XPS. - 218 -
Figure 130. Représentation schématique de la création d'un dipôle image dans le métal. - 220 -
Figure 131. Principe de la spectrométrie à décharge luminescente. - 221 -
Figure 132. Prédiction de la cavitation dans l'eau saturée d'air à des fréquences de 20 kHz (a), 1 MHz (b), 2,5 MHz (c). On retrouve en abscisse le rapport de pression et le rapport des rayons en ordonnée. - 224 -
Figure 133. Préparation du sol. - 232 -

Liste des Tableaux

Tableau 1. Valeurs de la vitesse d'une onde acoustique dans l'air en fonction de la température [78]. ..... - 53 -
Tableau 2. Vitesse acoustique dans différents milieux à température usuelle [78]. ..... - 53 -
Tableau 3. Energies de liaisons des composantes du signal C1s pour le PEDOT élaboré par voltamétrie cyclique sur platine. ..... - 100 -
Tableau 4. Energies de liaisons des composantes du signal S2p pour le PEDOT élaboré par voltamétrie cyclique sur platine. ..... - 100 -
Tableau 5. Énergies de liaisons des composantes du signal C1s pour le PPy [171]. ..... - 127 -
Tableau 6. Rapport des signaux $C=O/O_{Total}$ et $C\text{-}OH/O_{Total}$ tirés des spectres XPS pour un film PPy élaboré sous ultrasons en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$) et en conditions silencieuses en milieu (0,1M Py + 0,1 M $LiClO_4$ + 2 M H_20_2 + 1 mM Fe^{2+}). ..... - 128 -
Tableau 7. Rapports de signaux XPS pour un film PPy/ClO_4^- avant et après immersion 2 heures en milieu (2M H_2O_2 + 1 mM Fe^{2+}). ..... - 133 -
Tableau 8. Énergies de liaisons des composantes du signal N1s pour le PPy [148, 171]. ..... - 136 -
Tableau 9. Conductivité électrique de films PPy/ClO_4^- et PPy/TS^- (épaisseur 10 µm) élaborés sans et sous ultrasons. ..... - 138 -
Tableau 10. Composantes issues de l'analyse XPS des films PPUA et PUP et leurs énergies de liaison. ..... - 147 -
Tableau 11. Caractéristiques électrochimiques des films PPUA et PUP en milieu acétonitrile 0,1M $LiClO_4$. ..... - 150 -
Tableau 12. Évolution des paramètres des réponses pH potentiométriques pour des films PPy, PPUA et PUP élaborés sur platine. ..... - 152 -
Tableau 13. Sensibilité des capteurs pH fabriqués à partir de films PPy élaborés sans et sous irradiation ultrasonore (US) sur macroélectrode. ..... - 157 -
Tableau 14. Sensibilité des capteurs pH fabriqués à partir de films PPy élaborés sans et sous irradiation ultrasonore (US) sur microélectrode. ..... - 157 -
Tableau 15. Rugosités moyennes de surface de films PPy élaborés sur acier zingué à 3V/ECS en milieu aqueux (0.5 M Py + 0.2 M tartrate + 5 mM molybdate) avec et sans ultrasons à différentes quantités de charge. ..... - 163 -
Tableau 16. Bilan des valeurs obtenues E_{cor} et J_{cor} pour les substrats d'acier zingués recouverts par les différents revêtements étudiés. ..... - 173 -
Tableau 17. Nombres d'onde pour les élongations symétriques/asymétriques des groupements CH_2/CH_3 pour la monocouche de dodécanethiol greffée sur le substrat biphasé. ..... - 192 -

Annexes

Annexe 1 – Les techniques de caractérisation

A. Imagerie de surface

I. La Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet de fournir des informations sur la morphologie de surface d'un objet solide.

1. *Principe*

Son fonctionnement est basé sur l'interaction d'un faisceau électronique avec l'échantillon. Ces électrons irradient la surface de l'échantillon et pénètrent dans le matériau. Le volume sondé est appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont interagir avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes: réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale et vibration du réseau. La Figure 123 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

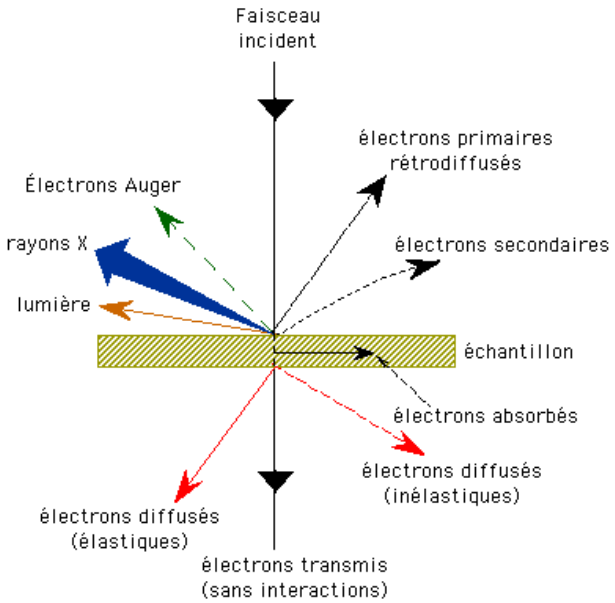


Figure 123. Phénomènes induits par l'interaction faisceau électronique/matériau.

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron de la bande de conduction qui va être éjecté. Un électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De par leurs faibles énergies, les électrons secondaires détectés sont émis près de la surface (< 10 nm). La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

Les électrons rétro-diffusés sont émis par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés peuvent provenir d'une grande profondeur. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure que les électrons secondaires. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies ou pour donner des informations sur la composition de l'échantillon.

Il existe deux types de microscopes électroniques :

- à transmission : il ne permet d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons (quelques dizaines de nanomètres).
- à réflexion étudie la surface d'objets massifs.

Ces microscopes sont dits à balayage lorsque l'image est obtenue point par point (6 à 10 nm). Le microscope utilisé dans notre cas est celui à réflexion.

2. *Dispositif expérimental*

Le microscope à balayage se compose d'un canon à électron, de lentilles, d'une bobine de déflexion et de trois détecteurs.

Le canon à électrons génère le faisceau d'électrons incident et dirige les électrons émis jusqu'à l'échantillon. Les lentilles permettent de focaliser le faisceau en un point précis de l'échantillon. La bobine de déflexion impose au faisceau un balayage par lignes successives sur l'échantillon. Les trois détecteurs correspondent à chaque types d'émission : un détecteur à électrons secondaires, à électrons rétrodiffusés et à rayons X.

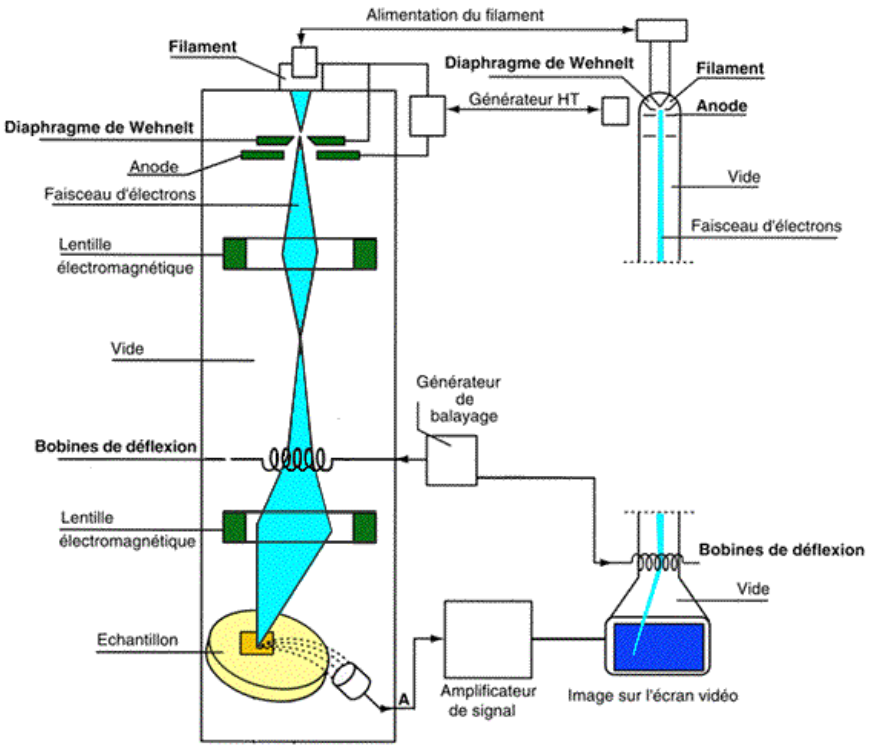


Figure 124 .Schéma du microscope électronique à balayage.

II. La Microscopie à Force Atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique est une microscopie à sonde locale qui permet de visualiser la topographie de surface. Le principe est basé sur les interactions à courte portée (type Wan Der Waals) entre l'échantillon et une pointe ultrafine montée sur un microlevier extrêmement souple portant un système de détection optique permettant de mesurer les déflexions verticales du microlevier.

Pour cela, le faisceau d'une diode laser est focalisé sur l'extrémité du levier et est réfléchi vers une diode photodétectrice sensible à la position constituée de deux quadrants. La déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi sur la diode et donc une variation de la différence de tension mesurée entre les deux quadrants.

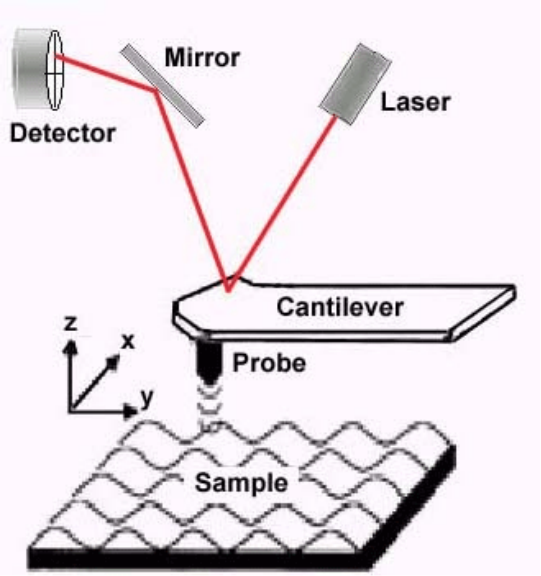


Figure 125. Principe de fonctionnement de l'AFM.

La déflexion verticale du levier est donc mesurée en fonction des déplacements latéraux de l'échantillon et traitée par l'ordinateur afin de générer une image tridimensionnelle de la topographie de surface (Figure 125).



Figure 126. Photographie du microscope de force atomique.

Deux types de mode sont généralement utilisés :

- Le mode «contact » pour lequel la pointe appuie sur la surface et est repoussée par la suite. La déviation est mesurée.
- Le mode « tapping » pour lequel le levier vibre à sa fréquence de résonnance à une certaine amplitude. Suite à l'interaction avec la surface, l'amplitude diminue.

III. La profilométrie optique

1. *Appareillage*

L'appareil utilisé est un microscope Infinitefocus® d'Alicona (Autriche) (Figure 127). Il génère une information topographique combinée à une image en couleurs à partir de la variation de focalisation. Par la suite, le logiciel reconstruit cette information en une mesure 3D.



Figure 127. Dispositif de mesure Infinite Focus®.

2. *Principe*

Le système Infinitefocus® de métrologie optique fonctionne suivant un principe qui combine la faible profondeur de champ d'un système optique avec un balayage vertical. Sur toute une plage de hauteur, le microscope collecte des images qui sont ensuite analysées par le logiciel. Celui-ci analyse chaque pixel et le compare à ses voisins pour vérifier s'il est focalisé ou non. Il reconstruit ensuite une image en trois dimensions à partir de ces points focalisés. À

partir de cette image, des mesures dimensionnelles de surface, de volume, d'état de surface ou de topographie sont possibles.

L'échantillon est placé sur une platine motorisée et éclairé par une lumière blanche qui peut être modulée. On acquiert des images en continu pendant que la distance échantillon/objectif est changée. Le choix de la zone à mesurer se fait directement dans l'image optique.

3. *Résolution des acquisitions*

La résolution verticale et latérale du microscope est définie par le choix de l'objectif. En effet, suivant l'objectif sélectionné, la taille de l'image varie de 2,1 x 1,6 mm² à 103 x 83 µm² et la résolution en hauteur de 444 nm à 20 nm. Si l'échantillon ou la zone intéressante est plus grande que la taille de capture de l'objectif sélectionné, il est alors possible de réaliser une acquisition multi champs grâce à des tables motorisées. Il suffit de repérer l'ensemble de la zone à analyser, et par intercorrélation d'images entre champs acquis avec recouvrements, on reconstruit une image à champs jointifs.

B. Analyses spectroscopiques

I. La Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X (XPS)

1. *Principe*

Cette technique spectroscopique est bien connue et très largement utilisée dans le domaine de l'étude des surfaces. Elle permet une analyse qualitative et quantitative de la composition chimique d'une surface. Son principe est basé sur le fait qu'un photon X peut provoquer l'éjection d'un électron d'un atome si son énergie est supérieure au seuil d'ionisation de cet atome. L'électron éjecté et détecté est appelé photoélectron.

Les rayons X pénètrent profondément dans la matière (jusqu'à plusieurs centaines de nm) mais la détection des photoélectrons est limitée par le faible libre parcours moyen de ceux-ci dans le matériau. En effet, ils vont y rencontrer d'autres atomes et donc y subir des chocs inélastiques. L'information obtenue par la détection des photoélectrons ne provient, dès lors, que des 4 à 10 premiers nanomètres de la surface.

Le principe d'excitation et d'émission de ce processus suit la loi de conservation d'énergie c'est-à-dire que l'énergie fournie par le photon X, si elle est suffisante, va permettre l'éjection d'un électron et l'excès d'énergie est communiqué à cet électron sous forme d'énergie cinétique. Cela permet d'écrire l'équation suivante :

$$h\nu = E_l + E_{cin}$$

Avec :

h est la constante de Planck ($6{,}62.10^{-34}$ J.s)

ν est la fréquence de la radiation incidente

E_l est l'énergie de liaison de l'électron éjecté

E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron

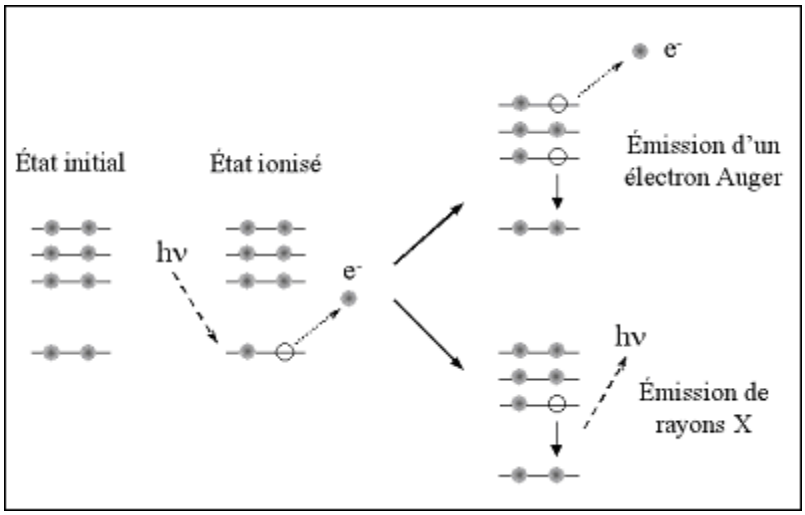


Figure 128. Schéma d'émission d'électrons et des deux phénomènes de désexcitation de l'ion formé.

Lors d'une analyse XPS, l'échantillon est donc irradié par une source monochromatique de rayons X d'énergie connue. Ces rayons X excitent les électrons qui pourront être détectés si l'énergie qui leur est fournie est suffisante pour vaincre l'énergie d'ionisation ainsi que le travail d'extraction de l'échantillon (Φ). L'énergie cinétique des électrons éjectés est mesurée et on obtient, dès lors, la valeur de l'énergie de liaison de l'électron par :

$$E_l = h\nu - E_{cin} - \Phi$$

L'énergie de liaison d'un électron provenant d'un niveau de cœur est une grandeur riche en informations. En effet, celle-ci est non seulement caractéristique de l'atome et du niveau de cœur d'où provient l'électron détecté mais aussi de l'environnement chimique de cet atome. Un atome situé dans un environnement électronégatif aura tendance à céder ses électrons de valence. Pour compenser cela, les électrons de cœur tendront à se rapprocher du noyau. Leur énergie de liaison sera donc plus importante.

Après l'émission d'un électron, l'atome émetteur se trouve dans un état excité. Deux phénomènes de désexcitation peuvent avoir lieu : l'émission de rayons X (fluorescence) ou l'émission d'un électron Auger (Figure 128).

Lorsque l'atome émetteur se trouve dans son état excité, un des électrons des couches supérieures à la couche ionisée peut passer sur cette dernière afin de combler la vacance laissée par le départ du photoélectron. L'énergie libérée par ce changement de niveau électronique est léguée à un troisième électron (l'électron Auger) qui est éjecté de la surface et détecté.

2. *Appareillage utilisé*

La Figure 129 montre une vue schématique de l'appareil utilisé pour effectuer des mesures XPS. Les rayons X sont produits par bombardement d'une anode tournante d'aluminium par un flux d'électrons accélérés par une différence d'une dizaine de keV. Un monochromateur de quartz permet de conserver uniquement la raie Kα de l'aluminium dont l'énergie est de 1486,6 eV. Les photoélectrons émis sont recueillis par un analyseur qui détermine leur énergie cinétique.

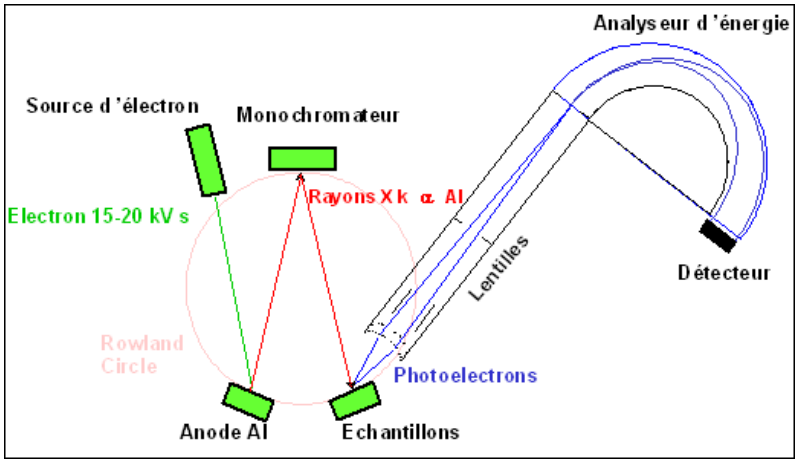


Figure 129. Représentation schématique d'un spectromètre XPS.

II. La Spectroscopie InfraRouge Réflexion Absorption avec Modulation de Polarisation (PM-IRRAS)

La spectroscopie infrarouge est une technique couramment utilisée. Son principe consiste à observer l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les molécules composant un

matériau et, plus particulièrement, par les modes de vibration de ces molécules (ou de parties de ces molécules). La longueur d'onde d'absorption permet de connaître les liaisons chimiques et donc les fonctions présentes à la surface, celles-ci ayant des énergies de vibration différentes. En utilisant un faisceau incident rasant (IRRAS), il est possible d'étudier les composés présents en surface, à condition que celle-ci soit réfléchissante aux rayons infrarouges.

Cependant, un problème majeur intervient pour l'étude de monocouches ou de films minces qui ne présentent que très peu de matière en surface. En effet, l'utilisation de l'IRRAS nécessite un échantillon de référence servant de « background » et qui, par soustraction du spectre, devrait éliminer les signaux résultant de l'adsorption de contaminations présentes en surface et dans l'appareil lui-même. En pratique, ce sont les bandes d'adsorption de l'eau et du dioxyde de carbone qui produisent un signal parasite empêchant la détection du film étudié. Afin de palier à ce problème, une modulation de la polarisation est employée. Cette modulation consiste en une variation de la polarisation alternativement parallèlement (s) et perpendiculairement (p) à la surface.

Le champ électromagnétique de la radiation incidente interagit avec les dipôles oscillants associés aux modes normaux de vibration des molécules adsorbées en surface. Toutefois, sur une surface métallique, seule la composante perpendiculaire des vecteurs associés aux variations des moments dipolaires sera observée. En effet, le champ électrique associé à un dipôle moléculaire est écranté par les électrons de conduction du métal. Il se crée donc, dans le métal, un dipôle image (Figure 130). Si le moment dipolaire d'une molécule adsorbée est parallèle à la surface, le dipôle image le compense et il en résulte un champ électrique net nul. Par contre, si le moment dipolaire est perpendiculaire à la surface, le dipôle image le renforce. Donc, lorsque le rayonnement est polarisé p, la réponse obtenue intègre le film et l'environnement (CO_2 et H_2O). Par contre, quand il est polarisé s, seul le signal de l'environnement est obtenu.

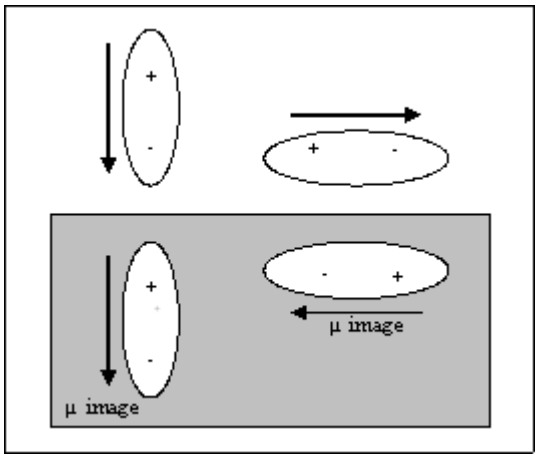


Figure 130. Représentation schématique de la création d'un dipôle image dans le métal.

De plus, la composante perpendiculaire du vecteur associé au moment dipolaire d'un mode de vibration est dépendante de la distribution dans l'espace des atomes impliqués dans la vibration. Il est donc possible, par cette technique, d'obtenir des informations sur l'orientation des groupes fonctionnels des molécules adsorbées en surface.

III. La spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)

L'utilisation de la lampe à décharge luminescente comme source d'excitation pour l'analyse par spectrométrie d'émission optique des matériaux est dérivée de la lampe de Grimm.

Dans une atmosphère d'argon sous faible pression, une tension de quelques centaines de volts est appliquée entre une anode et l'échantillon polarisé négativement. Les ions argons créés sont accélérés et bombardent la surface de l'échantillon : il y a érosion par pulvérisation ionique. Les atomes éjectés sont excités par collision avec les ions ou les électrons du plasma. Lors de leur retour à l'état fondamental, ces atomes excités émettent des photons de longueur d'onde caractéristique. Des photomultiplicateurs vont détecter ces rayonnements (Figure 131). Les signaux sont traités afin d'obtenir la répartition des éléments en fonction de la durée d'érosion.

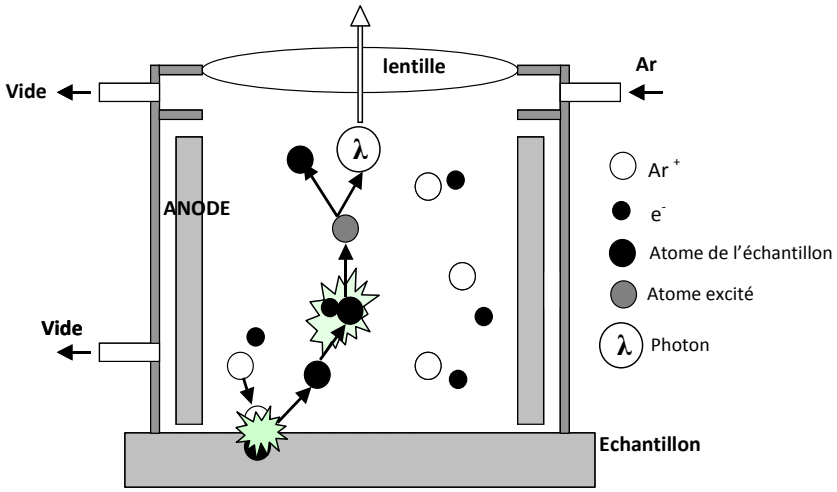


Figure 131. Principe de la spectrométrie à décharge luminescente.

La spectrométrie à décharge luminescente s'est imposée comme une méthode de contrôle ou d'études pour l'analyse de surface d'échantillons revêtus ou ayant subi un traitement et pour l'analyse élémentaire de matériaux conducteurs ou non. En effet, un couplage avec un générateur haute fréquence permet l'analyse de matériaux isolants.

La spectromètre à décharge luminescente est une technique qualitative (comparative). Pour qu'elle devienne quantitative, il faut faire correspondre le temps d'érosion à une épaisseur et l'intensité lumineuse à une concentration. Un étalonnage est alors indispensable.

Annexe 2 – Les seuils de cavitation

A. Equilibre statique d'une bulle dans un liquide

Considérons une microbulle de rayon R_0 constituée de gaz et de vapeur d'eau. À l'équilibre, les pressions de gaz p_g et de vapeur p_v s'opposent à la pression hydrostatique du liquide p_h et à la tension de surface σ. La bulle étant à l'équilibre, la pression de vapeur est considérée égale à la pression de vapeur saturante à T_0 : $p_v = p_{vs}(T_0)$.

L'augmentation de l'interface entre deux milieux nécessite de l'énergie : une interface a donc tendance à décroitre s'il n'y a aucune force compensatrice. Dans le cas d'une bulle, la force compensatrice est la pression de Laplace : $\frac{2\sigma}{R_0}$. Cette force est négligeable pour les bulles de grande taille mais ne l'est plus pour les bulles de rayon proche de $\frac{2\sigma}{p_0}$.

$$p_g + p_{vs}(T_0) = p_h + \frac{2\sigma}{R_0}$$

Par exemple, pour une bulle d'air dans un liquide à pression atmosphérique (p_0=1 bar et $\sigma = 0,072 N.m^{-1}$) : $\frac{2\sigma}{p_0} = 1,45\mu m$. C'est précisément l'ordre de grandeur de la taille des bulles de cavitation acoustique, c'est pour cela que la tension de surface du liquide est un facteur important.

B. Seuil de Blake

Considérons maintenant que le liquide soit traversé par une onde acoustique et étudions le cas d'une phase de dépression acoustique p_a, la bulle va croitre de R_0 à r et la pression du gaz va chuter de p_g à p'_g. Ces valeurs vérifient l'équation suivante de dilatation du gaz (rapport des volumes) :

$$\frac{p'_g}{p_g} = \frac{R_0^3}{r^3}$$

Ecrivons le nouvel équilibre en faisant les hypothèses suivantes : l'expansion de la bulle est isotherme (transformation lente), il n'y a pas d'échange de matière, le gaz est supposé parfait :

$$p_h - p_a = \left(p_h + \frac{2\sigma}{R_0} - p_{vs}(T_0) \right) \left(\frac{R_0}{r} \right)^3 + p_{vs}(T_0) - \frac{2\sigma}{r}$$

Le tracé de la fonction $p_h + p_a = f(r)$ donne la variation du rayon d'équilibre de la bulle en fonction de la pression du liquide.

Cette fonction passe un minimum que l'on nomme « seuil de Blake », qui correspond à la limite de stabilité radiale de la bulle, on la note:

$$p_a^{crit} = p_h - p_{vs}(T_0) + p_h \left(\frac{4\alpha_s^3}{27(1-\alpha_s)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Avec $\alpha_s = \frac{2\sigma}{p_h R_0}$ la pression de Laplace.

Ainsi, si la dépression acoustique est en dessous du seuil de Blake, elle devient suffisante pour vaincre la tension de surface et la bulle connaît alors une croissance explosive.

C. **Seuil de cavitation inertielle**

Ce seuil de cavitation est calculé par Apfel à partir de l'équation de Rayleigh-Plesset. C'est une étude fréquentielle de la dynamique de la bulle. En considérant la vapeur compressible, les gaz incompressibles, les termes de viscosités négligeables et la surpression acoustique de la forme $p_a = -P_{\max}.\sin(\omega t)$, Apfel donne le seuil de cavitation inertielle suivant :

$$R_T = \frac{0,82}{\omega}(r_p - 1)\left(\frac{p_0}{\rho r_p} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{2}{3}(r_P - 1) \right]^{\frac{1}{3}}$$

Avec $r_p = \frac{p_{\max}}{p_0}$, et si $r_p >> 1$, l'expression devient :

$$R_T = \frac{0,72}{\omega}\left(\frac{p_0}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} r_P^{\frac{5}{6}}$$

Pour les fréquences élevées et pour les pressions acoustiques faibles, il faut tenir compte de la viscosité du fluide.

D. **Représentation de Apfel**

Apfel a rassemblé sur un même diagramme plusieurs seuils de cavitation. La Figure 132 représente l'évolution du rayon d'équilibre de la bulle en fonction de la surpression acoustique pour différentes fréquences.

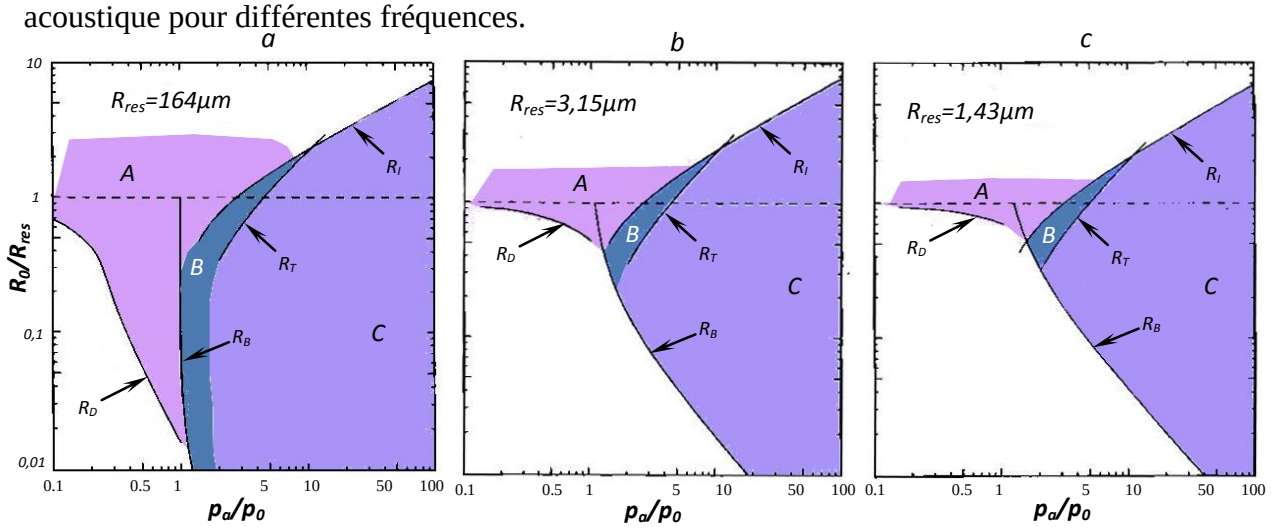


Figure 132. Prédiction de la cavitation dans l'eau saturée d'air à des fréquences de 20 kHz (a), 1 MHz (b), 2,5 MHz (c). On retrouve en abscisse le rapport de pression et le rapport des rayons en ordonnée.

Les frontières entre les différentes zones sont :

- R_B : seuil de Blake
- R_D : seuil de diffusion rectifiée
- R_T : seuil de cavitation inertielle
- R_I : seuil d'inertie au-delà duquel les effets d'inertie l'emportent
- R_{res} : rayon de résonance

Trois zones apparaissent distinctement sur la figure :

• Zone A : la bulle croît par diffusion rectifiée. Les bulles qui atteignent la taille de résonance oscillent en phase avec l'onde acoustique et implosent en formant des microbulles. Cette implosion est amortie par les gaz contenus dans la bulle, elle n'est donc pas responsable des dégradations observables sur la surface des solides. Cette zone est plus grande pour les basses fréquences et 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 auront une croissance par diffusion rectifiée.

• Zone B : la bulle croît par diffusion rectifiée. Elle n'a pas la possibilité d'atteindre le seuil de cavitation inertielle, c'est la cavitation stable. Dans le cas où la bulle atteint le rayon de résonance, elle peut imploser en microbulles.

• Zone C : la bulle connaît une expansion explosive, c'est une bulle de cavitation instable. Son implosion n'est pas amortie et son énergie est très importante.

Annexe 3 – Protocoles opératoires de synthèse organique

A. L'acide 11-N-pyrrolylundécanoïque

L'acide commercial (Sigma Aldrich) 11-bromo-undécanoïque (80g, 300mmol) est mélangé à 250 mL de méthanol et 5 mL d'acide sulfurique concentré sont ajoutés. Après 16 heures à reflux, la solution est rendue légèrement alcaline par addition de $NaHCO_3$ (sous forme de poudre). Le méthanol excédentaire est ensuite évaporé et le résidu est repris à l'éther et à l'eau. Puis, la phase organique est séchée et concentrée et enfin l'ester est purifié par distillation sous pression réduite.

On obtient le 11-bromo-undécanoate de méthyle sous la forme d'un liquide parfaitement transparent et incolore ayant un point d'ébullition de 173°C sous une pression de 20 mm Hg et un indice de réfraction de 1,461 à 20°C. Rendement : 85%.

On ajoute en dessous de 20 °C, 250 mmol (10,0 g) de NaH (dispersion à 60% dans l'huile) à 200 mL de DMSO sous bonne agitation. A la même température, on ajoute goutte à goutte en 15 minutes 250 mmol (17,5 mL) de pyrrole. L'addition est réglée de manière à avoir un dégagement de dihydrogène régulier et modéré.

Après 1h à 10-15°C, l'ester précédent (55,8 g, 200 mmol) est ajouté goutte à goutte sous bonne agitation. La précipitation de NaBr est immédiate. L'agitation devient rapidement difficile et poursuivie manuellement.

On obtient une suspension très épaisse que l'on laisse reposer en la mélangeant par intermittence durant environ 1h.

On additionne ensuite une solution de 10 g (250 mmol) de soude en pastilles dans 400 mL d'eau sous agitation. La réaction légèrement exothermique conduit à une solution brune. La saponification de la fonction ester est rapide (10 min).

La phase aqueuse obtenue est lavée à l'éther afin d'éliminer l'huile présente dans le NaH commercial et l'excès de pyrrole.

On refroidit la phase aqueuse vers 10°C et on acidifie par de l'acide chlorhydrique dilué (2 M). L'huile surnageante est reprise au cyclohexane, lavée à l'eau et les phases aqueuses écartées. On sèche la phase organique. Après concentration, on obtient une huile légèrement

brune qui cristallise à température ambiante. Le solide est repris à l'heptane froid (0°C), filtré et lavé avec le même solvant.

On obtient des cristaux légèrement brique fondant à 35-36°C. Rendement : 65%.

B. **Le N-undécylpyrrole**

Une solution de pyrrole fraîchement distillée (5,1g ; 80 mmol) dissous dans du DMSO sec est ajoutée goutte à goutte à une solution DMSO (30 mL) d'hydroxyde de potassium (10g, 180 mmol) durant 20 minutes, à température ambiante et sous flux d'argon. Le mélange verdâtre obtenu est agité durant 30 minutes.

Le 1-bromoundécane (20,58 g ; 90 mmol) est ensuite ajouté goutte à goutte au mélange précédent durant 15 minutes. La mixture est agitée pendant 15 heures à température ambiante sous flux d'argon.

Le mélange est lavé à l'eau (500 mL) puis au dichlorométhane (3x100 mL). La phase organique extraite est de nouveau lavée à l'eau (3x100 mL) puis à l'eau salée (100 mL) avant d'être séchée sur sulfate de sodium et concentré par évaporation.

Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne sur gel de silice (éluant éther de pétrole/diéthyléther 99 :1) afin d'obtenir du N-undécylpyrrole pûr. Huile incolore. n= 1,470 à 20°C. Rendement : 81%.

Annexe 4 – Protocole de culture cellulaire

A. Culture cellulaire

Une lignée cellulaire de pheochromocytomes de rats (PC12) est étudiée. Les cellules sont ensemencées et cultivées dans des boîtes de Pétri (25 mm d diamètre) contenant les revêtements organiques étudiés. Les cellules sont cultivées durant 24, 48, 72 ou 96 heures dans un incubateur contenant 95% d'air et 5% de CO_2 à 37°C.

Les cellules PC12 sont cultivées dans un milieu DMEM F12 avec 5% de sérum de veau fétal. 200 mM de L-glutanamine ainsi que des antibiotiques (penicilline (100 µg/ml) et streptomycine (10 µg/ml) sont ajoutés au milieu de culture qui est renouvelé toutes les 24 heures.

Après la culture, les cellules sont traitées avec une solution de 0,25% de trypsine dans du HBSS (exempt de Ca^{2+} et Mg^{2+}) pendant 10 minutes à 37°C avant centrifugation pour récupérer la phase cellulaire (appelée « culot »).

B. Test de Mallassez

Ce test utilise le bleu de trypan pour compter les cellules vivantes.

Dans un eppendorf une solution (360 µl bleu de trypan + 630 µl HBSS sans Ca^{2+}, ni Mg^{2+} + 100 µl de suspension cellulaire) est préparée. Bien mélanger et laisser reposer 4 min à température ambiante. Mélanger à nouveau doucement et déposer sur une cellule de Mallassez (15 µl).

$\Rightarrow$ le nombre de cellules est déterminé en faisant la moyenne du nombre de cellules comptées sur 5 carrés quadrillés au moins. Cette moyenne est multipliée par 10(5) et donne le nombre de cellules par ml.

C. **Test MTT**

Le test de survie cellulaire au MTT (bromure de 3(4,5-diméthylthiazol-2yl)-2,5-diphényltétrazolium), est basé sur la mesure de l'activité enzymatique mitochondriale (de la succinate déshydrogénase) des cellules vivantes. Cette enzyme, par coupure du cycle tétrazolium, transforme le MTT, de couleur jaune, en cristaux de formazan bleus. Une augmentation de la valeur de MTT correspond à une augmentation du nombre de cellules vivantes.

Une solution de MTT 500 µg/ml diluée dans du PBS est déposée dans les milieux de prolifération aux différents temps, puis le tout est placé sous incubation pendant 1 heure à 37°C. Les puits sont par la suite débarrassés de leurs milieux puis sont mis en présence de 900 µL de DMSO pendant 5 minutes sous agitation.

La lecture spectrophotométrique à 570 nm est réalisée par la suite, les densités optiques obtenues sont directement proportionnelles au nombre de cellules vivantes. Les échantillons sont comparés à l'aide d'un témoin contenant uniquement du DMSO.

Trois mesures de densité optiques sont réalisées pour chaque temps et chaque support. Les données sont normalisées par rapport à la moyenne du contrôle non exposé à t0 afin de déterminer une prolifération globale pour des valeurs supérieures à 1 et une dégénérescence pour des valeurs inférieures à 1.

Annexe 5 – Préparations de revêtements anti-corrosion

A. Dépôt de zinc sur acier

Les substrats d'acier sont plongés dans le presol 1030 pour dégraissage durant 10 minutes, puis dans HCl 1M pour décapage durant 6 minutes et enfin ils sont dégraissés dans le presol 7061 à une densité de courant de 0,5 A/dm² durant 3 minutes. Entre chaque étape, les substrats sont rincés.

Le zinc est ensuite déposé électrochimiquement sur le substrat d'acier à 1.75 A/cm² durant 30 minutes. La solution est fournie par la société Coventya. Elle est composée de 120 mL de zincate, 75g de NaOH, 4mL/L de Primion purifieur 1, 6mL/L de Primion 240 purifieur 2, 8 mL/L de Primion Base 240 et 1 mL/L de Primion Brillanteur.

B. Chromatation de l'acier électrozingué

I. Dépôt Cr VI

Le bain de Chrome VI a été préparé par ajout de 50mL de solution FINIDIPZ (fourni par la société Coventya) dans un bécher contenant 150 mL d'eau de ville. 3mL d'acide nitrique concentré sont ajoutés. Le bain est chauffé à une température entre 15°C et 25°C.

La passivation est effectuée par immersion de la plaque de zinc dans le bain pendant une durée de 15 à 30 secondes. Elle est ensuite rincée et séchée à l'étuve à une température de 70-60°C pendant 10 à 15 minutes. Le film de protection ainsi obtenu est de couleur jaune irisée.

II. Dépôt Cr III

La passivation au chrome III sur le zinc a été effectuée dans le Lanthane 315(fourni par la société Coventya) qui est une passivation trivalente contenant des sels de cobalt, exempt de CrVI. Les formulateurs se sont orientés vers une diminution de la teneur en chrome trivalent dans l'électrolyte de passivation et par conséquent, vers une diminution de la quantité de chrome déposé.

Le système LANTHANE 315 permet d'obtenir des poids de couche de passivation élevés de l'ordre de 0,8 à 1,5 mg/dcm² (exprimé en Cr).

Il s'agit d'un procédé en deux étapes constitué d'une passivation à base CrIII suivie d'une finition Organo-minérale (FINGARD 105 fourni par la société Coventya).

Le bain de passivation au CrIII a été préparé par ajout de solution de LANTHANE 315 dans une cuve contenant de l'eau de ville, puis le pH est ajusté à la valeur désirée (pH= 2) à l'aide d'acide nitrique ou de lessive de soude. Le bain a été considérablement chauffé à une température de 70°C.

La passivation est effectuée par immersion de la plaque de zinc dans le bain pendant une durée de 60 secondes. Par la suite, la plaque est immergée dans la solution contenant le FINGARD 105, puis rincée et enfin séchée à l'étuve à une température comprise entre 70-60°C pendant 10 à 15 minutes. Le film de protection ainsi obtenu est de couleur grise argenté.

C. **Dépôt solgel**

Le procédé sol-gel est un procédé dans lequel des films d'oxyde peuvent être déposés sur un substrat à des températures relativement faibles. Une grande variété de métaux alcoolates M(OR)n (où R représente un groupe organique et M un métal) peut être utilisée comme précurseur pour la synthèse sol-gel.

La synthèse des solutions sol-gel est réalisée par mélange de réactifs de diéthoxydiméthylsilane (DEDMS), triéthoxyméthylsilane (TEOMS), auquel est ajouté le tétra-propoxyzirconium (TPOZ, 70% dans le propanol).

La solution sol est préparée par combinaison de 19% DEDMS dans 37.5% de propan-1-ol ; 6.2% d'eau sont ensuite lentement ajoutés sous forte agitation. Ce mélange est agité pendant 1h. Par la suite, 31.2% de TEOMS sont ajoutés dans le mélange qui est agité pendant 3h. Au final, 6.2% TPOZ sont ajoutés.

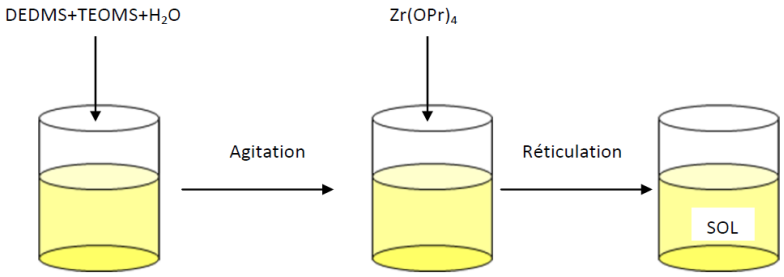


Figure 133. Préparation du sol.

Ce sol a été ensuite déposé à la surface d'électrode par trempage ou étalement, gélifie en moins d'une heure (à l'air). Le gel alors formé est durcit par un traitement thermique modéré (T < 100°C), sous pression réduite (15mm Hg) pendant une nuit.

Annexes 6 – Publications issues de cette thèse

Publications parues

(1) A. ET TAOUIL, F. LALLEMAND, J-Y. HIHN, L. HALLEZ, V. MOUTARLIER, V. BLONDEAU-PATISSIER *"Relation between structure and ions mobility in polypyrrole electrosynthesized under high frequency ultrasound irradiation"* Electrochimica Acta, in press **2011**

(2) A. ET TAOUIL, F. LALLEMAND, N. MORAND-VILLENEUVE, J-M. MELOT, S. LAKARD, J-Y. HIHN, B. LAKARD *"Electrosynthesis and characterization of conducting poly(11-N-pyrrolylundecanoic) acid films on FTO substrates. Effect of functionalization on cell proliferation"* Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Volume 5, Issue 12, **2011**

(3) A. ET TAOUIL, F. LALLEMAND, J-Y. HIHN, V. BLONDEAU-PATISSIER "*Electrosynthesis and characterization of conducting polypyrrole elaborated under high frequency ultrasound irradiation"* Ultrasonics Sonochemistry, Volume 18, Issue 4, July **2011**, Pages 907-910

(4) A. ET TAOUIL, F. LALLEMAND, J-Y. HIHN, J-M. MELOT, V. BLONDEAU-PATISSIER, B. LAKARD *"Doping properties of PEDOT films electrosynthesized under high frequency ultrasound irradiation"* Ultrasonics Sonochemistry, Volume 18, Issue 1, January **2011**, Pages 140-148

(5) A. ET TAOUIL, F. LALLEMAND, L. HALLEZ, J-Y. HIHN *"Electropolymerization of pyrrole on oxidizable metal under high frequency ultrasound irradiation. Application of focused beam to a selective masking technique"* Electrochimica Acta, Volume 55, Issue 28, December **2010**, Pages 9137-9145

(6) T. PATOIS, A. ET TAOUIL, F. LALLEMAND, L. CARPENTIER, X. ROIZARD, J-Y. HIHN, V. BLONDEAU-PATISSIER, Z. MEKHALIF *"Microtribological and corrosion behaviors of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanethiol self-assembled films on copper surfaces"* Surface and Coatings Technology, Volume 205, Issue 7, December **2010**, Pages 2511-2517

(7) J. DEJEU, A. ET TAOUIL, P. ROUGEOT, S. LAKARD, F. LALLEMAND, B. LAKARD *"Morphological and adhesive properties of polypyrrole films synthesized by sonoelectrochemical technique"* Synthetic Metals, Volume 160, Issues 23-24, December **2010**, Pages 2540-2545

(8) A. ET TAOUIL, F. LALLEMAND, J-M. MELOT, J. HUSSON, J-Y. HIHN, B. LAKARD *"Effects of polypyrrole modified electrode functionalization on potentiometric pH responses"* Synthetic Metals, Volume 160, Issues 9-10, May **2010**, Pages 1073-1080

Publications soumises

(9) A. ET TAOUIL, M.M. MAHMOUD, F. LALLEMAND, S. LALLEMAND, M-P. GIGANDET, J-Y. HIHN *"Corrosion protection of sonoelectrodeposited organic films on zinc coated steel"* Ultrasonics Sonochemistry

Publication à soumettre

(10) A. ET TAOUIL, F. LALLEMAND, J-Y. HIHN, L. HALLEZ *"Effects of high frequency ultrasound on electroactivity, doping level and electrical conductivity of polypyrrole : influence of OH• radicals"*

Brevet déposé

F. LALLEMAND, J-Y. HIHN, L. HALLEZ, A. ET TAOUIL *«Processus de masquage sélectif aux ultrasons haute fréquence focalisés HIFU»* International PCT n° PCT/EP2009/067588

RESUMÉ

L'objectif de ces travaux est d'étudier les effets d'une irradiation ultrasonore haute fréquence (500 kHz) sur la synthèse électrochimique de polymères conducteurs en milieu aqueux. Les ultrasons favorisent la réaction de polymérisation électrochimique en augmentant le transport des espèces électroactives vers l'électrode. Ils engendrent des films plus compacts, présentant une topographie plus fine et plus homogène. Les effets chimiques engendrés par la propagation de l'onde acoustique permettent un meilleur taux de dopage des films. Néanmoins, leur conductivité électrique se trouve légèrement diminuée, dû à une dégradation des chaînes polymères par l'activité cavitationelle. La possibilité de contrôler les propriétés de morphologie fut mise à profit dans différentes applications comme celles des capteurs pH potentiométriques ou des revêtements anti-corrosion. Pour de telles applications, utilisant ces films en tant que couche fonctionnelle, les surfaces obtenues en présence d'irradiation ultrasonore mènent à de meilleurs résultats. Une technique de masquage sélectif à base d'ultrasons focalisés a également été développée afin d'élaborer un substrat biphasique laissant présager d'intéressantes applications biologiques.

Mots clés : polymères conducteurs, électrochimie, ultrasons, fonctionnalisation et caractérisation de surface, XPS, PM-IRRAS, capteurs, anti-corrosion

ABSTRACT

This study deals with the effects of high frequency ultrasound (500 kHz) irradiation on the electrochemical synthesis of conducting polymers in aqueous media. Ultrasound favors electrochemical polymerization reaction by improving mass transfer of electroactive species towards the electrode. It leads to films more compact, presenting a thinner and more homogeneous topography. Chemical effects generated by the acoustic wave propagation enable a higher doping level for the films. However, their electrical conductivity is slightly reduced, due to partial degradation of polymer chains by cavitational activity. The possibility to control morphological properties was used in different applications such as potentiometric pH sensors or anti-corrosion coatings. For such applications, using these films as functional layers, the irradiated coatings lead to better results. A selective masking technique, based on focused ultrasound, has been developed as well in order to elaborate a biphased substrate permitting interesting biological applications.

Keywords: conducting polymers, electrochemistry, ultrasound, surface functionalization and characterization, XPS, PM-IRRAS, sensors, anti-corrosion