

Activation de molécules, de particules et de surfaces par cavitation acoustique

Sergueï Nikitenko, Tony Chave, Rachel Pflieger et Matthieu Viot

Résumé La cavitation acoustique observée dans les liquides soumis à des ultrasons de puissance conduit à des conditions extrêmes au sein des bulles, au moment de leur implosion, qui sont à l'origine de la réactivité chimique inhabituelle ainsi que d'une émission de lumière, connue sous le nom de sonoluminescence. En présence de gaz nobles, un plasma hors équilibre est formé à l'intérieur des bulles de cavitation. Les espèces chimiquement actives qui se forment dans les bulles sont capables de diffuser dans la phase liquide et de réagir avec les précurseurs en solution pour former de nouveaux produits. De nombreuses études révèlent les avantages des ultrasons pour activer les solides divisés et les surfaces étendues. Dans les systèmes hétérogènes, les effets mécaniques des ultrasons sont en général au moins aussi importants que les effets chimiques.

Mots-clés Sonochimie, sonoluminescence, catalyse, colloïdes, nanoparticules.

Abstract **Activation of molecules, particles and surfaces by acoustic cavitation** Acoustic cavitation in liquids submitted to power ultrasound creates transient extreme conditions inside the collapsing bubbles which are the origin of unusual chemical reactivity and light emission, known as sonoluminescence. In the presence of noble gases, a nonequilibrium plasma is formed inside the collapsing bubbles. Chemically active species formed inside the bubbles are able to diffuse into the liquid phase and react with solution precursors to form a variety of products. Many studies reveal the advantages of ultrasound to activate the divided solids and extended solid surfaces. In general, the mechanical effects of ultrasound strongly contribute in heterogeneous systems in addition to chemical effects.

Keywords Sonochemistry, sonoluminescence, catalysis, colloids, nanoparticles.

Il est désormais reconnu que la sonochimie, c'est-à-dire la chimie sous ultrasons, constitue un outil de choix lorsqu'il s'agit d'augmenter la conversion, d'améliorer les rendements chimiques et également d'initier des réactions en milieu homogène ou bien dans les systèmes hétérogènes [1]. Nous nous intéresserons ici aux dernières études menées en sonochimie fondamentale ainsi qu'aux applications potentielles des ultrasons de puissance en catalyse et pour le traitement des solides.

Sonoluminescence

Les conditions extrêmes atteintes dans les bulles de cavitation, qui sont à l'origine de la formation d'espèces chimiquement actives, peuvent être étudiées grâce à la sonoluminescence, c'est-à-dire au rayonnement lumineux émis au moment de l'implosion. Les spectres de sonoluminescence sont composés d'un continuum s'étendant de l'UV au proche IR et correspondant à la superposition de plusieurs contributions (bremsstrahlung, recombinaison radiative de radicaux, désexcitation radiative de molécules, etc. – voir encadré), ainsi que d'émissions caractéristiques d'espèces excitées.

L'observation de l'émission d'ions excités (O_2^+ , Xe^+ , Kr^+ , Ar^+) en sonoluminescence monobulle dans l'acide sulfurique concentré a permis de démontrer que l'implosion de bulles de cavitation pouvait s'accompagner de la formation d'un plasma en leur cœur [2-3]. Dans l'eau, l'émission de ces

Termes de spectroscopie

Bremsstrahlung : rayonnement de freinage, émis par un électron lorsque sa trajectoire est déviée par un noyau.

Recombinaison radiative : émission de photons lors de la recombinaison de radicaux.

Désexcitation radiative : une espèce électroniquement excitée peut se désexciter en émettant un photon, dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau de départ et le niveau final. Le niveau fondamental est en général noté X, et les niveaux électroniquement excités A, B, C, etc.

espèces ionisées n'est pas observée. Ceci ne signifie pas qu'elles ne peuvent pas se former, mais vraisemblablement qu'elles sont désactivées par les molécules d'eau présentes en grande quantité dans les bulles [4]. D'autres émissions sont visibles, indiquant elles aussi clairement la formation d'un plasma, qui plus est hors d'équilibre thermique. Ainsi, le spectre de sonoluminescence de l'eau pure sous atmosphère de gaz rare présente deux transitions électroniques du radical OH : OH(A-X) et OH(C-A) (figure 1a) [5]. Le mécanisme de formation de l'état excité OH(C) le plus probable passe par l'excitation d'une molécule d'eau par impact électronique. Pour former OH(C), cette molécule d'eau doit posséder une énergie d'au moins 16,1 eV. Traduite en température, cette énergie correspond à plus de 180 000 K ; on comprend là l'importance de la notion de plasma « hors d'équilibre », où un système ne peut être décrit par une unique température,

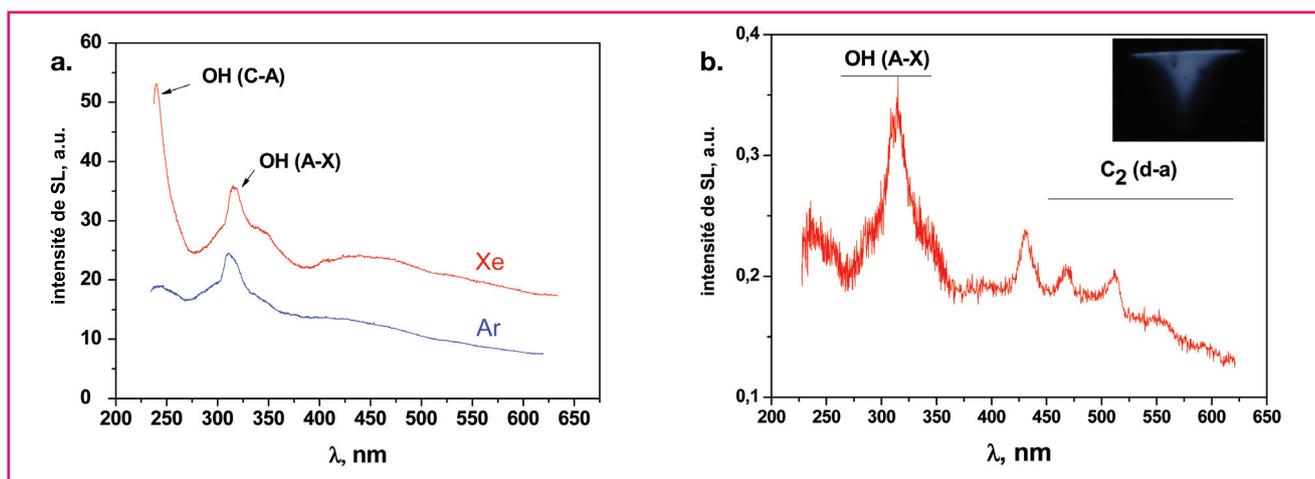


Figure 1 - a) Spectres de sonoluminescence de l'eau pure sous argon ou xénon à 200 kHz ($0,17 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$, $11 \text{ }^\circ\text{C}$; les durées d'acquisition des spectres ont été adaptées de manière à obtenir des intensités similaires). b) Spectres de sonoluminescence d'une solution aqueuse de *tert*-butanol à $2\cdot 10^{-3} \text{ M}$ sous argon à 204 kHz ($0,13 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$, $5 \text{ }^\circ\text{C}$) (en insert : photographie de l'émission de sonoluminescence de C_2^* à 20 kHz sous xénon).

mais où à différentes espèces et différents degrés de liberté correspondent différentes températures.

Une autre illustration de la nature hors d'équilibre du plasma sonochimique est la répartition des populations relatives des niveaux vibrationnels excités de OH(A) : les niveaux plus élevés sont surpeuplés, vraisemblablement par pompage vibrationnel connu sous le nom d'« effet Treanor » [6]. Il est à noter que l'intensité de l'émission de OH(C-A) ainsi que la surpopulation des niveaux vibrationnels excités de OH(A) augmentent lorsque l'on passe de l'argon au xénon. Ceci s'explique par le potentiel d'ionisation plus faible du xénon, qui induit une température des électrons du plasma plus élevée.

Si les émissions du radical OH indiquent indubitablement la formation d'un plasma hors d'équilibre même en solution aqueuse, elles ne permettent pas de quantifier les conditions atteintes dans les bulles en présence de composés organiques. Pour ce faire, d'autres sondes spectroscopiques peuvent être employées afin d'estimer les pressions et températures caractéristiques du plasma sonochimique. Par exemple, en présence de *tert*-butanol en solution aqueuse (figure 1b), les bandes de Swan de C_2^* (d-a) sont clairement visibles sur le spectre de sonoluminescence. L'ajustement du spectre à l'aide d'une simulation (fit) indique là aussi l'absence d'équilibre thermique dans les bulles de cavitation [7], ici *via* l'absence d'égalité entre les températures caractéristiques de l'espèce excitée C_2^* : $T_v > T_r$, avec T_v la température vibrationnelle de C_2^* et T_r sa température rotationnelle.

Sonocatalyse

Les traitements ultrasonores sont compatibles avec une large gamme de conditions expérimentales et peuvent être réalisés à température ambiante. La sonochimie apparaît ainsi particulièrement attractive pour la préparation de nanomatériaux, tout en respectant les principes de la chimie verte [8]. Différentes études ont pu mettre en évidence la réduction sonochimique de métaux nobles par l'hydrogène formé au cours de la sonolyse de l'eau à température ambiante, menant ainsi à la formation de nanoparticules monodispersées [8-9]. Cette approche peut également être considérée en milieu hétérogène en présence de différents types de supports comme des oxydes métalliques, des semi-conducteurs ou

bien des matériaux thermosensibles afin d'élaborer des matériaux catalytiques à designs originaux [9].

En effet, en catalyse hétérogène, il est primordial de pouvoir contrôler les propriétés des sites actifs ainsi que leurs accessibilités aux espèces réactives [10]. Ceci est d'autant plus important lors de l'utilisation de métaux nobles supportés où la bonne dispersion du métal au sein de la matrice conditionne l'efficacité ainsi que la pérennité du catalyseur. Une des stratégies permettant de contrôler à la fois la porosité du support et la dispersion sélective de la phase active est d'utiliser des agents porogènes, comme par exemple des sphères de polymères.

Néanmoins, l'utilisation de ce type de matériaux thermosensibles nécessite certaines précautions expérimentales dans la mesure où les techniques classiques de préparation de catalyseurs par imprégnation et réduction du sel métallique sous flux d'hydrogène en température ne peuvent être considérées. Ainsi, grâce à l'utilisation des ultrasons de fréquence comprise entre 20 et 200 kHz, il est possible d'effectuer en quelques heures la réduction sonochimique des ions Pt(II) sous atmosphère d'argon à température ambiante en présence d'une suspension de billes de polystyrène de taille contrôlée de l'ordre de 100 nm. La réduction du métal noble est assurée par les espèces réactives formées au cours du phénomène de cavitation acoustique sans avoir recours à l'ajout de produits chimiques supplémentaires dans le milieu réactionnel.

Ainsi, des particules de platine de l'ordre de 2 à 3 nm peuvent être déposées de façon homogène sur les sphères de latex tout en évitant la formation d'agrégats. Notons également que grâce à ce protocole, aucune modification notable de la stabilité de la suspension de latex ni de la morphologie des particules de polystyrène n'est décelée. Une matrice de silice peut être ensuite élaborée par voie sol-gel autour des billes de polymère à partir d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) dans des conditions spécifiques, afin de contrôler la micro- et mésoporosité des parois du support. Les particules de polymère jouent ici le rôle de vecteur de métal noble, mais également celui d'agent sacrificiel afin de créer la macroporosité souhaitée dans la matrice. En effet, après une étape de calcination à $450 \text{ }^\circ\text{C}$, il est possible de retirer les billes de polystyrène et de déposer de manière sélective et homogène le métal ($\sim 1 \text{ } \%$ massique) sur la surface interne

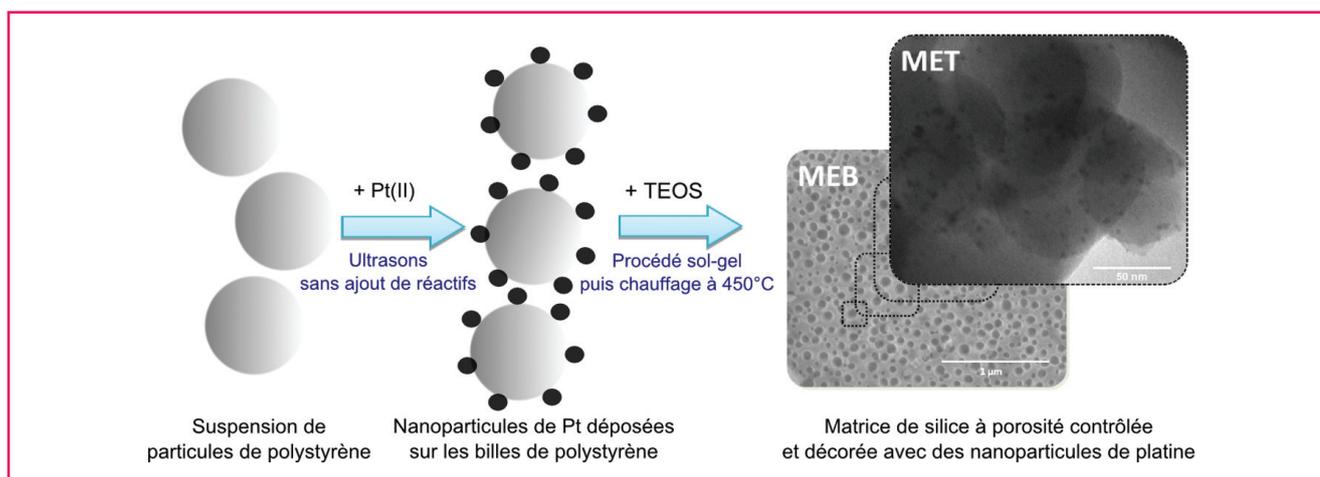


Figure 2 - Représentation schématique du dépôt des nanoparticules de platine sur des sphères de polystyrène sous irradiation ultrasonore suivi de leur transfert au sein des pores d'une matrice de silice. Les échelles des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB) sont respectivement de 50 nm et 1 µm.

des macropores, comme indiqué dans la figure 2. Des matrices à porosité hiérarchique et de surface spécifique supérieure à $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ peuvent ainsi être élaborées.

Au final, cette approche novatrice, pouvant être transposée à d'autres types de catalyseurs, permet de contrôler la porosité de la matrice, mais également d'assurer une dispersion efficace de la phase active au sein du matériau support, limitant ainsi les risques de vieillissement du catalyseur.

Cavitation à l'interface solide-liquide

À proximité de surfaces solides étendues (*i.e.* dont la taille est supérieure à celles des bulles au moment de leur implosion), les bulles de cavitation sont susceptibles d'imploser asymétriquement et de donner ainsi naissance à des micro-jets de liquides venant frapper les surfaces solides avec une forte vitesse ($\sim 150 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ à 20 kHz). Combinés aux ondes de chocs résultant de l'implosion sphérique de bulles plus éloignées, ceux-ci peuvent mener à des phénomènes tels que l'érosion de surface, la fracturation de grains, l'augmentation du transfert de masse, ou encore la diminution des couches de diffusion. La surface de matériaux peu réactifs, ou habituellement stables dans les milieux considérés, peut alors être activée, exacerbant par ailleurs leur réactivité, par exemple par dépasseivation, création de défauts ou augmentation des surfaces spécifiques.

La figure 3a présente à l'échelle macroscopique les effets de la cavitation acoustique observés sur une surface de verre de silice traitée à 20 kHz pendant 180 min dans l'eau pure (sous argon) [11]. Parmi les paramètres étudiés, cette érosion importante de la surface s'avère être fortement dépendante de la distance échantillon-sonotrode, de l'intensité du champ ultrasonore, ainsi que du temps de sonolyse. À l'échelle microscopique, il a pu être montré que l'implosion des bulles de cavitation conduit à la génération de défauts de surface se présentant sous la forme de cavités de 1-2 µm de diamètre combinées à des fissures. Ces défauts s'accumulent pendant une première étape d'incubation et peuvent agir comme sites de nucléation pour la génération de nouvelles bulles de cavitation avant de conduire à une seconde étape permettant d'accélérer significativement le phénomène d'érosion de surface. Parallèlement, les éléments constituant le verre tels que Si, Al et Na ont pu être dosés en solution par spectroscopie d'émission atomique au cours de

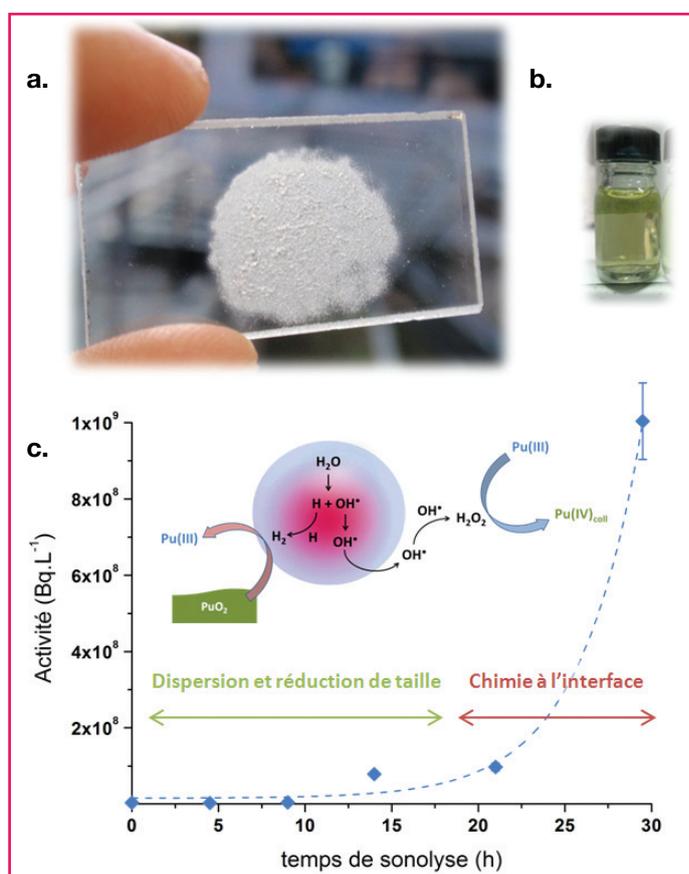


Figure 3 - a) Surface de verre de silice traitée à 20 kHz pendant 180 min (Ar, $49 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, H_2O). b) Suspension colloïdale de Pu-239 obtenue par sonolyse de PuO_2 dans l'eau pure après centrifugation (Ar/CO, 200 mg, 50 mL). c) Suivi de l'activité α de la solution colloïdale de Pu en fonction du temps de sonolyse (insert : schéma représentant le mécanisme probable de formation des colloïdes).

la sonolyse (ICP-AES). L'implosion de bulles de cavitation à l'interface bulle-solution permet d'initier non seulement l'érosion mécanique de la surface, mais également la dissolution de ses composants.

De par sa simplicité d'utilisation et d'insertion potentielle dans une étape de procédé industriel, l'apport des ultrasons est aujourd'hui considéré dans le domaine du nucléaire. Entre

autres, le phénomène de cavitation acoustique pourrait contribuer à faciliter la dissolution du combustible nucléaire du futur ou améliorer la décontamination de déchets industriels.

D'un point de vue plus fondamental, de récents résultats ont montré que la sonolyse prolongée de PuO_2 sous atmosphère d'argon dans l'eau pure peut conduire à la formation de suspensions colloïdales extrêmement stables dans le temps (*figure 3b*). Parmi les différents oxydes soumis aux ultrasons, seul PuO_2 présente cette particularité. La *figure 3c* illustre l'activité α de la suspension colloïdale mesurée en fonction du temps de sonolyse de PuO_2 . Bien que la sonolyse prolongée de solides conduise de manière générale à une réduction de taille des grains et particules, l'augmentation exponentielle de la concentration en colloïdes en fonction du temps ne peut être attribuée qu'à une action physique de la cavitation. Les expériences complémentaires réalisées avec ThO_2 n'ont en effet pas pu conduire à la formation de colloïdes malgré les effets de dispersion importants observés sur les particules de ThO_2 . Néanmoins, il a pu être constaté que la vitesse de formation des colloïdes de Pu est fortement dépendante de la nature de l'atmosphère gazeuse employée. Sous atmosphère Ar/O_2 , la formation de suspensions colloïdales de Pu n'a pu être observée. En revanche, la vitesse d'accumulation de colloïdes s'est vue nettement améliorée sous Ar/CO .

Ces observations peuvent être attribuées à la génération dans l'eau pure de H_2 ou de H_2O_2 qui permettent d'orienter le caractère oxydant ou réducteur du milieu traité. La formation de colloïdes de Pu semble ainsi être gouvernée par une première étape physique conduisant à la réduction de la taille des particules ainsi qu'à leur dispersion, suivie d'une étape chimique où les produits générés par sonolyse du milieu jouent un rôle primordial. Le mécanisme proposé implique la réduction en surface de PuO_2 par H_2 généré par sonolyse du milieu produisant ainsi Pu(III). La ré-oxydation de ce dernier en Pu(IV), connu pour être extrêmement sensible à l'hydrolyse, conduit à la formation de colloïdes (*figure 3c*, insert). Les suspensions préparées ainsi dans l'eau pure et sans ajout de contre-ions peuvent présenter un intérêt particulier pour l'étude de leur réactivité, ainsi que pour la proposition de modèles prédictifs pour l'industrie nucléaire.

Conclusion

En résumé, les récentes études menées dans le domaine de la sonoluminescence ont permis d'apporter des preuves solides de la formation d'un plasma hors équilibre au cours du phénomène de cavitation acoustique. En principe, chaque bulle de cavitation peut être considérée comme un microréacteur chimique à plasma générant des processus hautement énergétiques à la température de la solution environnante qui reste proche de l'ambiante. Les particules « chaudes » produites au sein des bulles permettent l'excitation des espèces non volatiles présentes en solution,

augmentant ainsi leurs réactivités chimiques. Les espèces chimiques produites par les bulles de cavitation peuvent être utilisées pour la synthèse de nanoparticules métalliques sans ajout d'agents structurants ou de réactifs complémentaires. Dans les systèmes hétérogènes solide/liquide, il apparaît au final que l'efficacité des procédés sonochimiques est conditionnée à la fois par les effets mécaniques et par les effets chimiques des ultrasons de puissance.

Références

- [1] Pflieger R., Chave T., Viroit M., Nikitenko S.I., La sonochimie, une chimie sans réactifs, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 136.
- [2] Flannigan D.J., Suslick K.S., Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation, *Nature*, **2005**, 434, p. 52.
- [3] Flannigan D.J., Suslick K.S., Plasma line emission during single-bubble cavitation, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, p. 044301.
- [4] Ouerhani T., Pflieger R., Ben Messaoud W., Nikitenko S.I., Spectroscopy of sonoluminescence and sonochemistry in water saturated with $\text{N}_2\text{-Ar}$ mixtures, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119, p. 15885.
- [5] Pflieger R., Brau H.P., Nikitenko S.I., Sonoluminescence from $\text{OH}(\text{C}^2\Sigma^+)$ and $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ radicals in water: evidence for plasma formation during multibubble cavitation, *Chem. Europ. J.*, **2010**, 16, p. 11801.
- [6] Ndiaye A.A., Pflieger R., Siboulet B., Molina J., Dufreche J.-F., Nikitenko S.I., Nonequilibrium vibrational excitation of OH radicals generated during multibubble cavitation in water, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, p. 4860.
- [7] Pflieger R., Ndiaye A.A., Chave T., Nikitenko S.I., Influence of ultrasonic frequency on swan band sonoluminescence and sonochemical activity in aqueous *tert*-butyl alcohol solutions, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119, p. 284.
- [8] Bang J.H., Suslick K.S., Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, p. 1039.
- [9] Chave T., Grunenwald A., Ayrat A., Lacroix-Desmazes P., Nikitenko S.I., Sonochemical deposition of platinum nanoparticles on polymer beads and their transfer on the pore surface of a silica matrix, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2013**, 395, p. 81.
- [10] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (eds), Wiley-VCH, **1997**.
- [11] Viroit M., Chave T., Nikitenko S.I., Shchukin D.G., Zemb T., Möhwald H., Acoustic cavitation at the water-glass interface, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, p. 13083.



S. Nikitenko



T. Chave



R. Pflieger



M. Viroit

Sergueï Nikitenko (*auteur correspondant*) est directeur de recherche au CNRS, **Tony Chave**, chercheur CNRS, **Rachel Pflieger** et **Matthieu Viroit**, chercheurs CEA/DEN, à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule*.

* Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), UMR 5257 CNRS/CEA/UM/ENCSM, Site de Marcoule, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze.
Courriel : serguei.nikitenko@cea.fr