

Les ultrasons : un outil pour la modification de surface

Abdeslam Et Taouil, Fabrice Lallemand, Loïc Hallez, Jean-Yves Hihn

*IUT Besançon-Vesoul département chimie
Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS, Université de Franche-Comté,
30 Avenue de l'observatoire, 25009 Besançon Cedex France*

abdeslam.et.taouil@univ-fcomte.fr, fabrice.lallemand@univ-fcomte.fr; loic.hallez@univ-fcomte.fr; jean-yves.hihn@univ-fcomte.fr

RÉSUMÉ. : L'objectif de ces travaux est d'étudier les effets d'une irradiation ultrasonore haute fréquence (500 kHz) sur l'électrosynthèse de polymères conducteurs en milieu aqueux. Les ultrasons augmentant le transport de masse vers l'électrode et favorisant ainsi l'électropolymérisation, ils engendrent des films plus compacts ayant une structure surfacique plus fine et plus homogène. D'autre part, lors d'un dépôt sur un substrat oxydable dans des conditions appropriées, les ultrasons empêchent le polymère de se déposer augmentant l'oxydation du substrat au détriment de la formation du polymère. Ainsi en irradiant une zone définie du substrat oxydable par l'intermédiaire d'un faisceau ultrasonore haute fréquence focalisé, il est alors possible de protéger cette zone contre l'électropolymérisation. Il est alors envisagé d'y greffer dans un deuxième temps d'autres molécules organiques. Un tel substrat biphasé permet de prometteuses applications biologiques.

MOTS-CLÉS: Ultrasons haute fréquence ; faisceau focalisé, électropolymérisation ; polymère conducteur ; monocouches auto-assemblées ; caractérisation de surface.

1. Introduction

Depuis plusieurs décennies déjà, le traitement de surface s'est avéré être une étape indispensable lors de l'élaboration de nombreux matériaux couramment utilisés. En effet, différentes propriétés peuvent être conférées au matériau suite à un dépôt à sa surface. Ces propriétés sont diverses et variées et peuvent aller de la résistance à la corrosion pour les métaux par la formation d'une couche protectrice à la création de nouvelles fonctionnalités suite au dépôt à la surface d'un revêtement adapté en passant par l'élaboration de capteurs chimiques ou biochimiques via le greffage d'une couche sensible à la surface.

Découverts en 1977, les polymères conducteurs ont déjà trouvé des applications aussi nombreuses que variées dans l'univers du traitement de surface. Ils sont dorés et déjà utilisés dans les domaines électroniques (diodes électroluminescentes, transistors, écrans vidéos, connections électroniques...), électrochimiques (batteries rechargeables, couches protectrices contre la corrosion...), biologiques (substrat pour cultures cellulaires), capteurs (capteurs pH, capteurs gaz, biocapteurs...) et dans bien d'autres domaines encore. Le fait de combiner les propriétés des « plastiques » (flexibilité, résistance, faible coût de production...) à de bonnes propriétés conductrices assure à ces « plastiques métalliques » un bel avenir dans les domaines cités ci-dessus mais aussi probablement dans les technologies de l'information. Les propriétés du film polymère (rugosité et homogénéité de surface, épaisseur, conductivité...) ont une énorme influence sur leur efficacité lors de leur utilisation, notamment dans le domaine des capteurs.

Ainsi, différentes techniques intervenant au niveau de la synthèse de ces films ont été proposées pour améliorer leurs propriétés et ainsi fournir un revêtement polymère plus performant. Parmi ces techniques, l'irradiation du film par un faisceau ultrasonore a été envisagée. Les ultrasons sont, en effet, connus pour leur grande influence en milieu liquide (courant acoustique, cavitation) et de nombreuses études ont prouvé leur efficacité à engendrer des films polymère conducteurs électrosynthétisés de bonne qualité. Citons par exemple S. Osawa qui a montré

il y a une vingtaine d'année que des films de polythiophène électrosynthétisés sous irradiation ultrasonore basse fréquence (20 kHz) sont plus résistants, plus conducteurs et ont une morphologie plus homogène que ceux élaborés en conditions silencieuses. M. Atobe et ses collaborateurs ont, quant à eux, élaboré électrochimiquement des films de polyaniline sur platine sous irradiation ultrasonore basse fréquence (20 kHz). Ils ont ainsi remarqué que cette irradiation engendrait une granulométrie du revêtement plus fine ainsi qu'un dépôt plus homogène et 24 fois plus fin par rapport à une électropolymérisation réalisée sans irradiation. De nombreux autres travaux ont aussi démontré les effets bénéfiques d'une irradiation ultrasonore basse fréquence sur l'électropolymérisation de polymères conducteurs.

Néanmoins, à basse fréquence l'effet de cavitation est très violent et peut mener à une destruction partielle et indésirable des films électrodéposés. Afin de palier à ce problème nous avons envisagé de réaliser des études non plus à basse fréquence mais à haute fréquence. Dans ce domaine, les bulles de cavitation sont plus stables et la cavitation est de ce fait beaucoup moins violente. Ainsi, nous espérons à la fois profiter des effets bénéfiques apportés par les ultrasons lors de l'électropolymérisation et à la fois éviter l'effet destructif engendré par une cavitation trop violente. De telles études, pratiquement inexistantes pour le moment, offrent des perspectives de recherche extrêmement intéressantes et motivantes.

L'objectif de ces travaux est donc l'étude des effets d'une irradiation ultrasonore haute fréquence (500 kHz) sur la synthèse des polymères conducteurs. La première partie traite directement ce sujet tandis que la deuxième offre une alternative intéressante à l'élaboration d'un substrat biphasé à base d'un film polymère conducteur et d'une monocouche auto-assemblée en utilisant un faisceau ultrasonore haute fréquence focalisé de manière originale.

2. Effet des Ultrasons haute fréquence sur les polymères conducteurs

2.1. Montage et conditions expérimentales

Il existe plusieurs modes de synthèse des polymères conducteurs et le plus étudié jusqu'à présent est sans doute la synthèse électrochimique vu la facilité de sa mise en œuvre et la rapidité de la réaction. La possibilité de contrôler parfaitement cette réaction favorise aussi nettement ce type de synthèse. L'électropolymérisation de monomères de la famille des polypyrroles et polythiophènes a fait l'objet d'innombrables études depuis les vingt dernières années et ces polymères sont, de ce fait, parmi les plus connus et les plus utilisés.

Dans notre cas, les synthèses sont réalisées en milieu aqueux en présence de perchlorate de lithium utilisé comme sel support. Afin d'irradier le polymère aux ultrasons, une cellule électrochimique est utilisée (figure 1). Le film polymère est déposé sur un substrat de verre inoxydable comme le FTO. Durant la synthèse et la croissance du film, la surface de dépôt est irradiée par un faisceau ultrasonore haute fréquence (500 kHz).

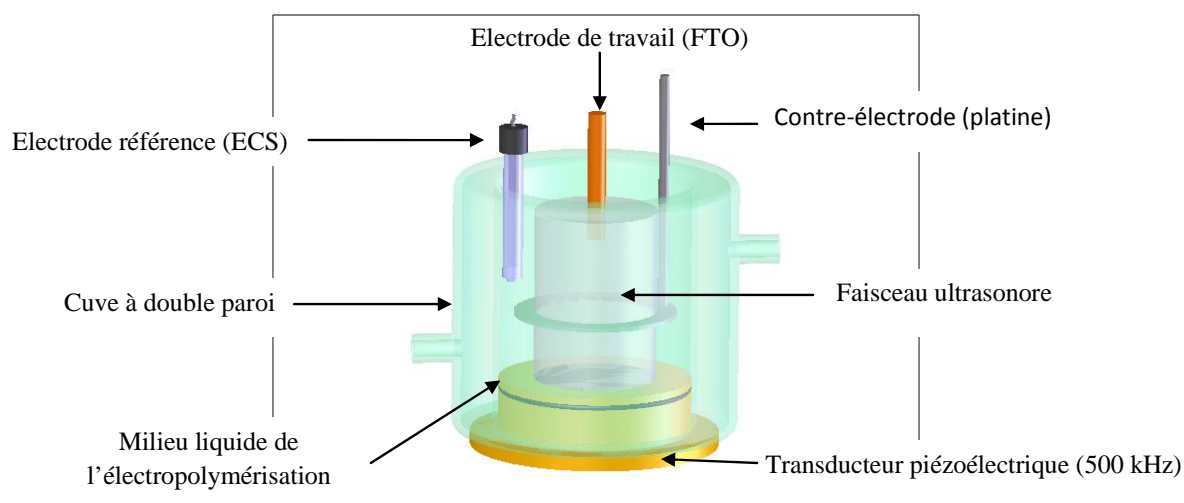


Figure 1. Schéma de la cellule électrochimique

2.2. *Electrosynthèse des films polymères*

Lors de l'élaboration des films polymères, nous appliquons un potentiel de 1V/ECS pendant une durée de 100 secondes. Des films macroscopiquement homogènes et épais sont ainsi obtenus.

L'élaboration dans de telles conditions, c'est-à-dire en appliquant un potentiel constant lors de l'élaboration, semble être appropriée pour deux raisons.

- la possibilité de contrôler la quantité de courant apportée à l'électrode.
- la possibilité de comprendre certains phénomènes se déroulant à la surface de l'électrode en interprétant les courbes de chronoampérométrie. Ces courbes enregistrent la densité de courant à l'électrode en fonction du temps d'électropolymérisation.

Ci-dessous, les courbes obtenues avec et sans ultrasons (figure 2) :

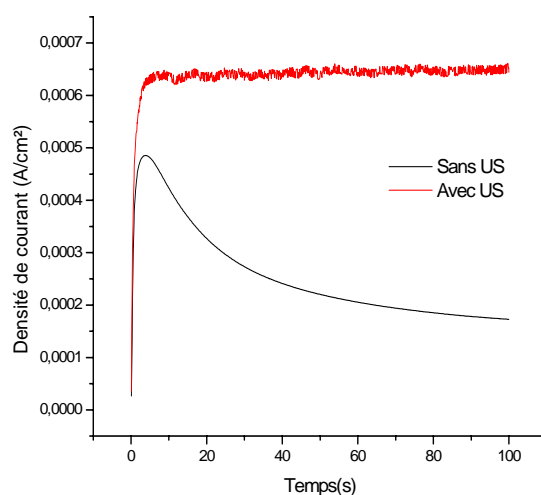


Figure 2. *Courbes de chronoampérométrie lors de la synthèse des polymères avec et sans ultrasons*

Dans les deux cas, les courbes n'ont pas la même allure lorsqu'elles sont réalisées avec ou sans US. En conditions silencieuses, une brève augmentation de la densité de courant a lieu lors des premières secondes. Cette augmentation est due à la formation des premiers radicaux cations des monomères à la surface de l'électrode et à la formation du film. Puis, après avoir atteint son maximum la densité de courant diminue progressivement pour finir par se stabiliser. Le film se forme de plus en plus lentement dû à une chute ohmique à la surface de plus en plus grande. Avec les ultrasons, la cinétique de la réaction d'électropolymérisation ne diminue jamais. Elle augmente brusquement puis se stabilise. La densité de courant à l'électrode est bien plus élevée lorsque les US sont utilisés. Ce phénomène semble provenir d'un meilleur transport des monomères vers l'électrode grâce à la microagitation résultant de la propagation de l'onde et aux microjets à la surface. En effet, en milieu liquide, l'action des ultrasons réside principalement dans le phénomène de cavitation. Les ondes ultrasonores créent dans le liquide une succession de zones comprimées et dilatées. Lorsque ces ondes sont suffisamment intenses, elles provoquent dans les zones dilatées une pression locale inférieure à la pression de vapeur saturante du liquide, créant des microcavités alimentées par la vapeur issue du liquide et par des gaz dissous. Ces cavités finissent par imploser, induisant localement une température de plusieurs milliers de degrés et une onde de pression de plusieurs centaines de fois la pression atmosphérique. Si durant leur évolution les bulles de cavitation rencontrent une surface solide, elles implosent sur cette surface en formant des microjets de liquide très violents (100m/s) dirigés vers la surface du solide ce qui va améliorer le transport des espèces vers elle.

2.3. *Caractérisation des films par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*

Les films ainsi déposés doivent ensuite être caractérisés. La morphologie des films est un paramètre très important. Des images MEB sont réalisées afin d'observer l'influence des ultrasons sur cette morphologie en surface (figure 3).

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse permettant de fournir rapidement des informations sur la morphologie surfacique d'objets solides.

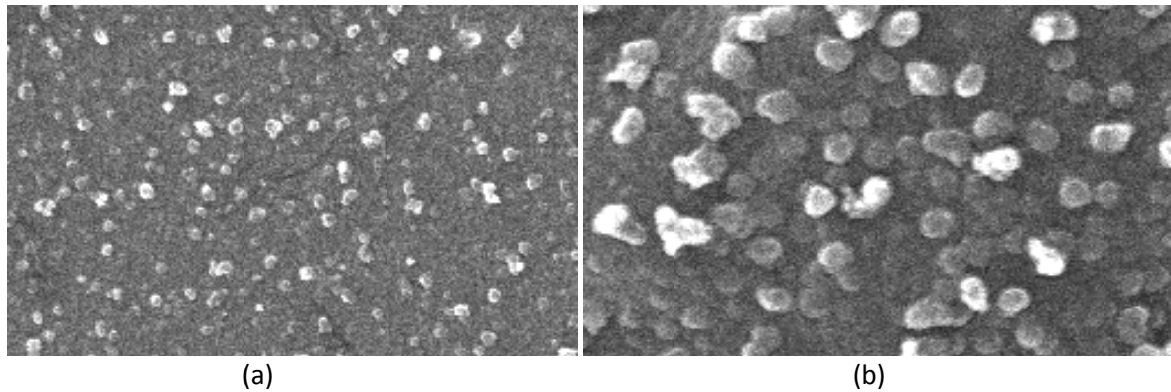


Figure 3. Images MEB des films polymères élaborés (a) avec US et (b) sans US

Nous retrouvons la structure nodulaire typique des films polymères électrodéposés dans les deux cas. Néanmoins, les films élaborés sous US ont une morphologie plus fine et plus homogène. Cet affinement des nodules et cette homogénéité sont attribués à l'amélioration du transport de masse des espèces en solution vers l'électrode sous le champ ultrasonore.

2.4. Caractérisation des films par analyses XPS

Le taux de dopage des films est un paramètre important car il est directement relié à la conductivité. Il est égal au nombre de monomères chargés sur le nombre total de monomères dans le film. Des analyses XPS sont en cours afin de connaître ce taux et étudier l'influence des ultrasons sur la conductivité des films.

2.5. Conclusion

Il a été montré que les ondes ultrasonores ont pour effet d'augmenter le transport des espèces en solution vers l'électrode et ainsi améliorer l'électropolymérisation. De plus, l'irradiation de l'électrode par un faisceau ultrasonore haute fréquence lors de l'électropolymérisation semble être une idée judicieuse car les films générés sont plus homogènes et ont une structure surfacique plus fine que ceux élaborés en conditions silencieuses.

3. Elaboration d'un substrat biphasé polymère-SAM.

Cette partie des travaux consiste en l'élaboration d'un substrat biphasé composé d'une monocouche organique auto-assemblée (SAM) greffée au centre du substrat de cuivre et d'un film polymère autour (figure 4).

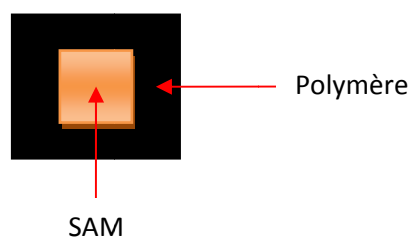


Figure 4. Schéma du substrat biphasé

3.1. *Electropolymérisation sur substrat oxydable*

L'électrodéposition d'un polymère conducteur sur un substrat cette fois oxydable (tel le cuivre ou le nickel) n'est pas sans intérêt pour des raisons évidentes de coût et de champs d'application (électronique...). La principale difficulté de la réalisation d'une telle polymérisation réside dans la compétition s'établissant entre l'oxydation du substrat et celle du monomère lors de la polymérisation électrochimique.

L'élaboration de films polymères conducteurs sur cuivre a fait l'objet d'intéressantes recherches ces dernières années. Ces études se sont portées sur le choix de l'électrolyte dont le rôle est primordial. Parmi ces électrolytes, l'oxalate et le salicylate de sodium se sont avérés être des choix particulièrement appropriés du point de vue de l'adhérence et de l'homogénéité du dépôt. En effet, il a été mis en évidence, qu'en milieu aqueux, la formation d'une couche d'oxalate de cuivre (I) à l'interface électrode/solution en milieu oxalate et une couche de salicylate de cuivre (II) en milieu salicylate. Ces couches empêchent la dissolution du métal et sont assez conductrices pour permettre la polymérisation du polymère. Ainsi, lors de l'utilisation de ces électrolytes, un dépôt adhérent et homogène est obtenu sur cuivre.

3.2. *Masquage sélectif par un faisceau ultrasonore*

En présence d'irradiation ultrasonore haute fréquence (500 kHz), le dépôt du polymère sur une surface de cuivre n'a pas lieu en milieu oxalate de sodium. En effet, les ultrasons entraînent une oxydation trop importante du substrat et rendent la réaction de polymérisation impossible. De plus, des technologies récentes rendent possible l'emploi d'ultrasons focalisés permettant de concentrer la puissance ultrasonore sur une surface réduite appelé zone focale. Ainsi, en plaçant le centre du substrat sur cette zone focale, nous pouvons empêcher le dépôt du polymère seulement sur cette région centrale.

Une photographie du substrat protégé au centre par le faisceau ultrasonore est présentée (figure 5) :

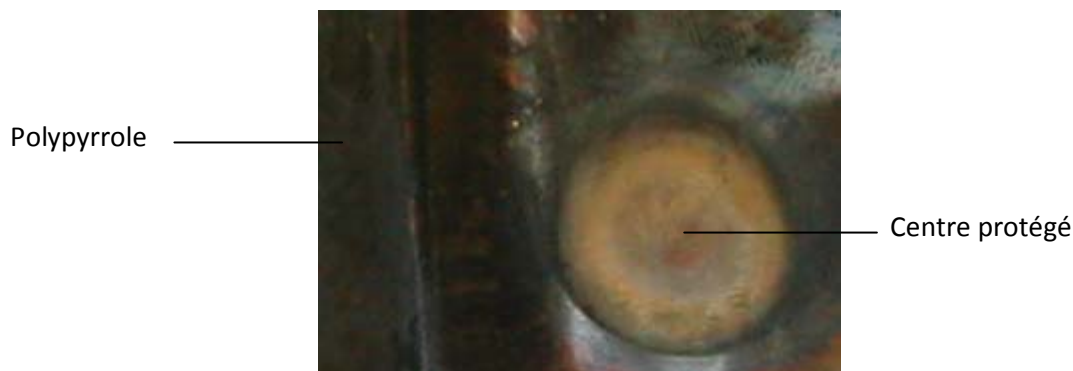


Figure 5. Photographie du substrat obtenu sous les US focalisés

Après cette étape de masquage, une monocouche auto-assemblée (SAM) est greffée sur la zone centrale de cuivre. La formation de cette dernière se fait spontanément en plongeant le substrat dans une solution de surfactant possédant un groupement réactif avec le cuivre (souvent un groupement thiol) et une chaîne alkyle. Les groupements réactifs vont se greffer de manière covalente sur toute la surface de cuivre de manière à former une monocouche moléculaire au bout d'environ 2 heures d'immersion. La chaîne alkyle assure une bonne organisation de la monocouche.

3.3. *Caractérisation de la SAM*

La monocouche est caractérisée par différentes techniques spectroscopiques: la Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL), la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS), la Spectroscopie Infra Rouge à

Réflexion Absorption avec Modulation de Polarisation (PM-IRRAS). Seule la partie centrale du substrat est caractérisée.

Différents spectres obtenus sont représentés sur la figure 6.

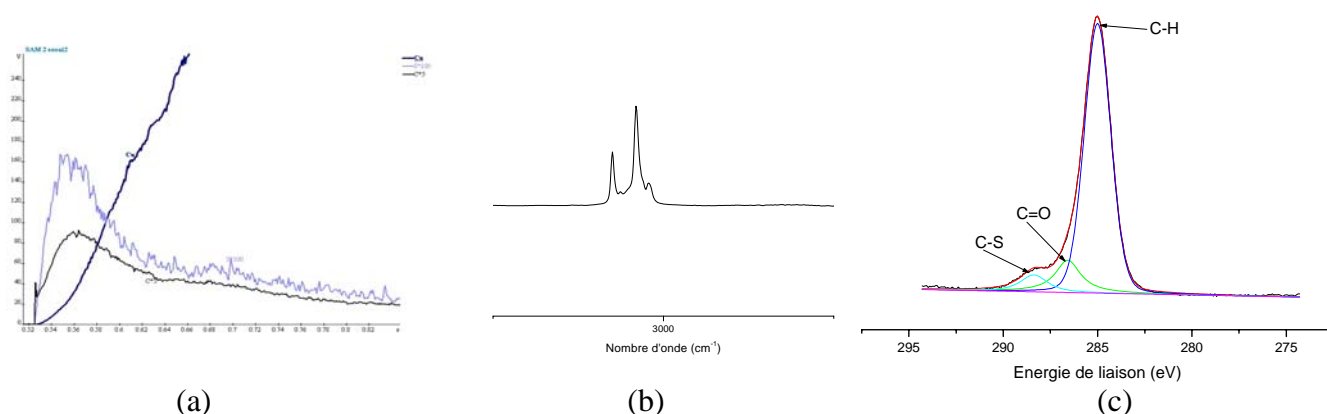


Figure 6. Partie des spectres (a) SDL (b) PM-IRRAS (c) XPS obtenus à partir de l'analyse de la SAM

Ces caractérisations montrent que la SAM greffée est compacte et organisée.

3.4. Conclusion

L'élaboration du substrat biphasé a bien été mise en oeuvre. Le film polymère est homogène et adhérent et le faisceau ultrasonore haute fréquence focalisé est un bon moyen de protection. Le centre protégé qui en résulte est homogène et la monocouche qui s'y greffe est compacte et bien organisée.

Ce type de substrat pourra servir par la suite à étudier l'effet de la chimie et de la morphologie de surface lors de cultures cellulaires. En effet, les deux zones présentes à la surface possèdent une morphologie totalement différente et pourront aussi être fonctionnalisées différemment de manière indépendante.

4. Conclusion

Les travaux réalisés ont apportés plusieurs éléments de réponse vis-à-vis des effets des ultrasons haute fréquence sur l'électropolymérisation de polymères conducteurs.

Il a d'abord été observé que l'effet de vibration mécanique du milieu causé par l'onde ultrasonore lors de sa propagation ainsi que les microjets engendrés par l'implosion des bulles de cavitation sur la surface du substrat semblent augmenter le transport de masse des espèces en solution, notamment des monomères, vers l'électrode ; augmentant de ce fait la cinétique d'oxydation de ces monomères et améliorant donc l'électropolymérisation. Les ultrasons influencent également la morphologie des films. En effet, il a été démontré que les films polymères élaborés sous irradiation ultrasonore haute fréquence sont plus compacts et ont une structure surfacique plus fine et plus homogène.

D'autre part, le choix de l'électrolyte est très important notamment lors de l'électropolymérisation sur un substrat oxydable car il peut amener les ultrasons à favoriser l'oxydation de la surface au détriment de celle des monomères. Cette propriété a toutefois été mise en profit lors de l'élaboration d'un substrat biphasé : le faisceau ultrasonore focalisé empêchant la croissance du film polymère au centre du substrat, une monocouche auto-assemblée a ensuite pu être greffée. Ce type de substrat nous ouvre d'importantes perspectives notamment dans le domaine des cultures cellulaires biologiques.

5. Bibliographie

Atobe M., Tsuji H., Asami R., "A Study on Doping-Undoping Properties of Polypyrrole Films Electropolymerized under Ultrasonication", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153 (1), 2006, p. D10-D13.

Osawa S., Ito M., Tanaka K., Kuwano J., "Electrochemical polymerization of thiophene under ultrasonic field", *Synthetic Metals*, vol. 18, 1987, p. 145-150.

Klima J., Bernard C., "Sonoassisted electrooxidative polymerisation of salicylic acid: role of acoustic streaming and microjetting", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 462, 1999, p. 181-186.

Viennet R., Ligier V., Hihn J-Y., Bereziat D., Nika P., Doche M-L., « Visualisation and electrochemical determination of the active zones in an ultrasonic reactor using 20 and 500 kHz frequencies", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 11, 2004, p. 125-129.

Hillman Robert A., Daisley S.J., Bruckenstein S., "Solvent effects on the electrochemical p-doping of PEDOT", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, 2007, p. 2379-2388.

Laffineur F., « Elaboration de monocouches auto-assemblées d'organothiولات et d'organosélénolates sur métaux actifs et d'une bicouche moléculaire sur connecteurs électriques dorés », Thèse de la Faculté Universitaire Notre Dame De La Paix de Namur (Belgique), 2005, p. 18-31 et 43-66.

Ramanavicius A., Kausaite A., Ramanaviciene A., "Polypyrrole-coated glucose oxidase nanoparticles for biosensor design", *Sensors and Actuators*, vol. B 111-112, 2005, p. 532-539.

Lallemand F., Auguste D., Amato C., Hevesi L., Delhalle J., Mekhalif Z., "Electrochemical synthesis and characterization of N-substituted polypyrrole derivatives on nickel", *Electrochimica Acta*, vol. 5, 2007, p. 4334-4341.

L.M. Martins dos Santos, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, A. Adenier, L.M. Abrantes and P.C. Lacaze., "Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper electrodes in acidic and neutral aqueous media", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 587, 2006, p. 67-78.

Et Taouil A, Lallemand F, Hihn JY, Melot JM, Blondeau-Patissier V, Lakard B., "Sonoassisted electrochemical synthesis of PEDOT films at 500 kHz frequency", 2009, soumis.