



HAL
open science

Proprietes electrochimiques de la polyaniline en presence d'une reaction de mediation. Etude en fonction du ph par impedances ac et ehd et microbalance a quartz.

Mama El Rhazi

► To cite this version:

Mama El Rhazi. Proprietes electrochimiques de la polyaniline en presence d'une reaction de mediation. Etude en fonction du ph par impedances ac et ehd et microbalance a quartz.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie, 1992. Français. NNT: 1992PA066469 . tel-04193266

HAL Id: tel-04193266

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04193266v1>

Submitted on 1 Sep 2023

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE

de DOCTORAT de L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Spécialité :

ELECTROCHIMIE

présentée par Mama El Rhazi

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Sujet de la thèse

**Propriétés électrochimiques de la polyaniline en
présence d'une réaction de médiation.
Etude en fonction du pH par impédances ac et EHD et
microbalance à quartz**

soutenue le 29 septembre 1992

devant le jury composé de :

**M. M. CHEMLA
M. P.C. LACAZE
M. E. VIEIL
M. C. DESLOUIS
M. M.M. MUSIANI
M. J. TANGUY
M. B. TRIBOLLET**

**Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur**

A la mémoire de mon père Hadj Hmida ben Driss

A la mémoire de ma sœur Khadija

A ma mère Hadja Saliha

*A mes frères et sœurs, Sidi Mohamed, Driss, Naima,
Salima, Najat, Amina, Zohra sans oublier Aicha*

A Azedine

A tout mes amis

PLAN DE THESE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u>	
I. GENERALITES SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS	5
I.1. Polymères conducteurs	6
I.2. Synthèse des polymères conducteurs	6
a- Synthèse chimique	6
b- Synthèse électrochimique	8
I.3. Concepts de dopage	10
I.4 Mécanisme de conductivité électronique	11
I.5. Applications	13
REFERENCES	15
<u>CHAPITRE II</u>	
II. TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	17
II.1. Techniques d'analyse des propriétés électrochimiques du film	18
II.1.1. Méthodes stationnaires et quasi-stationnaires	19
a- Electrode à disque tournant	19
b- Voltamétrie cyclique	20
II.1.2. Méthodes transitoires	21
a- Impédance ac	22
b- Impédance EHD	23
c- Dispositif expérimental	29
II.2. Technique d'analyse du processus de transport ionique	31
II.2.1. Dispositif expérimental	32
a- Mesure quasi-stationnaire	32
b- Dispositif expérimental de la mesure de la fonction de transfert de masse	34
REFERENCES	36

CHAPITRE III

III. ETUDE THEORIQUE	39
III.1. Description d'une électrode modifiée par un polymère conducteur en contact avec un électrolyte.	40
III.1.1. En l'absence de substrat redox	41
III.1.2. En présence du substrat redox	45
REFERENCES	54

CHAPITRE IV

IV. ETUDE D'UNE ELECTRODE MODIFIEE PAR LA POLYANILINE PAR IMPEDANCE AC ET EHD A PH= 3	57
IV.1. Introduction	57
IV.2. Résultats stationnaires	57
IV.3. Résultats impédance EHD	
b- Influence de la vitesse de rotation	60
c- Influence de la concentration de la solution	60
d- Influence du potentiel	65
e- Influence de l'épaisseur du film	66
IV.4. Impédance ac	67
a- Effet du potentiel	67
b- Influence de la vitesse de rotation	69
c- Influence de la concentration	69
d- Influence du pH	72
e- Influence de l'épaisseur du film	73
IV.5. Synthèse de la poly-N-méthylaniline (PNMA)	77
IV.6. Résultats	77
IV.7. Modélisation	80
a- Analyse	82
b- Simulation	89
CONCLUSION	99
REFERENCES	101

CHAPITRE V

V. ETUDE DU PROCESSUS DE TRANSPORT IONIQUE DANS UN POLYMERE CONDUCTEUR	103
V.1. Introduction	104
V.2. Principe de fonctionnement de la QCM	105
V.3. Etude sur le mode d'insertion de charge de la polyaniline	108
V.3.1. Relation masse-charge	108
V.3.2. Mesures stationnaires	109
a- Solution acide pH = 0.6	109
b- Solution moyennement acide (pH ≈ 3)	113
V.3.3. Discussion	115
V.4. Etude d'insertion de charge dans le polyéthylcarbazole	116
V.4.1. Synthèse	117
V.4.2. Mesures quasi-stationnaires	117
V.4.3. Relation masse-charge	119
a- Calcul préliminaire	119
a- Balayage vers les potentiels croissants	120
b- Balayage vers les potentiels décroissants	125
d- Conclusion	126
V.4.4. Mesures des fonctions de transfert de masse-charge	126
V.4.5. Résultats et discussions	128
a- Impédance électrochimique	128
b- Impédance électrogravimétrique	131
i) Mesures effectuées dans le sens des potentiels croissants	131
ii) Mesures effectuées dans le sens des potentiels décroissants	131
V.4.6. Conclusion	136
V.6. Conclusion générale	137
REFERENCES	138
CONCLUSION GENERALE	140

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique des liquides et électrochimie, UPR 15 du CNRS, dirigé par Monsieur M. FROMENT à qui j'exprime ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance au professeur M. CHEMLA pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma thèse et pour l'enseignement qu'il m'a dispensé.

Que Monsieur C. DESLOUIS, Directeur de recherche au CNRS trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Ces qualités humaines et scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail.

Mes remerciements iront également à Monsieur B. TRIBOLLET, Directeur de recherche au CNRS, dont l'aide précieuse a permis l'accomplissement de ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur M.M. MUSIANI, chercheur au CNR de Padoue en Italie qui s'est intéressé à mon travail de près. Je le remercie sincèrement de ses précieux conseils.

J'adresse mes plus vifs remerciements au professeur P.C. LACAZE pour avoir mobilisé son temps et sa compétence à examiner et à juger ce travail.

Que Monsieur E. VIEIL, Ingénieur de recherche CEA au CENG trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail.

Je remercie également Monsieur J. TANGUY, Ingénieur de recherche au CEA qui a accepté de prendre sur son temps pour participer à la commission d'examen.

Je remercie tout spécialement Monsieur H. TAKENOUTI, Directeur de recherche au CNRS, pour avoir examiné une partie de mon travail et pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée.

Je remercie sincèrement Monsieur C. GABRIELLI, Directeur de recherche au CNRS, qui a contribué à l'accomplissement des travaux de la microbalance à quartz.

Je tiens également à remercier Monsieur M. DELAMARE pour la précieuse collaboration qu'il m'a apporté au cours de ce travail.

Je remercie chaleureusement Madame J. SAUVINET et Mademoiselle F. Pillier pour les observations qu'elles ont effectué au microscope électronique à balayage.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements tous mes camarades au laboratoire, Farida, Corinne, Veronique, Azedine, Kader, Khalil, Noureddine, Loic, Ricardo, Otavio...

Je ne peux manquer enfin de remercier Madame S. VIDAL, qui a eu la pénible tâche de réaliser la frappe de ce manuscrit, ainsi que Messieurs R. VAESKEN, S. MAURO et J.P. TOQUET pour la réalisation pratique de ce manuscrit.

Résumé

Nous avons étudié l'oxydation du ferrocyanure sur une électrode modifiée par la polyaniline à $\text{pH}=3$ par impédance ac et EHD. Nous avons mis en évidence, lors de notre étude, un effet de relaxation basse fréquence visible dès $\text{pH} 2,5$. L'étude de ce phénomène en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux, tels que le potentiel, la vitesse de rotation de l'électrode, la concentration en substrat redox et l'épaisseur du film nous a permis d'établir une relation entre ce phénomène et l'équilibre de protonation de la forme imine de l'émeraaldine dont le pK se trouve être de l'ordre de 3 d'après les données de la littérature. Nous avons vérifié que ce phénomène disparaît complètement en remplaçant la polyaniline par la poly-N-methylaniline. De même aucun phénomène de relaxation basse fréquence n'est visible sur le palier de réduction du ferricyanure.

Par ailleurs, nous avons établi un modèle cinétique qui prend en compte cet équilibre de protonation et qui décrit d'une façon satisfaisante le comportement de la polyaniline au pH moyennement acide vis à vis d'une réaction de médiation dans son étape d'oxydation. Ce modèle constitue l'extension d'un modèle cinétique déjà établi au laboratoire pour un simple polymère redox. Les résultats simulés reproduisent bien le comportement de la polyaniline avec les différents paramètres expérimentaux.

Enfin, nous avons appliqué la technique de microbalance à quartz pour suivre les variations de masse de l'électrode dans le cas de la polyaniline et du polyéthylcarbazole. Nous avons suivi dans le cas de la polyaniline les variations de masse en fonction du potentiel en milieu acide ($\text{pH} = 0,6$) et moins acide ($\text{pH}=3$). Nous avons mis en évidence une sortie de protons lors de l'oxydation du polymère à $\text{pH} =3$ visible à des potentiels $\geq 300\text{mV/ECS}$ que nous avons attribué à l'équilibre de protonation de la forme oxydée de la polyaniline. Dans le cas du polyéthylcarbazole conducteur en milieu très acide (HClO_4 5M), nous observons une augmentation de masse lors de l'oxydation du polymère due à l'entrée du contre-ion et une perte de masse en réduction due à l'expulsion de ce contre-ion. Des mesures d'impédance électrochimique combinées avec des mesures de fonction de transfert de masse confirment ce résultat

Summary

The oxidation of ferrocyanide at PANI electrodes has been studied by ac et EHD impedance. A relaxation phenomenon around $\text{pH} = 3$ corresponding to the pK of imine forme was observed. The effect of the pH , the electrode potential, the electrode rotation speed , the thick of the film and the concentration of substrate on this phenomenon were studied. We verified that the phenomenon completely disappears when we substitute a poly-N-methylaniline to polyaniline and on the reduction plateau of ferricyanide.

These effects were analysed by considering a kinetic model involving the protonation equilibrium of imine form of emeraldine. The protonated form is the only conducting one and ensures also the mediated oxidation of ferrocyanide. The resulting ac and EHD expressions represent an extension of a previous model established for a polymer containing a single P/Q redox couple. Teh simulated ac and EHD diagrams reproduce with a satisfactory degree of consistency, the dependance of the impedance diagrams on experimental variables, pH , potential, angular velocity of the disk electrode, film thickness and redox substrate concentration .

Finally, a quartz cristal microbalance was used to monitor a mass variation at the electrode during the redox reaction in case of polyaniline and polyethylcarbazole. We showed that the protons are exchanged at first step of oxidation before anion insertion. Expulsion of anion takes place during reduction of the polymer

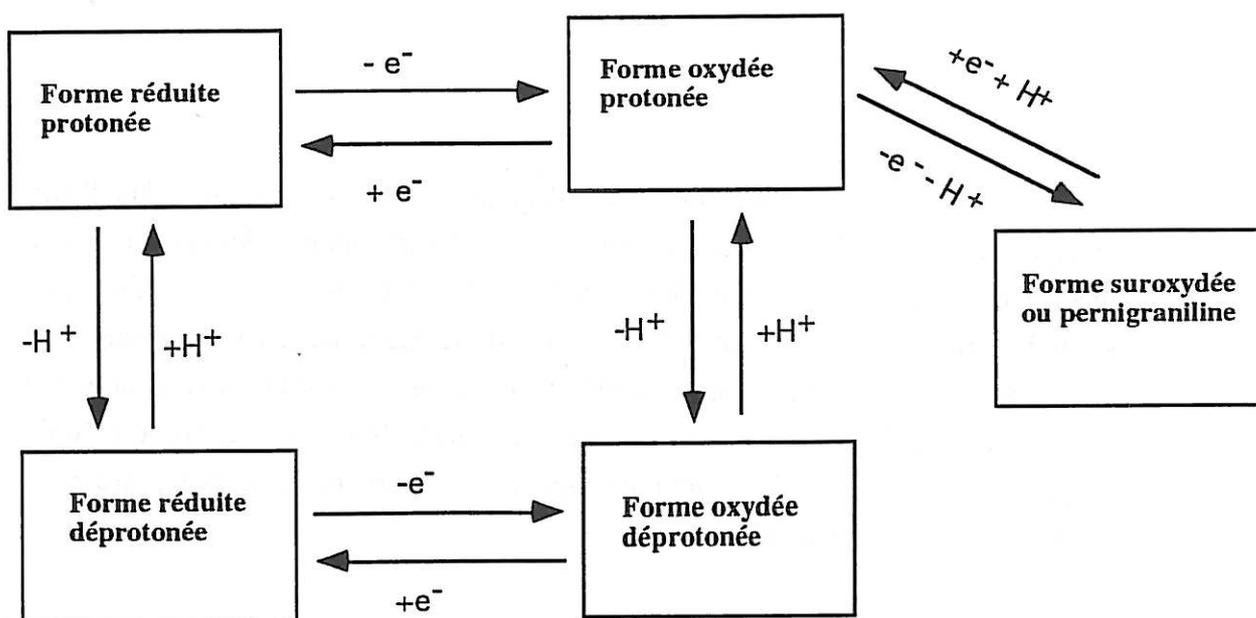
INTRODUCTION

En 1977, les travaux menés par l'équipe de A.G. MacDiarmid [1] à l'université de Pennsylvanie sur le polyacétylène furent le point de départ d'un grand nombre de travaux sur ce qui a été appelé dès lors les "POLYMERES CONDUCTEURS". Une conductivité de 10^3 S/cm est atteinte pour le polyacétylène lorsqu'il est dopé. Le dopage d'un polymère conducteur consiste à créer, au voisinage des chaînes polymère, des charges positives ou négatives, soit par oxydation, soit par réduction chimique ou électrochimique. Un nombre équivalent de charges électriques, généralement des ions, est inséré dans le polymère pour établir l'électroneutralité du système.

Les perspectives d'applications qu'ouvre cette nouvelle génération de matériaux, la compréhension des modes de transport de charges, les relations entre structure et propriétés physico-chimiques suffisent pour justifier le nombre important de travaux réalisés ces dernières années sur ces matériaux.

Nous connaissons aujourd'hui plus d'une douzaine de polymères ou de dérivées de polymères subissant une transition isolant-conducteur par simple dopage. La polyaniline est considérée comme l'un des polymères conducteurs les plus étudiés après le polyacétylène. En effet sa bonne stabilité à l'air, sa facilité de synthèse en font un polymère très prometteur pour de futures applications. En 1862, Letheby [2] réalisait déjà l'oxydation anodique de l'aniline dans des solutions d'acide sulfurique et la première publication concernant l'électrochimie de la polyaniline apparut en 1876 [3].

L'électrochimie de la polyaniline est cependant complexe, en effet, la polyaniline existe sous au moins cinq formes reliées les unes aux autres par des réactions d'oxydo-réductions et des réactions acido-basiques [4,5] :



L'objectif de ce travail a été de poursuivre les études déjà entreprises dans notre équipe sur la polyaniline, précisément de comprendre le comportement de la polyaniline en présence d'une réaction d'échange à pH moins acide ($\text{pH} \approx 3$).

Pour aborder cette étude cinétique, nous avons utilisé des techniques stationnaires et transitoires. Ces techniques sont décrites au chapitre II.

Pour rendre compte des résultats expérimentaux obtenus à pH 3, par les techniques d'impédance (chapitre IV), nous avons étendu le modèle cinétique décrit au chapitre III, modèle établi au laboratoire pour un polymère redox [6], en prenant en compte l'équilibre de protonation de la forme imine de l'émeraude.

Le chapitre V est consacré à l'étude du transport de charge ionique à l'intérieur de la polyaniline par la microbalance à quartz à pH acide et moins acide. Une étude comparative avec le polyéthylcarbazole nous a paru nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes de transport de charge.

Nous rappelons au chapitre I quelques généralités sur la synthèse, la conductivité et les applications potentielles des polymères conducteurs.

REFERENCES

- [1] A.G. MACDIARMID, C.K. CHIANG, C.R. FINCHER, Jr., Y.W.PARK, A.J.HEEGER, H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS et S.C. GAU., Phys.rev.Lett. , 39 (1977) 1098.
- [2] H. LETHEBY, J. Chem.Soc., 15 (1862) 161.
- [3] F. GOPPELSROEDER, Etudes électrochimiques des dérivés du Benzol, Bull.de la Société Industrielle, Mulhouse 1876; Compt. rend., 82 (1876) 331.
- [4] J.C. CHIANG et A.G. MACDAIRMID, Synth. Met., 13 (1986) 193.
- [5] J.-P.TRAVERS, F. GENOUD, C. MENARDO et M. NECHTSCHHEIN., Synth. Met, 35 (1990) 159.
- [6] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI et B. TRIBOLLET, J.Electroanal. Chem., 264 (1989) 37.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS

I.1. Polymères conducteurs

Souvent, la notion d'isolant électrique est associée aux polymères organiques. Ce type de matériaux ayant été principalement utilisé jusqu'à présent pour des applications où la conductivité électrique est une gêne : isolant pour câbles électriques, matières plastiques, etc.

L'obtention en 1977 [1] d'une conductivité élevée de l'ordre de 10^3 S/cm pour le polyacétylène par un simple dopage, déclencha un véritable engouement pour ce composé, qui devint le polymère conducteur le plus étudié. La voie des "polymères conducteurs" était dès lors ouverte. La principale caractéristique de ces systèmes est l'alternance de liaisons simples et de liaisons doubles qui crée une configuration sensible au dopage.

D'autres macromolécules furent ensuite synthétisées, tels que le polythiophène [2-4], le polypyrrole [5-7], la polyaniline [8-11]. La figure I.1. présente les structures chimiques de quelques polymères conjugués. Ces polymères voient leur conductivité augmenter de façon spectaculaire par simple dopage, de 10^{-11} à 10^2 S/cm pour le polythiophène [2]. Dans le cas de la polyaniline, la conductivité passe par un maximum de 10^2 S/cm.

I.2. Synthèses des polymères conducteurs

La synthèse des films de polymères conducteurs peut s'effectuer de deux façons différentes : soit chimiquement, soit électrochimiquement.

a- Synthèse chimique

Un grand nombre de polymères conducteurs peut être synthétisé par voie chimique au moyen de catalyseurs. C'est le cas notamment du polyacétylène (PA) dont la polymérisation chimique est le plus souvent effectuée suivant la méthode de Shirakawa [12]. En effet, Shirakawa et *al* arrivent à obtenir des films de polyacétylène en faisant passer un courant gazeux à basse température (-78°C) sur la surface d'une solution contenant un catalyseur de type ZIEGLER. D'autres dérivés du PA peuvent être préparés de la même façon. La structure,

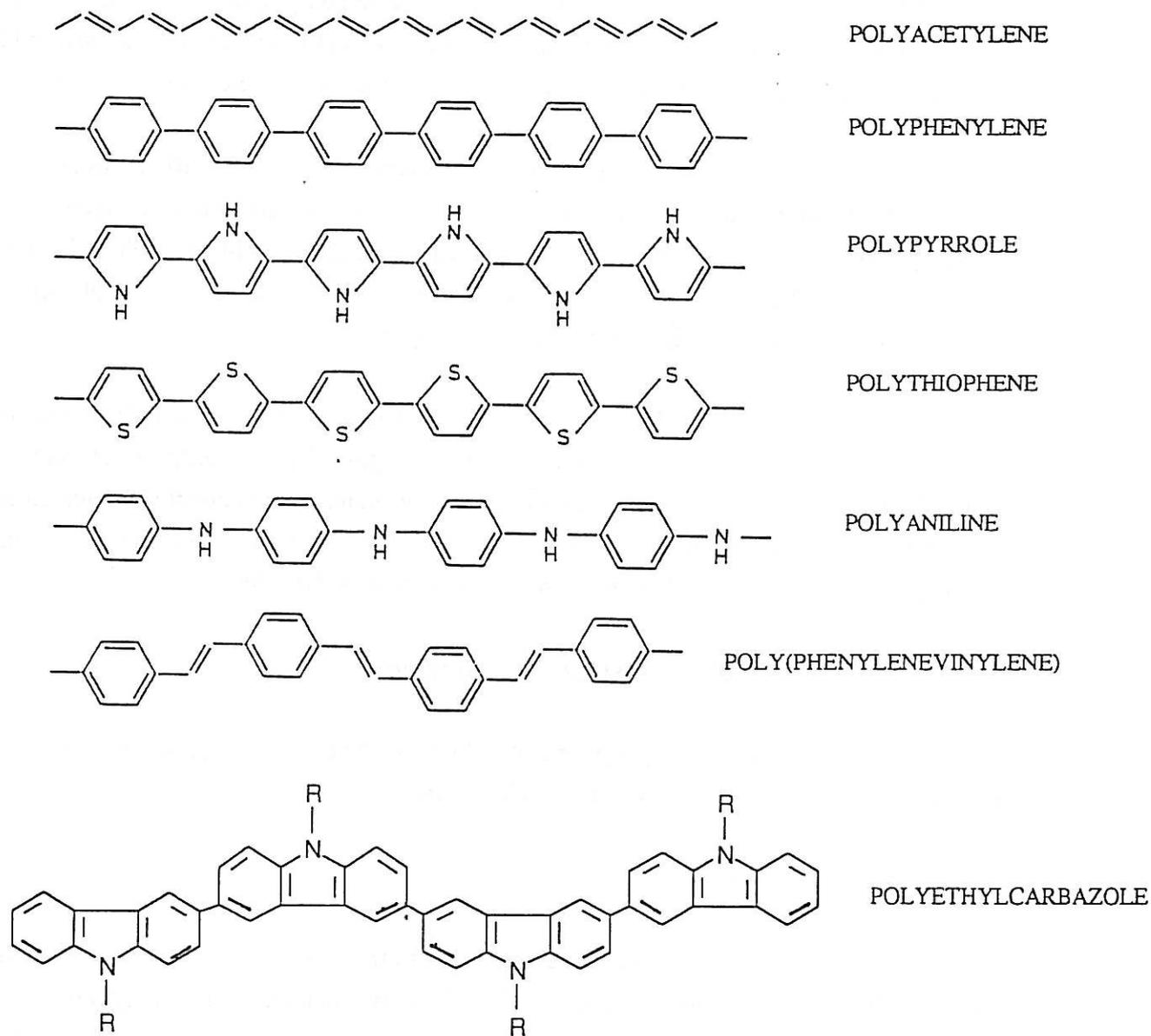


Figure 1 : Structure chimique de quelques polymères conducteurs.

et les propriétés du composé obtenu dépendent fortement de la concentration du monomère, du solvant, et de la composition du catalyseur.

Cependant, cette méthode présente bien souvent l'inconvénient de conduire à des poudres. En outre, la purification du produit obtenu pour enlever les traces de catalyseurs peut poser de nombreux problèmes. Enfin, la morphologie des "films" obtenus est difficilement contrôlable.

La synthèse chimique de la polyaniline est le plus souvent conduite à froid selon la méthode classique développée par Willstater et *al* par oxydation de l'aniline en solution sulfurique par les persulfates alcalins [13].

b- Synthèse électrochimique

La plupart des polymères conducteurs peuvent être polymérisés électrochimiquement, le monomère, ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant donné, produit un radical cation qui peut réagir avec les autres radicaux en solution pour donner le polymère. En général, la méthode électrochimique de synthèse ne diffère pas d'un polymère à un autre. En effet, le monomère est simplement dissous dans un solvant approprié et la polymérisation anodique du matériau s'effectue sur l'une des électrodes (platine, or, carbone, etc.).

Dans la majorité des cas, la synthèse électrochimique assure un contrôle plus aisé des caractéristiques des films de polymères conducteurs, ce qui a suscité un très large intérêt pour cette dernière méthode de synthèse [14-16]. Les méthodes électrochimiques utilisées pour la synthèse de ces composés sont, soit galvanostatique, soit potentiostatique. Dans le dernier cas, le potentiel peut être soit imposé, soit balayé.

Dans le cas de la polyaniline par exemple, le monomère est dissous dans une solution acide. La polymérisation peut s'effectuer soit en imposant un potentiel anodique de 0,7V/ECS, potentiel qui correspond à l'oxydation du monomère, soit en imposant un balayage en potentiel entre -0,2 et 0,6V/ECS. La plupart des auteurs s'accordent actuellement pour interpréter la première étape d'oxydation de l'aniline par la formation du radical cation en solution. Ce radical peut ensuite réagir avec un autre radical en solution pour former un dimère. Un schéma général de la réaction de polymérisation est donnée sur la figure I.2.

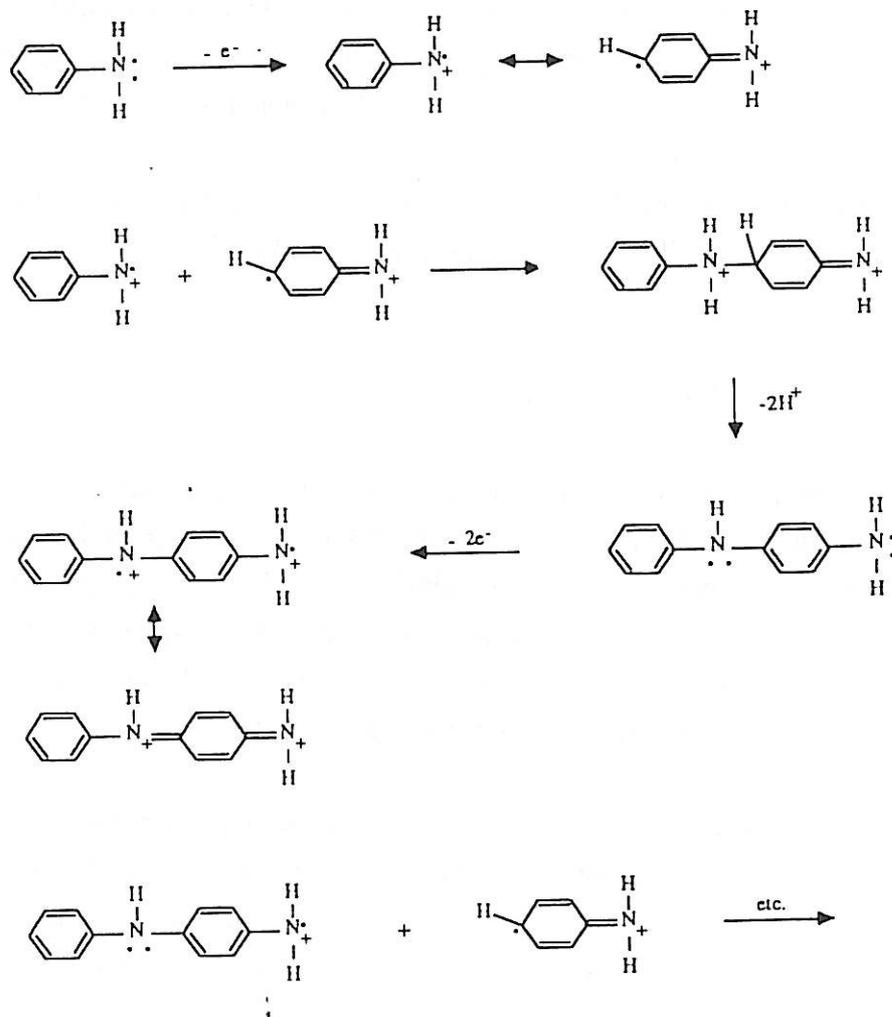


Figure I.2 : Schéma général de polymérisation de l'aniline.

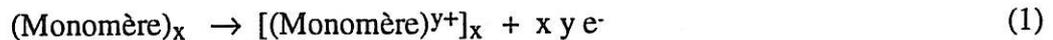
La synthèse électrochimique présente donc de nombreux avantages :

- Une facilité relative de mise en oeuvre opératoire et un contrôle des conditions de synthèse.
- Obtention de films d'épaisseurs et de structures contrôlées et reproductibles.
- Réactions secondaires minimales, et grande spécificité de couplages.
- Adhérence et homogénéité des films.
- Possibilité d'étude de la croissance et caractérisation des films in situ par des méthodes spectrochimiques et électrochimiques.

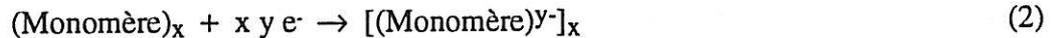
I .3. Concepts de dopage

Un polymère n'est conducteur que lorsqu'il est dopé, c'est-à-dire quand on lui ajoute une petite quantité de substances spécifiques qui conduit à une grande variation de sa conductivité.

Ainsi en 1977, à partir d'un film de polyacétylène synthétisé par la méthode Shirakawa, Macdiarmid et *al* [1] ont pu obtenir par l'action d'un oxydant puissant tel que l'iode, un polymère dont la conductivité était plus d'un milliard de fois supérieure à celle du polymère non dopé. Cependant, par le terme dopage, on entend un processus fort différent du dopage des semi-conducteurs et beaucoup plus simple, vu les techniques utilisées. En effet, le dopage p d'un semi-conducteur consiste en la création de sites déficitaires en électrons à l'intérieur du réseau, donc de trous positifs; le dopage n consiste en la création de sites riches en électrons. Le dopage d'un polymère conducteur est essentiellement une réaction de transfert de charge résultant de l'oxydation ou de la réduction partielle du polymère. Le dopage s'effectue le plus fréquemment par oxydation suivant le schéma :



Le dopage de type n est une réduction partielle du polymère



Afin d'assurer l'électroneutralité du système, un nombre équivalent de charges ioniques, doit alors s'insérer ou être expulsé du matériau :

Notons que dans le cas d'un polymère conducteur, les ions assurant l'électroneutralité du film, ne sont pas insérés dans la chaîne. Il est possible de les retirer : le dopage est donc réversible. Il est également contrôlable, notamment par voie électrochimique.

En effet, le dopage par voie électrochimique est le plus souvent applicable, car il conduit à une répartition des espèces dopantes plus homogènes. De plus, il permet un contrôle précis du taux de dopage par le potentiel imposé.

Le passage de l'état réduit à l'état oxydé est accompagné de variations très importantes de la conductivité [17,18], de propriétés physico-chimiques et des propriétés spectroscopiques [19]. De nombreuses applications reposent sur ce type de comportement.

I.4. Mécanisme de conductivité électronique

L'un des points d'intérêt fondamental dans l'étude des polymères conducteurs est la compréhension du mode de transport de charge à l'intérieur de ces films. La nature précise du porteur de charges peut varier d'un polymère à un autre et reste encore sujet à controverse.

J.L. Bredas et *al* [20,21] à l'aide de calculs théoriques par la méthode de Hamiltonien de Valence Effective, sur les structures de bande des différentes formes redox de la polyaniline, ont mis en évidence deux types de porteurs de charges correspondant à l'apparition de déformations et de charges localisées sur la chaîne résultant d'un état énergiquement favorable. Ces états sont appelés :

-polarons : c'est un "défaut" chargé qui possède une charge et un spin (radical cation).

-bipolarons : les bipolarons possèdent une charge double sans spin (dications).

Il en résulte l'apparition de deux bandes d'énergies dans la bande interdite dont la largeur augmente avec le taux de dopage. La conductivité de la polyaniline peut atteindre jusqu'à 10^2 S/cm dans des conditions appropriées lorsqu'elle est dopée. Macdiarmid et *al* [22,23] ont montré la forte dépendance de la conductivité de la polyaniline en fonction du taux de dopage et du pH de la solution. En effet, cette conductivité peut passer de 10^{-10} à 10^{-1} S/cm entre 0 et 10% du taux de dopage. Elle atteint 1S/cm à partir de 15% de taux de dopage.

La conduction procède par saut des porteurs de charges d'un état localisé à un autre. Pour Bredas et *al*, la limitation de la conductivité est due au saut interchaînes des charges. Le calcul montre que les polarons ne peuvent passer d'une chaîne à l'autre du fait des restructurations des chaînes impliquées, alors que les bipolarons peuvent assez facilement sauter d'une chaîne à l'autre.

Andrieux et Saveant [24] ont introduit la notion de hopping d'électrons pour décrire le transport de charge à l'intérieur du polymère. En effet, le transport de charge entre les espèces électroactifs P et Q, représentant respectivement les formes oxydée et réduite du polymère, s'effectue par diffusion fictive des électrons entre centre adjacent, due à un gradient de concentration. Les polymères conducteurs sont caractérisés, en plus de leur domaine de conjugaison, par un transport d'électrons intramoléculaires, alors que le processus de hopping assure le transport intermoléculaire et interparticule [25].

I.5. Applications

Le champ des applications possibles des polymères conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces systèmes : matériaux poreux [26], capteurs chimiques et électrochimiques [27,28], protection des semi-conducteurs [29-31], électrochromisme [32,33], électrocatalyse [34-36], et batteries [37].

Nous expliciterons ici quelques unes de ces applications.

Batteries

C'est surtout le polyacétylène, le polypyrrole et la polyaniline qui ont été utilisés comme batteries secondaires [37-39]. Le principe consiste à doper l'une des électrodes avec des ions positifs (Li^+ par exemple) et l'autre avec des ions négatifs (ClO_4^- par exemple) dans une cellule appropriée. L'énergie massique d'une telle batterie semble raisonnable (≈ 40 à 100 Wh/kg), et sa puissance massique très intéressante (≈ 1000 W/kg).

Electrochromisme

La plupart des polymères conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur état d'oxydation. C'est le cas notamment du polypyrrole, du polythiophène et de la polyaniline. Le passage de la forme réduite à la forme oxydée de la polyaniline dans un milieu acide s'accompagne d'un changement de couleur, du jaune au bleu en passant par le vert foncé. Les caractéristiques de ces systèmes permettent d'envisager la mise au point d'écrans plats pour affichage ou pour la télévision.

Protection des semi-conducteurs

Cette application est d'un grand intérêt pour l'utilisation prolongée des semi-conducteurs en milieu électrolytique : en effet, la formation d'une barrière d'énergie pour séparer les paires électrons - trous photogénérées, se fait simplement en immergeant un semi-conducteur (Si, As Ga, CdS, etc.) dans un électrolyte approprié. Mais, les porteurs minoritaires créés peuvent aussi donner lieu à d'autres réactions comme la dissolution du semi-conducteur ou la formation d'une couche d'oxyde. Le dépôt d'un film de polymère sur la photo-électrode facilite le transfert des charges minoritaires du semi-conducteur au couple redox grâce

notamment à sa grande surface spécifique. Il empêche donc le contact directe du S.C. avec la solution. De ce fait, la corrosion est extrêmement ralentie.

Electrocatalyse

De nombreux travaux sont consacrés à l'utilisation des polymères conducteurs comme électrodes modifiées. La polyaniline peut être utilisée comme matériel d'électrode dans plusieurs réactions qui se déroule dans l'intervalle de potentiel ou elle est conductrice. En effet, la réduction de l'oxygène démarre à des potentiels plus négatif (400 à 500mV/ECS) que sur carbone vitreux. De même, La réduction de l'acide nitrique sur des électrodes modifiées par la polyaniline est réalisée dans des solutions plus diluées que celles utilisées lorsque l'électrode est en or ou en platine [40,41].

Il est probable que bien d'autres applications vont être développées où découvertes dans un futur proche, grâce aux études effectuées dans de nombreux laboratoires du monde entier. Les améliorations des méthodes de synthèse, qui produisent des molécules alignées et avec moins de défauts, et les progrès des techniques de dopage contribueront sans doute à augmenter les performances.

REFERENCES

- [1] A.G. MACDIARMID, C.K. CHIANG, C.R. FINCHER, Jr., Y.W. PARK, A.J. HERGER, H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS et S.C. GAU, *Phys. Rev. Lett.*, 39, (1977) 1098.
- [2] T. YAMAMOTO, K. SANECHIKA et A. YAMAMOTO, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 18 (1980) 9.
- [3] T. YAMAMOTO, K. SANECHIKA et A. YAMAMATO, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 1503.
- [4] M. KOBAYASHI, J. CHEN, T.C. CHUNG, F. MORAES, A.J. HEEGER et F. WUDL, *Synth. Met.*; 9 (1984) 77.
- [5] A.F. DIAZ, K.K. KANAZAWA et G.P. GARDINI, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 645 (1979).
- [6] K.K. KANAZAWA, A.F. DIAZ, R.H. GEISS, W.D. GRILL, J.F. KWAK, J.A. LOGAN et J.F. RABOLT et G.B. STREET, *J. Chem. Soc. Commun* 854 (1979).
- [7] K.K. KANAZAWA, A.F. DIAZ, W.D. GILL, P.M. GRANT, G.B. STREET, G.P. GARDINI et J.F. KWAK, *Synth. Met.*, 1 (1980) 329.
- [8] A.F. DIAZ et J.A. LOGAN, *J. Electroanal. Chem*, 111 (1980) 111.
- [9] A. KITANI, J. YONO et K. SUSAKI, *Chem. Lett.*, 9 (1984) 1565.
- [10] T. KOBAYASHI, H. YONEYAMA et H. TAMURA, *J. Electroanal. Chem.*, 161(1984) 419.
- [11] E.M. GENIES, C. TSINTAVIS, *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 109.
- [12] Y. ITO, H. SHIRAKAWA et S. IKEDA, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*, 12(1974)11.
- [13] M. JOZEFOWICZ, L.T. YU, G. BELORGEY et R. BUVET, *J. Polym. Sci. Part C* 16 (1967) 2943

- [14] J. HEINZE Ed. E. Stecklem, Topics in Current Chemistry, Vol. 152, Springer, Heidelberg (1990).
- [15] G.P. EVANS, Ed. H. GERISCHER et C.W. TOBIAS, Advances in Electrochemical Science and Engineering. Volume 1 (1990).
- [16] J. HEINZE, Synth. Met., 43 (1991) 2805.
- [17] C.E.D. CHIDSEY et R.W. MURRAY, J. Phys. Chem., 90 (1986) 1479.
- [18] W. SCHEIDER, J. Phys. Chem., 79 (1975) 127.
- [19] A.F. DIAZ, J.A. LOGAN, J. Electroanal. Chem., 111 (1980) 111.
- [20] D.S. BORDREAU, R.R. CHANCE, J.F. WOLF, L.W. SHAKLETTE, J.L. BREDAS B. THEMANS, J.M. ANDRE et R. SILDEY, J. Chem. Phys., 85 (1986) 4584.
- [21] B. THEMANS, J.M. ANDRE et J.L. BREDAS, Synth. Met., 21 (1987) 149.
- [22] J.C. CHIANG et A.G. MACDIARMID, Synth. Met., 13 (1986) 193.
- [23] A.G. MACDIARMID, J.C. CHIANG, A.F. RICHTER et A.J. EPSTEIN, Synth. Met, 18 (1987) 285.
- [24] C.P. ANDRIEUX et J.M. SAVEANT, J. Electroanal. Chem., 111 (1980) 377.
- [25] J.E. FROMMER et R.R. CHANCE, Encyclopedia of polymer Science and engineering, Wiley, New York., 5 (1986) 426.
- [26] C. DESLOUIS, G. MENGOLI, M.M. MUSIANI et B. TRIBOLLET, Proc. of the Symposium on Advance corrosion protection by organic coatings, Avril (1989) 307.
- [27] J.J. MIASIK, A. HOOPER et B.C. TOFIELD, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 82 (1986) 1117.
- [28] J.W. TACKERAY, H.S. WHITE, M.S. WRIGHTON, J. Phys. Chem., 89 (1985) 5133.

- [29] R. NOUFI, D. D. TENIH et L.F. WARREN, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 2596.
- [30] R. NOUFI, A.J. FRANK et A.J. NOZIK, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1849.
- [31] T. SKOTHEIM, I. LUNDSTROM et J. PREJZA, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1625.
- [32] P. MARQUE, Thèse de l'Université Paris VI, Novembre 1988.
- [33] F. GARNIER, G. TOURILLON, M. GAZARD et J. DOBOIS, *J. Electroanal. Chem.*, 148 (1983) 299.
- [34] M. SALMON et G. BIDAN, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1897.
- [35] A. DERONZIER, *J. Chim. Phys.*, 86 (1989) 31.
- [36] R. NOUFI, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2186.
- [37] J.F. FAUVARQUE, *J. Chim. Phys.*, 86 (1989) 5.
- [38] M. MAXFIELD, S.L. MU et A.G. MACDIARMID, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 838.
- [39] E. GENIES, P. HANY et C. SANTIER, *Synth. Met.*, 28 (1989) 647.
- [40] G. MENGOLI, M.M. MUSIANI, G. ZOTTI et S. VALCHER, *J. Electroanal. Chem.*, 202 (1986) 217.
- [41] M.M. MUSIANI, Conférence de section, Journées d'électrochimie, Brest 27-30 Mai.1991

CHAPITRE II

**TECHNIQUES ET CONDITIONS
EXPERIMENTALES**

II.1. Techniques d'analyse des propriétés électrochimiques du film

Ce chapitre donne un bref aperçu sur les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail et leur principe ainsi qu'une description des montages expérimentaux.

II.1.1. Méthodes stationnaire et quasi-stationnaire

a) Electrode à disque tournant

Le choix de ce type d'électrode est motivé par la nécessité d'obtenir une agitation bien définie.

L'électrode à disque tournant imaginée par Levich [1] permet d'imposer le flux de diffusion convection à l'électrode de travail de façon connue.

Pour un potentiel correspondant au palier de diffusion, le courant limite est donné par :

$$i_L = n F C_{\infty} \frac{D}{\delta}$$

où δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion calculée par Levich [1].

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}$$

Ce qui conduit à l'équation de Levich :

$$i_L = 0.62 n F C_{\infty} D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2}$$

où n est le nombre d'électrons mis en jeu.

F : constante de Faraday = 96500 C mol⁻¹.

ν : viscosité cinématique de la solution (cm² s⁻¹).

C_{∞} : concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive (en mol/cm³).

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm² s⁻¹).

Ω : vitesse de rotation de l'électrode en rad s⁻¹.

Le tracé du courant i_L en fonction de $\Omega^{1/2}$ est une droite dont la pente permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en solution.

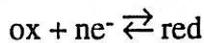
Cette théorie suppose que l'interface est idéalement lisse, ce qui implique du point de vue expérimental que δ est supérieur à la valeur quadratique moyenne des rugosités [2].

b) Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique reste une méthode largement employée pour la synthèse et l'étude des films de polymères conducteurs [3-5]. Son principe consiste à imposer entre l'électrode de travail et l'électrode de référence une variation linéaire du potentiel V avec le temps à la vitesse $v = \frac{dV}{dt}$, et à enregistrer la réponse du courant à l'électrode auxiliaire.

La rampe de potentiel dans notre cas est imposée par un générateur de fonction triangulaire AMEL ou par un analyseur de fonction de transfert (SOLARTRON 1170).

Quand il s'agit d'un système électrochimique réversible simple



où aucun courant capacitif n'est observé, hormis celui dû à la capacité de double couche et dans lequel on n'observe pas de limitation par le transport, la réponse du courant à un balayage cyclique est donnée par [6,7] :

$$i = \frac{n^2 F^2 v V C_0}{RT} \frac{\exp \left[\frac{nF}{RT} (E-E_0) \right]}{\left\{ 1 + \exp \left[\left(\frac{nF}{RT} \right) (E-E_0) \right] \right\}^2}$$

pour $E=E_0$, il existe un pic de courant :

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v V C_0}{4RT}$$

l'allure caractéristique du voltamogramme obtenu est donnée sur la figure II.1.a.

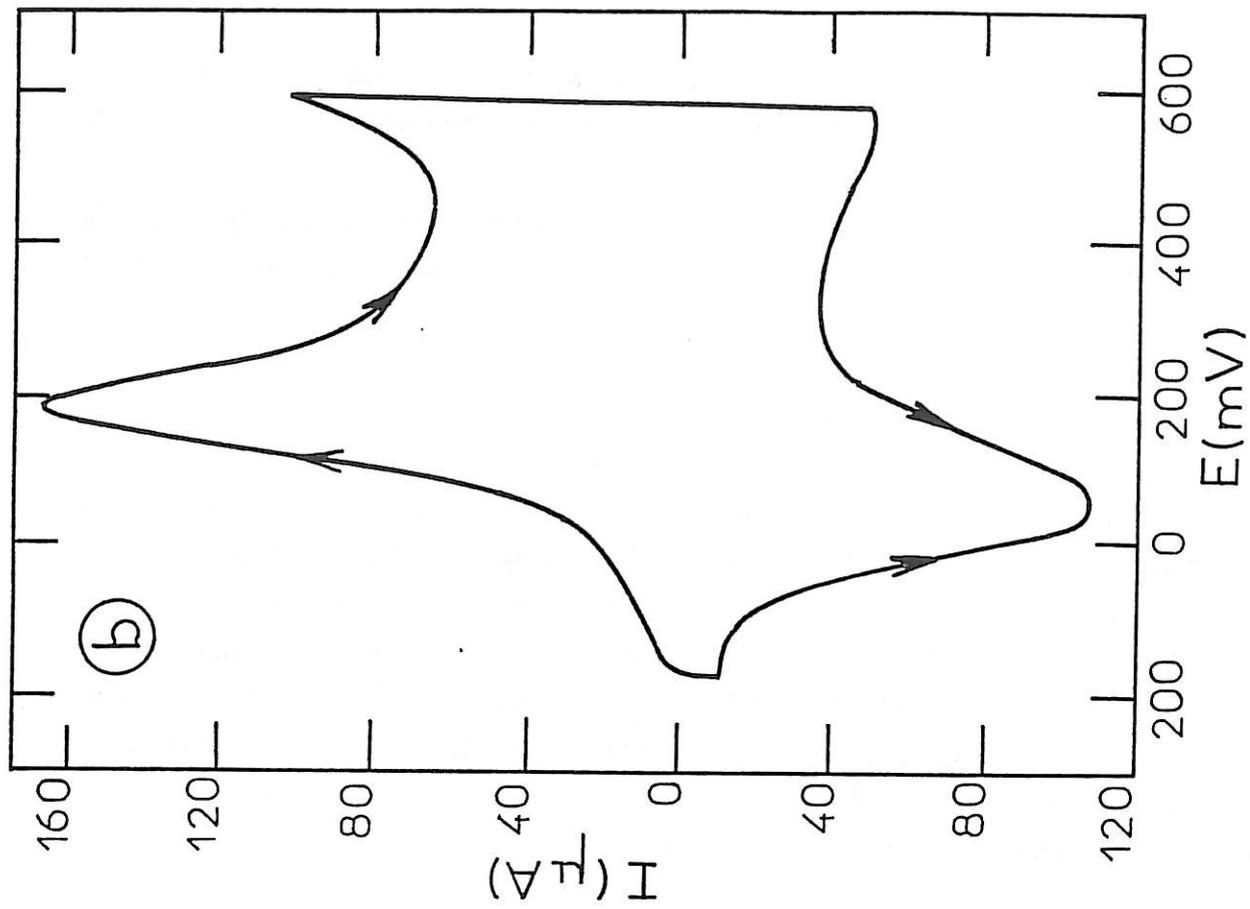
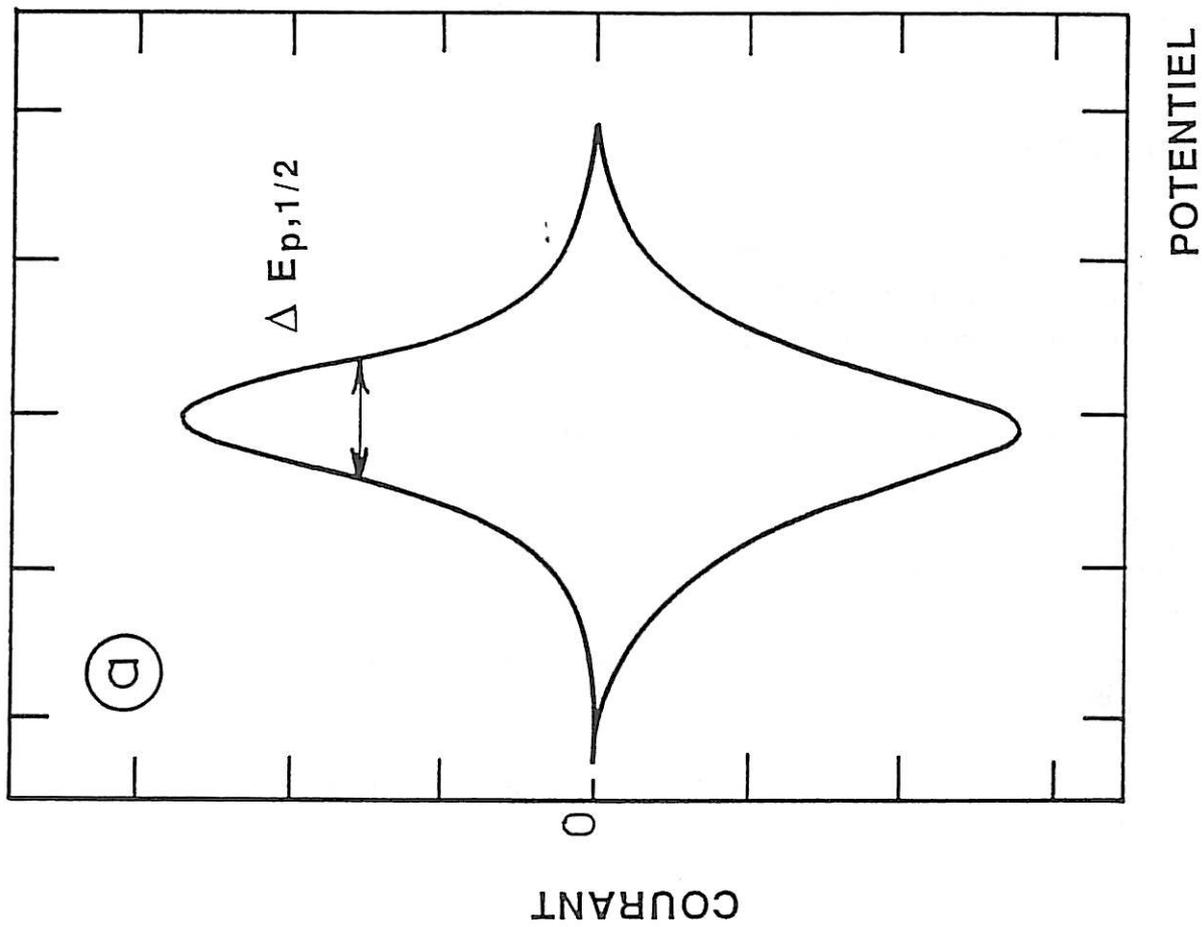


Figure II.1.a: Voltammogramme théorique pour un système
nernstien réversible correspondant à un transfert
d'1 e⁻ (100 % faradique) <référence 6>.

Figure II.1.b: Voltamétrie cyclique de la polyaniline en milieu
acide 0.25 M entre -0.2 et 0.6V/ECS.

Lorsqu'il s'agit d'un polymère conducteur, sa réponse électrochimique est très éloignée de la voltamétrie cyclique classique correspondant à un transfert d'électrons rapide [8].

Sur la figure II.1.b on a représenté un voltamogramme typique correspondant à la réponse de la polyaniline cyclée dans une solution d'acide chlorhydrique 0.25 M entre -0.2 et 0.6 V/ECS.

II.1.2. Méthodes transitoires

Les méthodes stationnaires ne nous renseignent que sur l'étape la plus lente du mécanisme, et mettent en oeuvre de fortes perturbations du système électrochimique. Dès lors, les techniques transitoires se sont avérées très puissantes pour aborder l'étude cinétique des systèmes complexes. Le principe de base de ces techniques repose sur l'utilisation de perturbations de faible amplitude. L'analyse en fréquence de la réponse d'une grandeur observable (I ou E) permet de remonter aux différentes constantes de temps qui caractérisent l'état dynamique du système, d'où l'on peut tirer, avec des modèles appropriés, les différents paramètres cinétiques mis en jeu dans le mécanisme retenu.

L'état d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel peut être défini par une fonction de la forme :

$$F(i, E, \Omega) = 0 \quad (1)$$

i : densité du courant mesuré à l'interface.

E : potentiel de polarisation de l'électrode.

Ω : vitesse de rotation de l'électrode.

Les dérivées partielles de ces trois grandeurs sont liées entre elles par la relation :

$$\left(\frac{di}{d\Omega}\right)_E = - \left(\frac{di}{dE}\right)_\Omega \cdot \left(\frac{dE}{d\Omega}\right)_i \quad (2)$$

où $\left(\frac{di}{d\Omega}\right)_E$: impédance électrohydrodynamique sous contrôle potentiostatique $Z_{EHD,p}$.

$\left(\frac{dE}{d\Omega}\right)_i$: impédance électrohydrodynamique sous contrôle galvanostatique $Z_{EHD,g}$.

$\left(\frac{dE}{di}\right)_\Omega$: impédance électrochimique obtenue à vitesse de rotation constante Z_{ac} .

Compte-tenu de la relation ci-dessus entre les trois impédances, il est possible de donner une présentation générale pour le calcul des impédances.

$$di = Z_{ac} dE + Z_{EHD,p} d\Omega. \quad (3)$$

a) Impédance ac

Soit la réaction :



Dans le cas d'une réaction d'oxydation mettant en jeu n électrons, la densité du courant peut s'exprimer en cinétique de Tafel sous la forme :

$$i_F = nFkC_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_{eq})\right) \quad (5)$$

On posera par la suite $b = \frac{\alpha nF}{RT}$ et $E - E_{eq} = \eta$.

C_0 : concentration interfaciale de l'espèce ox.

E : potentiel appliqué. ;

E_{eq} : potentiel d'équilibre du couple ox/red.

Le potentiel est modulé sinusoïdalement :

$$E(t) = \bar{E} + \text{Re} (\tilde{E} \exp j\omega t).$$

$$\text{avec } dE = \text{Re} (\tilde{E} \exp j\omega t).$$

On utilisera par la suite, la notation \sim pour désigner l'amplitude complexe (Transformée de Fourier de $E(t)$). Ainsi, l'impédance ac $Z_{ac} = \frac{dE}{di}|_\Omega$ s'écrira également $\frac{\tilde{E}}{i}$.

En différenciant l'équation (5), on obtient :

$$\frac{\bar{E}}{\bar{i}_F} = \frac{1}{nFkC_0be^{b\eta}} - \frac{1}{bC_0} \cdot \frac{\bar{C}_0}{\bar{i}_F} \quad (6)$$

Le terme $\frac{1}{nFkC_0be^{b\eta}}$ représente la résistance de transfert de charge R_t . Le second terme $\frac{1}{bC_0} \cdot \frac{\bar{C}_0}{\bar{i}_F}$ dépend de la fréquence et représente l'impédance de diffusion Z_d . On peut la calculer en intégrant l'équation de transport de matière ce qui fournit $\bar{C}(y)$.

D'après l'équation de Fick, on peut écrire :

$$\bar{i} = nFD \left. \frac{d\bar{C}}{dy} \right|_0 \quad (7)$$

$$\text{d'où : } Z_d = - \frac{1}{(nFbC_0D) \left[\frac{\bar{C}(0)}{(d\bar{C}/dy)_0} \right]} \quad (8)$$

Cette fonction a été déterminé dans un travail de Schumann et Levart [9] ainsi que dans un travail de Tribollet et Newman [10].

L'impédance donnée par l'équation (6) est l'impédance faradique. A cette impédance est associée, en parallèle, la capacité de double couche liée à l'existence d'une charge d'espace à l'interface. Enfin, une résistance R_e en série avec l'ensemble représente la résistance de l'électrolyte. Un circuit électrique équivalent (dit de Randles) décrit le comportement électrique du système électrochimique avec la fréquence (Figure II.2).

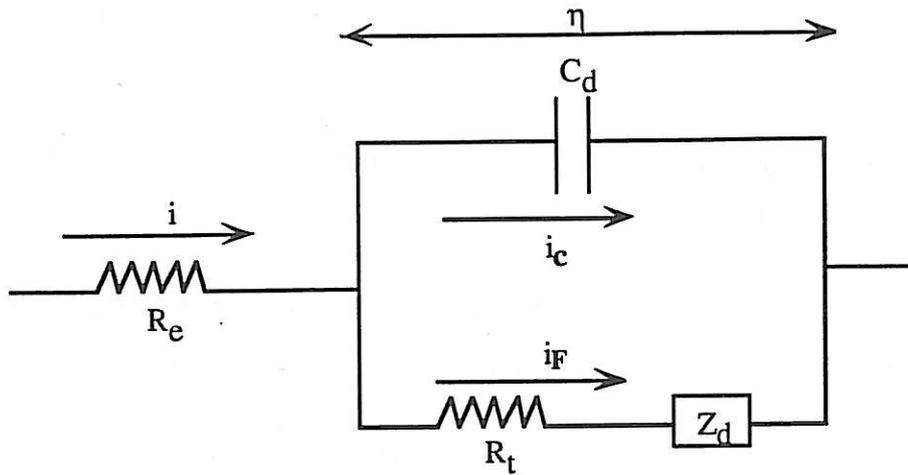


Figure II.2 : circuit électrique équivalent

R_e : résistance d'électrolyte.

C_d : capacité de double couche.

R_t : résistance de transfert de charge.

Z_d : impédance de diffusion due au transport de matière des espèces ox et red en solution.

Z_F : $R_t + Z_d$ représente l'impédance faradique.

L'impédance d'un système électrochimique est généralement représentée dans le plan de Nyquist ($-\text{Im } Z$, $\text{Re } Z$) ou en coordonnées de Bode ($\text{Log } Z$, $\text{Log } f$) et (θ , $\text{Log } f$).

b) Impédance EHD

Dans le cas de l'impédance électrohydrodynamique, on analyse la réponse du système à une perturbation hydrodynamique imposée par la modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation [11].

$$\Omega(t) = \bar{\Omega} + \text{Re}(\tilde{\Omega} \exp j\omega t) \quad (9)$$

Pour calculer l'impédance $Z_{\text{EHD},p} = \frac{\tilde{i}}{\tilde{\Omega}} \Big|_{E=0}$, ou $\tilde{i}_F = nFD \left(\frac{\partial \tilde{C}}{\partial y}\right)_0$ il faut intégrer

l'équation de diffusion-convective (transport de matière) donnant la variation de la concentration d'une espèce en fonction du temps :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v_y \frac{\partial C}{\partial y} \quad (10)$$

On suppose que la solution contient un excès d'électrolyte support pour que le terme de migration puisse être négligé.

La distribution de concentration $\tilde{C}(y)$ a été obtenue par Tribollet et Newman par intégration numérique [10].

La solution à concentration interfaciale imposée, c'est-à-dire $\tilde{C}(0) = 0$, $Z_c = nFD \left(\frac{d\tilde{C}}{dy} \right)_0 / \tilde{\Omega}$, a été tabulée et ne dépend que de la fréquence réduite $p Sc^{1/3}$ où $p = \omega / \tilde{\Omega}$ (ω étant la fréquence) et Sc le nombre de Schmidt donné par $\frac{v}{D}$ (v viscosité cinématique et D coefficient de diffusion).

Ainsi il a été montré dans la référence [10] qu'il existe entre le flux et la concentration modulée la relation suivante :

$$nFD \left. \frac{d\tilde{C}}{dy} \right|_0 = -\tilde{C}(0) \left(\frac{1}{bC_0 Z_d} \right) + Z_c \tilde{\Omega} \quad (11)$$

Pour passer de cette relation à la relation (3) entre grandeurs observables, il faut introduire les équations reliant le potentiel à la surtension et le courant total au courant Faradique (Figure II.2) soit :

$$\tilde{E} = \tilde{\eta} + R_e \tilde{i} \quad (12)$$

$$\tilde{i} = \tilde{i}_F + j\omega \tilde{\eta} C_d \quad (13)$$

des équations (6) à (11), nous déduisons :

$$\tilde{\eta} = (R_t + Z_d) \tilde{i}_F - nFD Z_d Z_c \tilde{\Omega} \quad (14)$$

et enfin, à partir des équations (12) et (13) :

$$\tilde{E} = Z_{ac} \tilde{i} - nFD \left[\frac{Z_d Z_c}{(1 + j\omega C_d (R_t + Z_d))} \right] \tilde{\Omega} \quad (15)$$

En régulation potentiostatique, $\tilde{E} = 0$, d'où :

$$\frac{\tilde{i}}{\tilde{\Omega}} = nFD \left(\frac{Z_d}{Z_{ac}}\right) \frac{Z_c}{(1+j\omega C_d(R_t+Z_d))} \quad (16)$$

Pour une réaction redox et sur le palier de diffusion, $\frac{Z_d}{Z_{ac}} \sim 1$ et $j\omega C_d(R_t+Z_d) \ll 1$
d'où

$$\frac{\tilde{i}}{\tilde{\Omega}} = nFD Z_c.$$

Tous les diagrammes sont réductibles en fonction de $pSc^{1/3}$: les impédances EHD sont représentées en général dans la plan de Bode ($\text{Log } p$, $\text{Log } A$) et ($\text{Log } p$, θ), p étant la fréquence réduite, A : amplitude réduite et θ : phase de l'impédance.

Les variations théoriques de l'amplitude et de la phase de $\frac{\tilde{i}}{\tilde{\Omega}}$ sont représentées sur la figure II.3 en fonction de $pSc^{1/3}$ pour un nombre de Schmidt égal à 1000.

L'amplitude et la phase de l'impédance $\frac{\tilde{i}}{\tilde{\Omega}}$ pour un système redox Ferri-Ferrocyanure sur platine sont représentées sur la figure 4.

De la comparaison des courbes expérimentales et courbes théoriques (figure 3 et 4) il est possible de déterminer $Sc^{1/3}$, donc le nombre de Schmidt et de remonter au coefficient de diffusion D .

Cette méthode a été appliquée dans le cas de diffusion dans des couches poreuses [12,16] ou de surfaces partiellement bloquées [13]. Notamment lors de l'étude de la passivité du Fer [14] ou du cuivre en milieu salin [15]. D'autres applications ont été développées dans notre laboratoire dans le cas des polymères conducteurs tels que la polyaniline [17] ou le polyéthylcarbazole à pH acide [18].

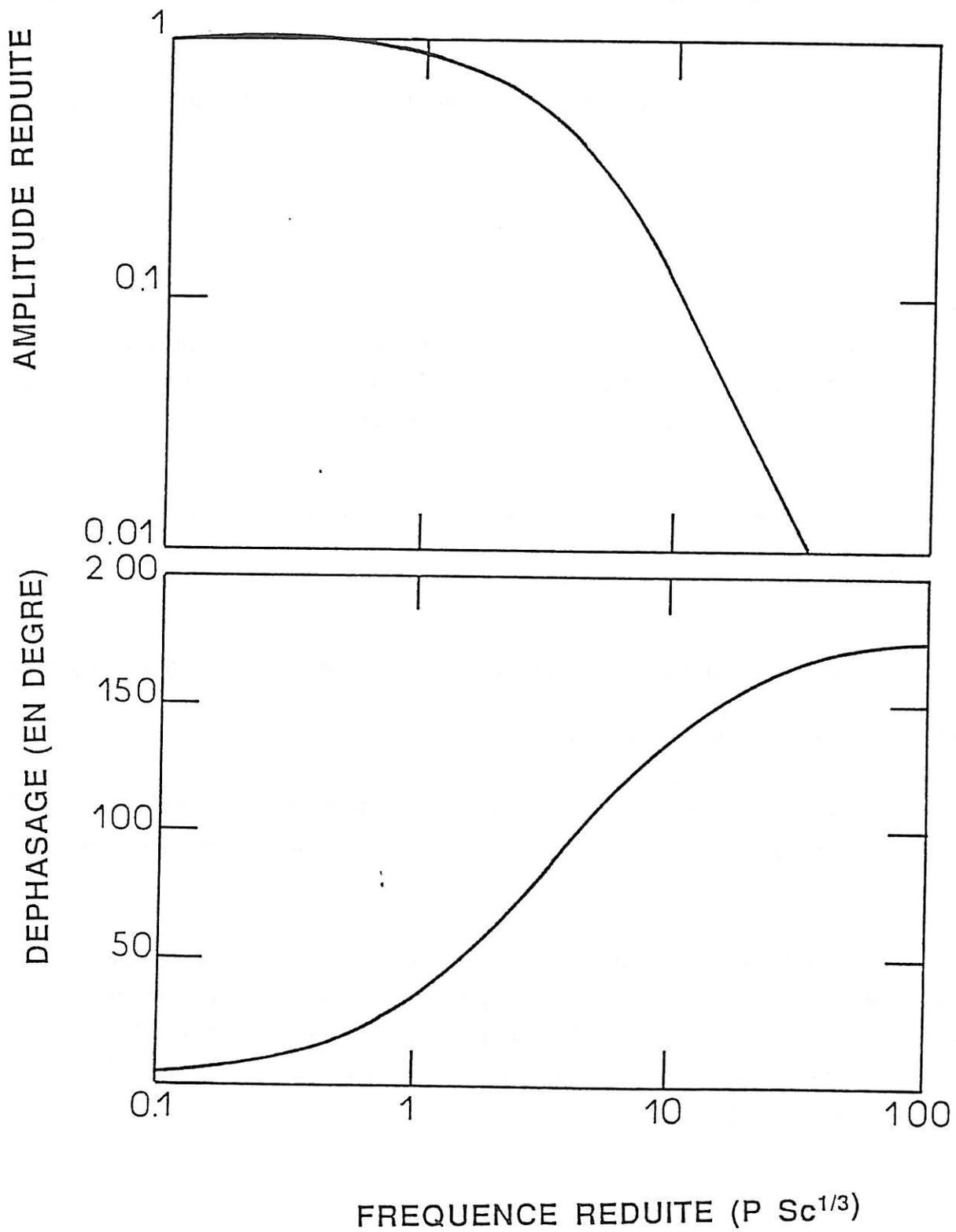


Figure II.3. : Variation de l'amplitude et de la phase de l'impédance EHD en fonction de $pSc^{1/3}$.

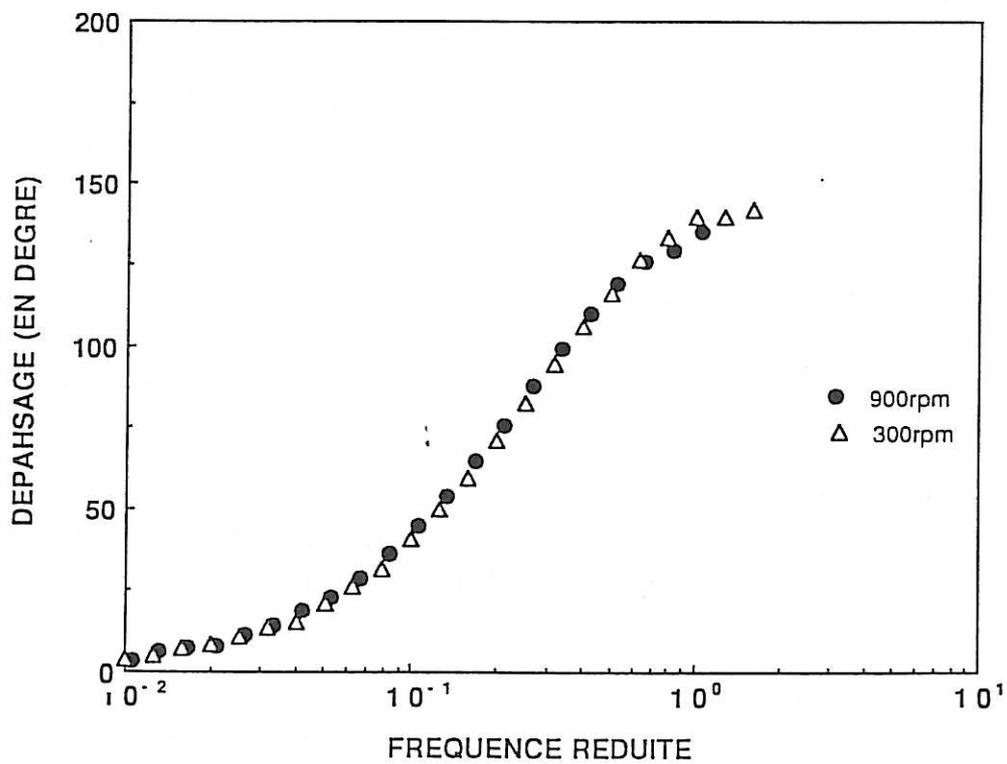
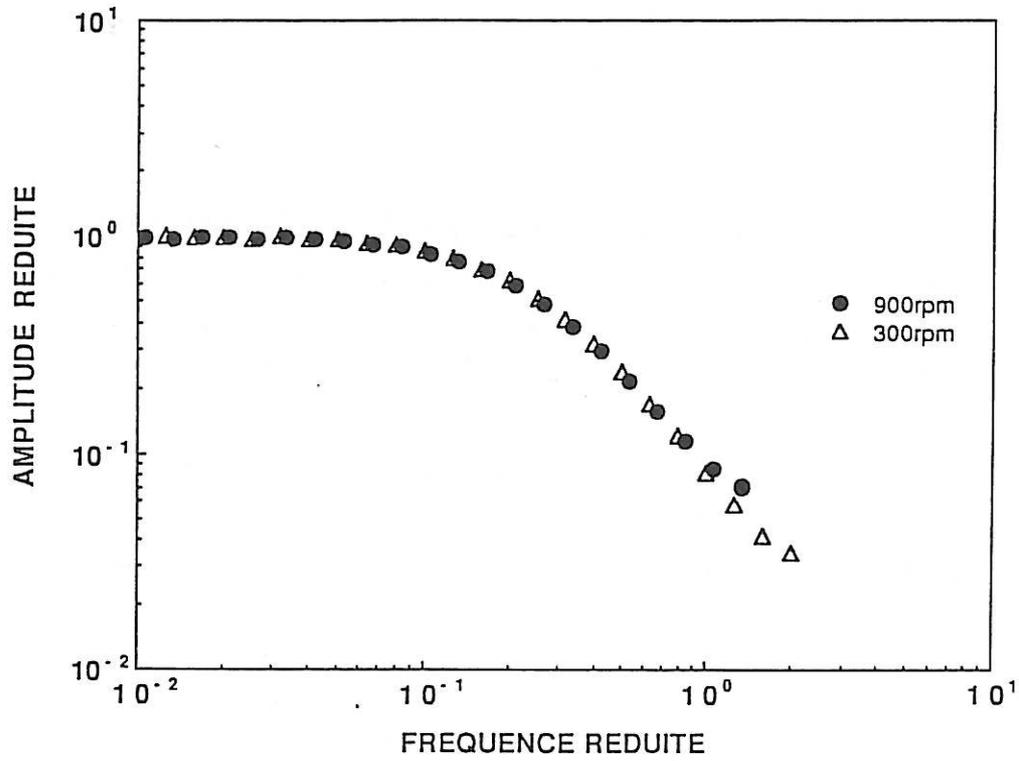


Figure II.4 : Amplitude et phase de l'impédance EHD en fonction de la fréquence réduite
 $p = \frac{\omega}{\bar{\Omega}}$ sur le palier d'oxydation de $Fe(CN)_6^{3-}$ sur Platine nu.

c) Dispositif expérimental

Nous disposons d'une cellule à trois électrodes pour la synthèse de la polyaniline et pour toutes les expériences électrochimiques. L'électrode de travail est un disque de platine polie de surface 0.2 cm^2 . La contre électrode est une grille de platine de grande surface (100 cm^2). Les potentiels sont repérés par rapport à une électrode de calomel saturé (ECS).

Les rampes de potentiel pour la synthèse de la polyaniline sont produites par un générateur de fonction AMEL, Modèle 567. Pour les mesures d'impédances ac et EHD, nous avons mis au point un logiciel sur un ordinateur IBM-PC en utilisant une interface IEEE permettant de piloter trois appareils simultanément :

(i) L'analyseur de fonction de transfert, permet à la fois la génération du signal perturbateur et la mesure de la fonction de transfert $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ ou $\frac{\Delta I}{\Delta \Omega}$. Afin d'assurer la linéarité du système, le signal perturbateur dans le cas de l'impédance ac est de l'ordre de 5 à 10 mV sur une gamme de fréquence pouvant aller de 10^{-3} Hz à 64 KHz. Pour les impédances EHD, la modulation de la vitesse de rotation de l'électrode est de 10% autour de sa valeur moyenne. Les mesures sont effectuées dans une gamme de fréquence située entre 10^{-3} Hz et 40 Hz.

(ii) Le filtre KEMO à 48 dB par octave effectue un filtrage analogique qui améliore la précision des mesures en augmentant le rapport signal / bruit. Nous nous arrangeons pour que la fréquence de mesure soit au plus égale à la moitié de la fréquence de coupure du filtre.

(iii) Un voltmètre multivoies contrôlant les différents paramètres du système : potentiel, courant, vitesse de rotation de l'électrode et température (la température est relevée au moyen d'une sonde plongeant dans la solution) au début et à la fin de l'expérience.

Ce programme, outre une acquisition rapide des données, permet d'effectuer le traitement des fichiers d'obtenir le tracé des diagrammes sur table traçante. Le dispositif expérimental pour la mesure des impédances ac et EHD est donnée sur la figure II.5.

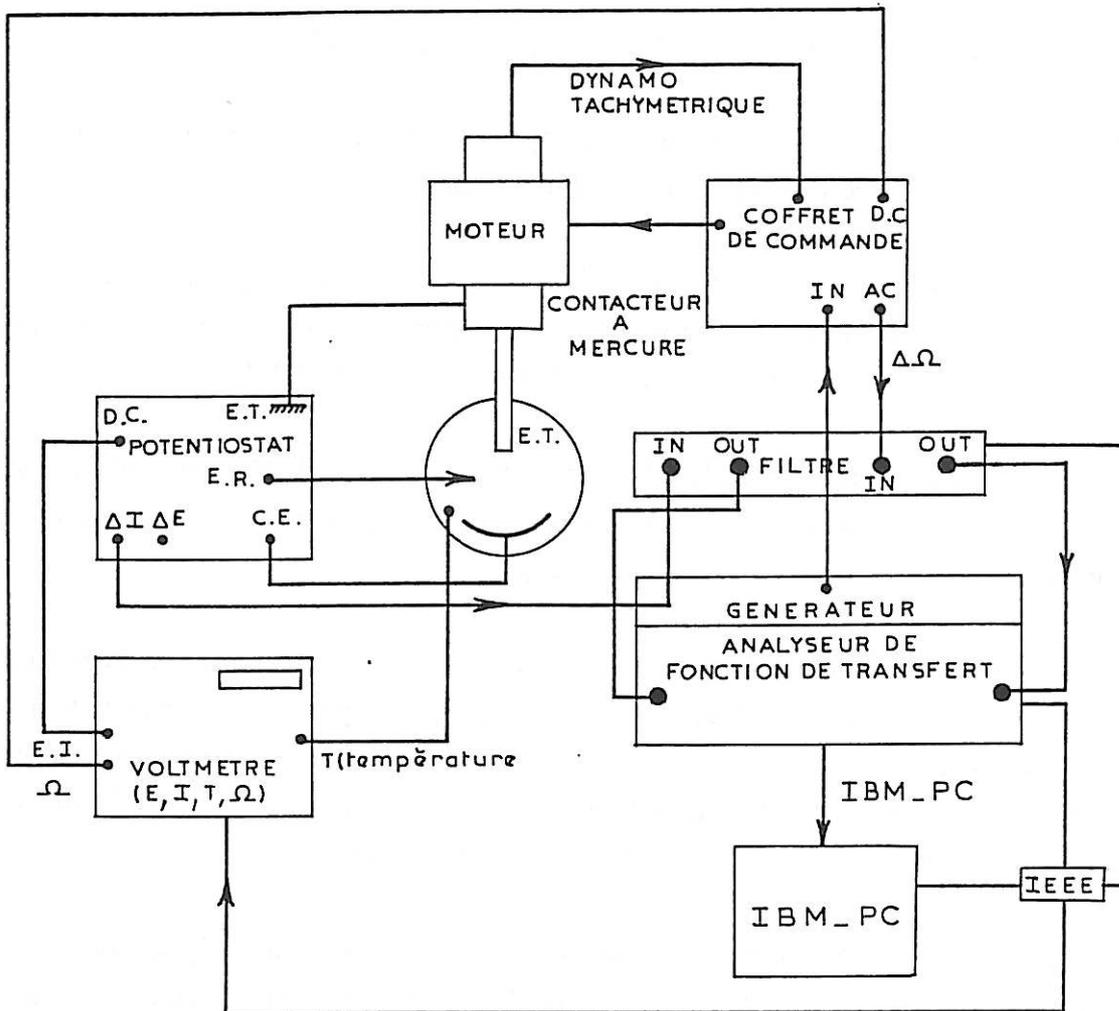


Figure II.5 : Dispositif de mesure de l'impédance électrohydrodynamique et de l'impédance électrochimique

A noter qu'on peut facilement passer d'un montage d'impédance ac à un montage d'impédance EHD en changeant l'entrée de la modulation. Le signal perturbateur est envoyé sur le coffret de commande de l'électrode tournante dans le cas d'une impédance EHD au lieu du potentiostat.

II.2. Techniques d'analyse du processus de transport ionique

Plusieurs méthodes in-situ se sont développées ces dernières années pour suivre les mouvements ioniques à l'intérieur d'un film de polymère lors de son dopage/dédopage.

Les spectroscopies basées sur les vibrations moléculaires telles que l'infra-rouge et le Raman, permettent d'identifier le contre-ion lors de son insertion dans le polymère, par des bandes de vibrations supplémentaires lors de l'oxydation de celui-ci [19-21].

La spectroscopie mirage ou la détection par effet mirage (PBD) a été développée récemment par Boccard et al [22]. Elle a été appliquée à des polymères conducteurs tels que le polyméthylthiophène [23,24] et la polyaniline [25-28].

La trajectoire d'un faisceau laser sondant le voisinage du film est déviée par l'existence d'un gradient d'indice de réfraction de la solution, provoqué par un gradient de concentration en ions correspondant à des flux entrant, ou sortant, au cours du cyclage redox du polymère. Cette méthode permet essentiellement la détection de la charge qui participe à l'électroneutralité du film. Elle permet aussi de séparer le flux cationique et le flux anionique.

Pour suivre l'évolution du processus ionique dans la polyaniline et le polyéthylcarbazole nous avons utilisé la technique de microbalance à quartz qui, grâce à sa grande sensibilité permet de mesurer des faibles masses (de l'ordre du nanogramme). Cette technique nous permettra donc d'évaluer les variations de masse du polymère au moment de son dopage et de son dédopage.

L'utilisation d'un cristal de quartz pour mesurer des faibles changements de masse dans le vide et dans l'air est relativement ancienne tandis que les premières applications durant une électrolyse remontent à une dizaine d'années seulement. T. Nomura et al [29,30] ont utilisé un cristal de quartz pour déterminer la concentration de différents ions métalliques tel que l'argent. Nous développerons au chapitre V le principe et les possibilités de cette technique avec un rappel bibliographique sur l'application de la QCM aux polymères conducteurs.

Dans la majorité des cas, la fréquence d'oscillation est déterminée par un fréquencesmètre avec une cadence variant de 1 à 10 mesures par seconde, pour détecter une variation de quelques Hz. Aussi son emploi est limité à des conditions quasi- stationnaires généralement couplées avec la voltamétrie cyclique.

Plus récemment , au laboratoire, Gabrielli et al [31] ont mis au point l'utilisation de microbalance à quartz en régime sinusoïdal de faible perturbation du système. Cette technique, qui détermine la fonction de transfert de masse, permet d'acquérir à l'état actuel, la réponse du système jusqu'à environ 1KHz.

II.3.1. Dispositif expérimental

a) Mesure quasi-stationnaire

Un montage classique à trois électrodes est utilisé. L'électrode de travail est constituée d'une lame de quartz dont la fréquence d'oscillation est de 6MHz (Figure II.6). Son diamètre est de 16mm. Sur la partie centrale de chaque face a été déposée sous vide une couche d'or d'épaisseur 840 Å et de surface $S=0.196 \text{ cm}^2$. L'épaisseur de la lame du quartz est égale à 0.28 mm. Le quartz est ensuite fixé sur un porte électrode (Figure II.7) de façon à ce que l'une des faces se trouve directement en contact avec la solution. (Le porte électrode est fixé au convertisseur fréquence-tension).

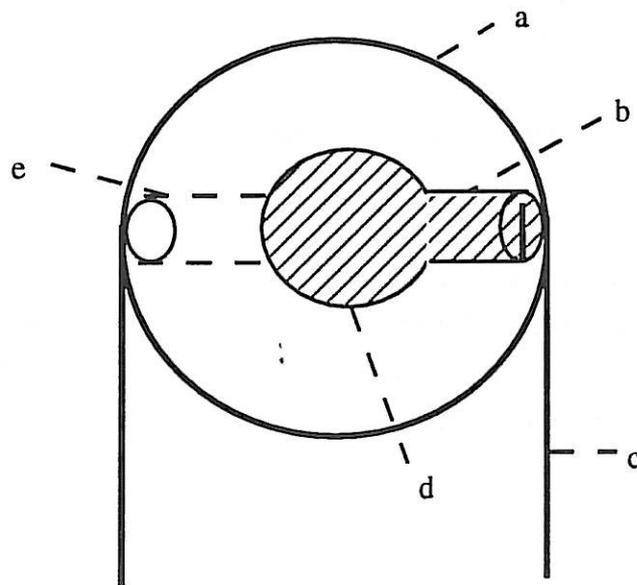


Figure II.6 : Le schéma d'une lame de quartz

a : lame de quartz.

b : dépôt d'or sur la face supérieure (la partie de l'électrode qui assure la passage du courant).

c : contact électrique s'effectuant au niveau du dépôt d'or (b)

d : partie centrale qui sert d'électrode de travail

d : dépôt d'or sur la face inférieure.

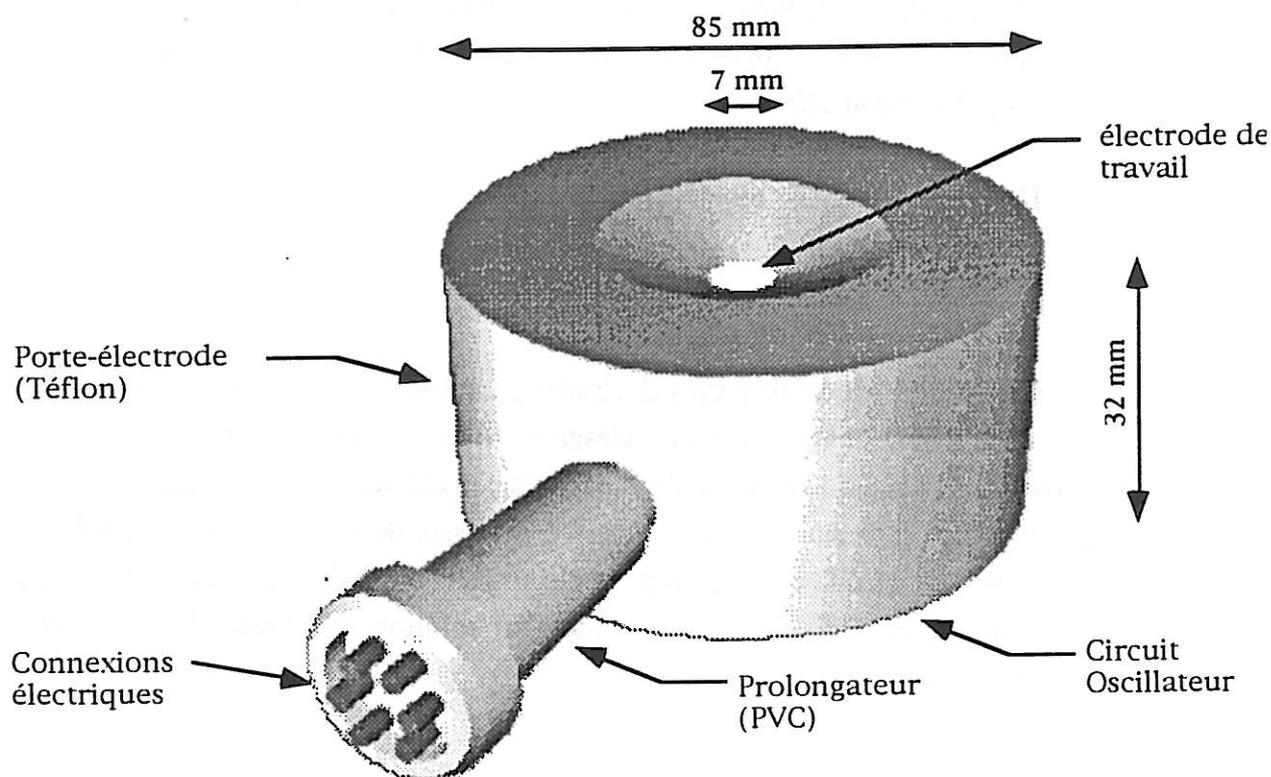


Figure II.7 : Porte-électrode de la microbalance à quartz

Le circuit de mesure décrit sur la figure II.8 permet de suivre, grâce à un fréquencemètre (Schlumberger 2771), les variations de fréquence entre le cristal de quartz (qui constitue l'électrode de travail) et un quartz de référence mis à l'air. L'enregistrement de la fréquence ($F_0 - F_1$) est possible grâce à un convertisseur fréquence-tension permettant une conversion linéaire de 100 KHz.

$$V_{\text{sortie}} = k_{v/F} (F_0 - F_1) \text{ avec } k_{v/F} = 10^{-4} \text{ V/Hz} .$$

Deux tables traçantes nous permettent de recueillir simultanément les voltammogrammes (courant -tension) et les voltamassogrammes (masse-courant) au cours du cyclage redox du polymère.

La masse étant reliée à la fréquence, d'après l'équation de Sauerbrey par $F = -k\Delta m$ avec $k = 2.6 \cdot 10^8 \text{ Hz} \cdot \text{g}^{-1}$ [31].

b) Dispositif expérimental de la mesure de la fonction de transfert de masse

L'une des particularités du circuit de mesure de la variation de fréquence que nous venons de voir réside dans l'emploi de l'oscillateur de référence. Aussi nous pouvons améliorer la résolution de mesure de deux ordres de grandeur c'est-à-dire détecter la variation de Δf sur quelques dizaines de KHz au lieu de 6MHz. D'autre part, l'emploi de cette méthode a pu être élargi du régime quasi-stationnaire au régime transitoire. En effet, l'état de l'interface est décrit par trois grandeurs caractéristiques, le potentiel E, le courant I et la masse m déposée.

Si nous imposons au système une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, du courant I ou du potentiel E, nous enregistrons une réponse sinusoïdale de masse sur le quartz que nous détectons en suivant la fréquence de résonance.

$$f_T = f_0 + \Delta f \sin \omega t.$$

f_0 représente la fréquence de résonance initiale du quartz en l'absence de variation continue de la masse en régime stationnaire. Nous pouvons enregistrer la réponse en masse sous forme $(\frac{\Delta m}{\Delta I})_E$ ou $(\frac{\Delta m}{\Delta E})_I$. Le signal générateur de la perturbation est envoyé par un Solartron 1254 qui est un analyseur de fonction de transfert à quatre canaux, qui permet de mesurer simultanément l'impédance ac $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ et la fonction de transfert $\frac{\Delta m}{\Delta E}$ ou $\frac{\Delta m}{\Delta I}$. Deux oscilloscopes sont mis dans le circuit de mesure pour permettre le contrôle des signaux de perturbations de Δm , ΔI et ΔE . Le dispositif complet de la mesure de la fonction de transfert est présenté sur la figure II.9.

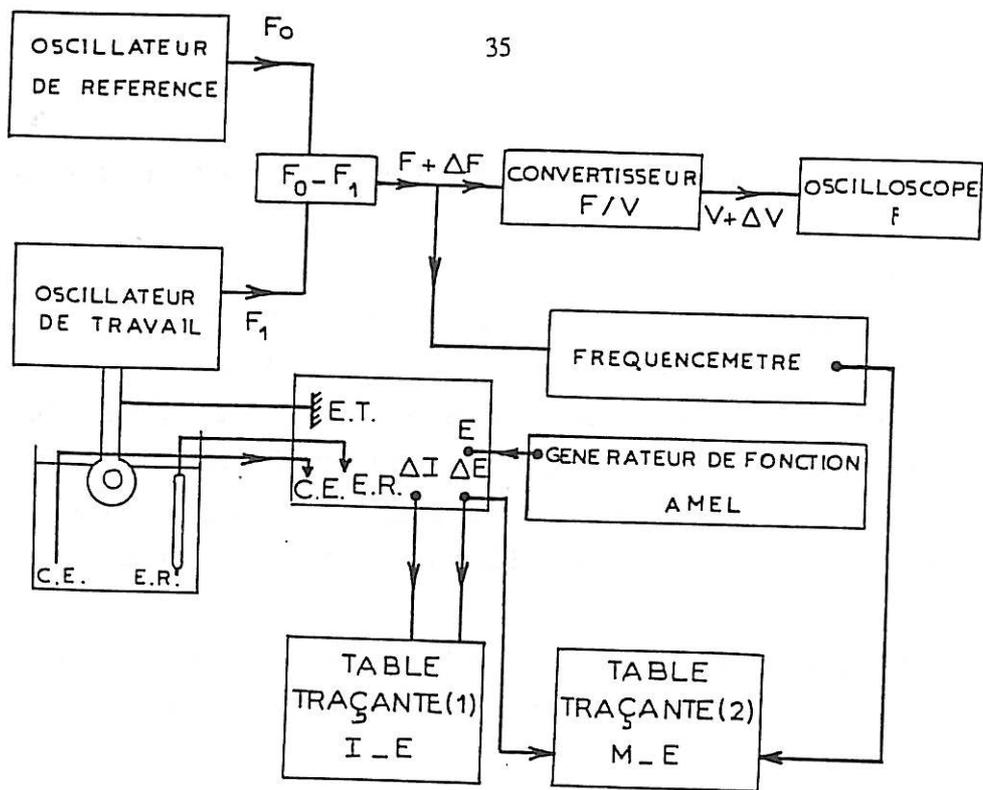


Figure II.8 : Dispositif expérimental pour la mesure des voltammogrammes (E-I) et voltamogrammes (M-E)

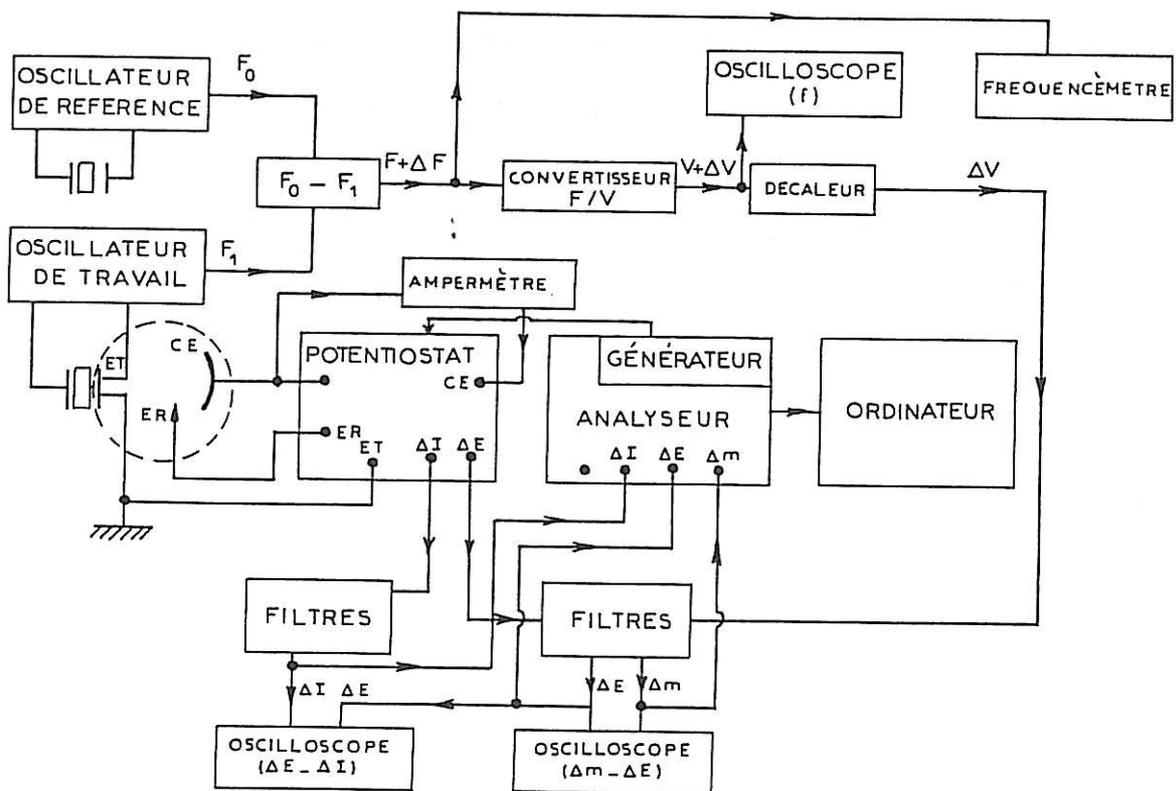


Figure II.9: Dispositif de mesure de la fonction de transfert masse / potentiel ou masse / courant simultanément avec l'impédance électrochimique dE/dI .

REFERENCES

- [1] V.G. LEVICH, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, N.J. (1962).
- [2] M. DAGUENET et J. ROBERT, *E.R Acad.Sc. Paris.*, 264 (1968) 161.
- [3] A.F. DIAZ, J. CASTILLO, J.A. LOGAN et W.Y. LEE, *J. Electroanal. Chem.*, 115 (1981) 129.
- [4] M. LEMAIRE, R. GARREAU, P. DELABOUGLISE et J. RONCALLI, *New J. Chem.*, 11 (1987) 703.
- [5] J. HEINZE et M. DIETRICH, *Mat. Science For.*, 42 (1989) 63.
- [6] A.J. BARD et L.B. FAULKNER, *Electrochimie : principe, méthodes et applications* Editions Masson (1983).
- [7] R.W. MURRAY et A.J. BARD (Ed.), *Electroanalytical chemistry 13*, Marcel Dekker, New York (1984).
- [8] S.W. FELDBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 146 (1984) 4671.
- [9] E. LEVART et D. SCHUMANN, *J. Electroanal. Chem.*, 53 (1974) 77.
- [10] B. TRIBOLLET et J. NEWMAN, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2016.
- [11] C. DESLOUIS et B. TRIBOLLET, *Flow modulation techniques in electrochemistry VCH series, Advance in Electrochem. Sci. and Eng. Eds Gerisher / Tobias, Vol. 2* (1991) 205.
- [12] C. DESLOUIS, B. TRIBOLLET, M. DUPRAT et F. MORAN, *J.E.C.S.*, 134 (1987) 2496.
- [13] A. CAPRANI, C. DESLOUIS, S. ROBIN et B. TRIBOLLET, *J. Electroanal. Chem.*, 238 (1987) 67.

- [14] C. DESLOUIS, M. KEDDAM, C. PALLOTTA et B. TRIBOLLET, *Materials Science Forum*, 8 (1986) 69.
- [15] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, C. PAGURA et B. TRIBOLLET, *J. of applied Electrochemistry*, 18 (1988) 384.
- [16] C. DESLOUIS, G. MENGOLI, M.M. MUSIANI et B. TRIBOLLET, *Proceeding of the symposium on Advance in corrosion protection by organic coatings*, Avril (1989) 307
- [17] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI et B. TRIBOLLET, *J. Electroanal. Chem.*, 264 (1989) 57.
- [18] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI et B. TRIBOLLET, *Synth. Met.*, 38 (1990) 195.
- [19] P.A. CRISTENSEN, A. HAMMET et A.R. HILLMAN, *J. Electroanal. Chem.*, 242 (1988) 47.
- [20] H. NEUGEBAUER, A. NECKEL, N.S. SARICIFTCI et H. KUZMANY, *Synth. Met.*, 29 (1985) 185.
- [21] N.S. SARICIFTCI, M. BARTONEK, H. KUZMANY, H. NEUGEBAUER et A. NECKEL, *Synth. Met.*, 29 (1989) 193.
- [22] A.C. BOCCARA, D. FOURNIER et J. BADOZ, *J. App. Chim. Phys.*, 86 (1989) 173.
- [23] Thèse Sylvie SERVAGENT. Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (1990).
- [24] E. VIEIL et T. MATENTIO, *Synth. Met.*, 43 (1991) 2837.
- [25] E. VIEIL, *Communication orale.*, Journées d'Electrochimie, Brest (1991).
- [26] C. BARBERO, M.C. MIRAS, O. HAAS et R. KÖTZ, *J. Electroanal. Chem.*, 310 (1991) 437.
- [27] C. BARBERO, M.C. MIRAS, O. HAAS et R. KÖTZ, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 669.

- [28] O. HAAS, J. RUDNICKI, F.R. MCLARON et J. CAIRNS, *J. Chem. Soc. Faraday trans.*, 87 (1991) 939.
- [29] T. NOMURA et A. MINEMURA, *Nippon Kagru.*, 1980 (1980) 1621.
- [30] T. NOMURA et T. NAGAMURNE, *Analy. Chem. Acta.*, 57 (1985) 1770.
- [31] S. BOURKANE, C. GABRIELLI et M. KEDDAM, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 1081.

CHAPITRE III

ETUDE THEORIQUE

III.1. Description d'une électrode modifiée par un polymère redox en contact avec un électrolyte

Le concept d'électrode modifiée a vu le jour il y a une vingtaine d'années quand Murray et ses collaborateurs en 1975 ont pu déposer des dérivées de Silanes sur différents matériaux. L'électrode acquiert alors de nouvelles propriétés spécifiques à l'espèce fixée sur sa surface, telles que les propriétés chimiques, électrochimiques et catalytiques. Ces systèmes furent les précurseurs d'électrodes modifiées par polymère. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'utilisation des électrodes modifiées par la polyaniline pour l'électrocatalyse.

Les polymères conducteurs sont caractérisés, en plus de leur domaine de conjugaison étendu, par trois modes de transport de charge (schéma 1). Le transport intrachaine sur les domaines de conjugaison (le processus A), le transport interchaines (le processus B) et le transport interparticules (le processus C). Les processus B et C sont équivalents à des transferts électroniques entre macromolécules voisines et sont donc assimilés à des hopping d'électrons; ils sont donc les étapes limitantes de la conductivité à l'intérieur d'un polymère conducteur. C'est pour cette raison que nous avons choisi un modèle de polymère redox pour décrire le comportement de la polyaniline en milieu acide ($\text{pH} = 0$) et moins acide ($\text{pH} = 3$).

Plusieurs modèles cinétiques décrivant la réaction d'échange entre un polymère conducteur ou redox noté P/Q (Q étant la forme oxydée du polymère et P sa forme réduite) et un couple redox en solution à l'état stationnaire ou quasi-stationnaire ont été développés [1-8].

La plupart des études d'impédance ont été consacrées au cas de l'électrode blocante c'est à dire sans substrat redox en solution. Nous rappellerons rapidement le calcul développé par Gabrielli et *al* [9] dans le cas d'un polymère redox car il s'appuie sur le concept de la cinétique et a servi de base au calcul dans le cas d'une réaction d'échange effectué ultérieurement par Deslouis et *al* [10].

Le schéma d'une électrode modifiée par un film d'épaisseur ϕ en contact avec une solution contenant un substrat redox est donné sur la figure III.1.

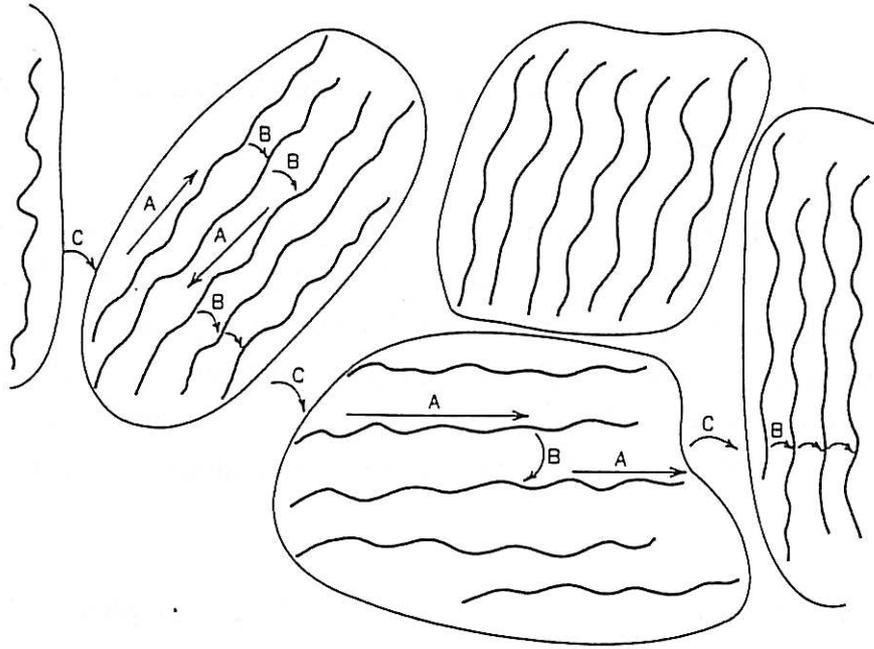


Schéma 1 : modes de transport de charge dans un polymère conducteur.

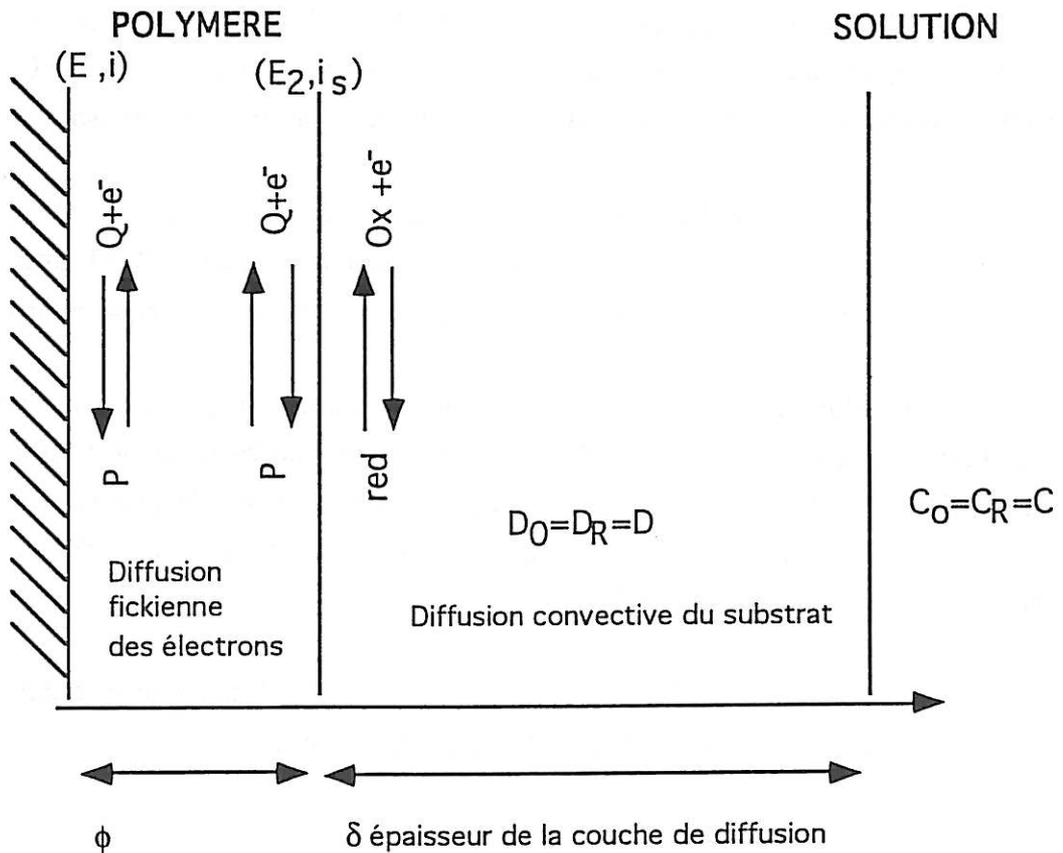


Figure III.1 : Schéma d'une électrode modifiée par un polymère d'épaisseur en contact avec une solution contenant un substrat redox. (référence [10])

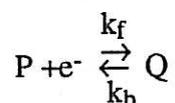
III.1.1. En l'absence de substrat redox

Le transport de charge des espèces électroactives fixes s'effectue de façon fictive par diffusion des électrons à l'intérieur du film et obéit donc à la loi de Fick [1,2].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

où C est la concentration des sites redox à une distance x de l'électrode et à un instant t.

Les espèces P et Q peuvent échanger des électrons à l'interface métal / polymère suivant le mécanisme d'oxydo-réduction.



$$\text{ou } k_f = k_f^0 \exp \frac{\alpha n F}{RT} E \text{ et } k_b = k_b^0 \exp \frac{-(1-\alpha) n F E}{RT}$$

Ce transfert de charge se traduit par un courant faradique i_F . L'équilibre des charges impose la condition aux limites à l'interface métal / polymère ($x=0$) ;

$$i_F = F D_E \left. \frac{\partial C_P}{\partial x} \right|_0 = - F D_E \left. \frac{\partial C_Q}{\partial x} \right|_0$$

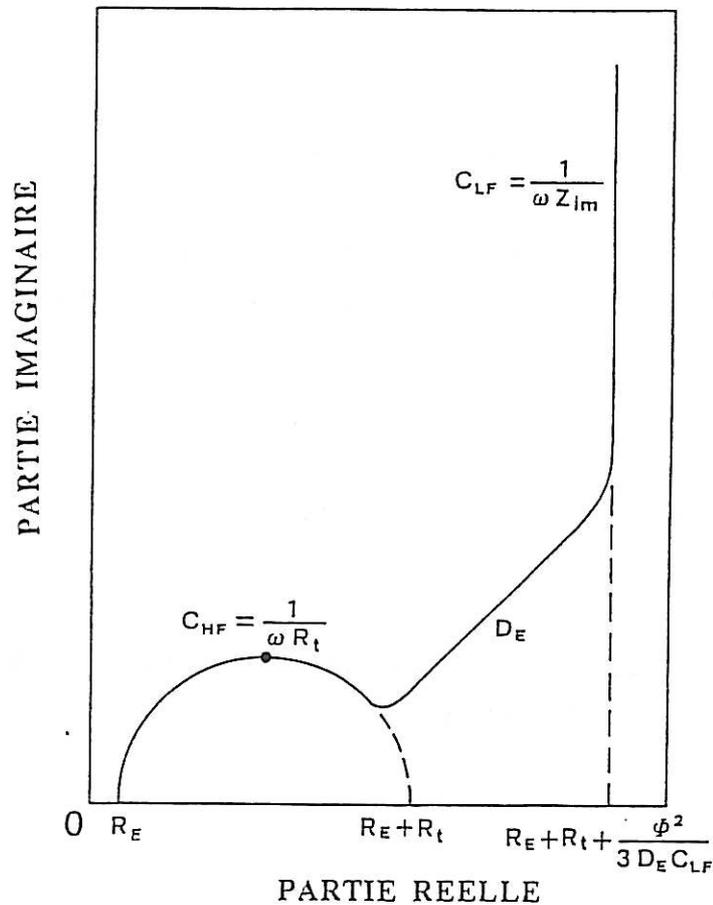
et l'impossibilité pour P et Q de quitter le film impose la condition aux limites à l'interface polymère / solution ($x = \phi$).

$$\left. \frac{\partial C_P}{\partial x} \right|_{\phi} = \left. \frac{\partial C_Q}{\partial x} \right|_{\phi} = 0$$

L'expression de l'impédance ac est égale à :

$$Z_F(\omega) = R_t \left[1 + \frac{k_f + k_b}{(j\omega D)^{1/2}} \coth \Phi (j\omega / D_E)^{1/2} \right]$$

et permet de remonter à 3 grandeurs caractéristiques du système qui sont présentés sur la figure ci - dessus :



a - La résistance de transfert de charge du couple redox P/Q qui représente la limite haute fréquence de l'impédance faradique :

$$\omega \rightarrow \infty \quad \coth \Phi (j\omega/D_E)^{1/2} \rightarrow 1$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_F \sim R_t$$

R_t est en parallèle avec la capacité de double couche, ce qui se traduit par un demi-cercle.

b - La constante de temps associée au transport de charge transitoire du système à travers la couche correspondant aux fréquences intermédiaires à un domaine de Warburg.

c - La capacité redox du polymère mesurée à basse fréquence qui se traduit par une droite quasi verticale.

$$C_{LF} = \frac{\phi}{R_t(k_f + k_b)}$$

Le modèle théorique décrit bien les résultats expérimentaux obtenus avec des électrodes de carbone revêtues d'un film de [Ru (bpy)₂ poly (4' - vinylpyridine) Cl].

Un problème similaire a été traité par Rubeinstein et *al* [11], sur des membranes de Nafion contenant les espèces redox $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ et par Armstrong et *al* [12 - 15] sur des films de poly [4 - vinylpyridine] contenant des espèces redox $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ ou $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ supposées diffuser à l'intérieur du film. Le transfert de charge à l'intérieur de ces films est alors un transport ionique.

Quelques mesures d'impédance ac ont été faites récemment sur des polymères conducteurs tels que le polypyrrole [16-18], le polyéthylcarbazole [19,20], les polythiophènes et dérivées [21-23] et la polyaniline [24-27] sans substrat redox en solution. Les réponses sont fréquemment similaires à celles d'un polymère redox, bien que le comportement capacif soit observé à des fréquences plus élevées. La résistance de transfert de charge et le domaine de Warburg peuvent disparaître dans le cas d'un polymère très conducteur.

Les résultats expérimentaux sont souvent analysés en terme de circuit équivalent. Cependant l'explication physique de tout les éléments du circuit reste ambiguë. La comparaison entre diagrammes expérimentaux de l'impédance et les diagrammes calculés à partir des circuits équivalents permet de séparer les composantes du processus électrochimique global [29].

Tanguy et *al.* [24,28] ont adopté un schéma de Randles modifié (Figure III.2) où en parallèle avec l'impédance de diffusion Z_F , se trouve l'impédance Z_C qui représente la réponse capacitive du système.

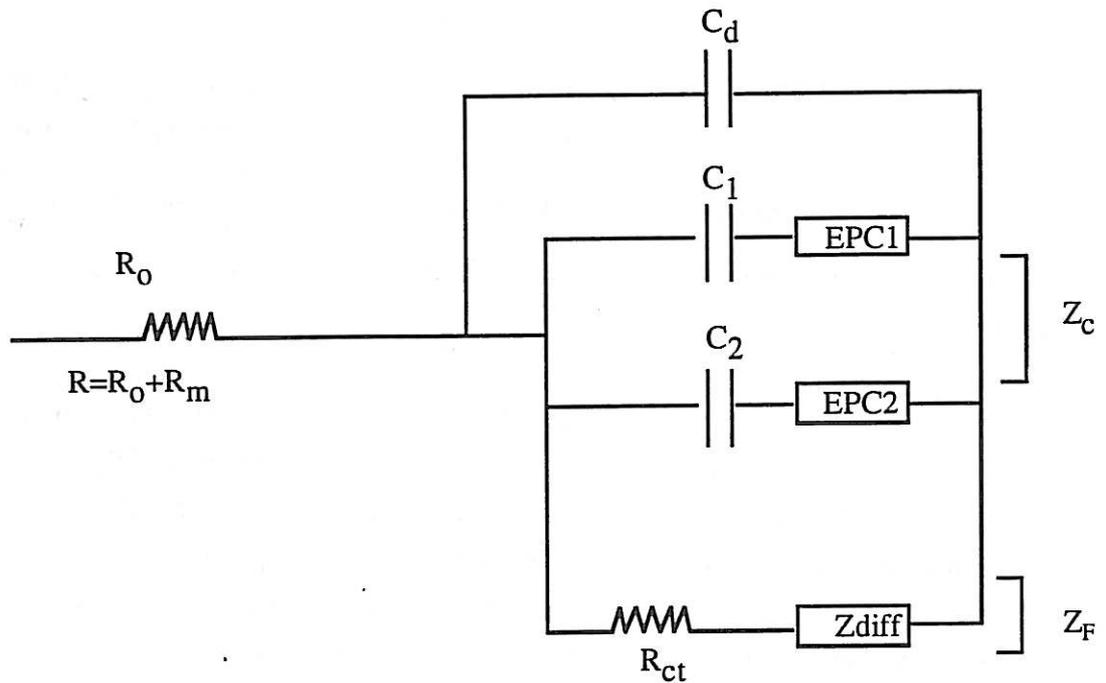


Figure III.2 : Circuit électrique équivalent : (référence [28])

R_m : résistance électrique du polymère qui vient s'ajouter à la résistance d'électrolyte R_0 .

C_1 et C_2 : capacité de double couche en série avec une impédance à phase constante.

$Z_{EPC} = A(j\omega)^{-a}$ où A et a sont des constantes.

R_{ct} : résistance à l'interface polymère / solution.

La réponse capacitive est liée essentiellement, d'après Tanguy et al [17], à la formation d'une double couche ionique à la surface du polymère, distinguant deux types de sites ioniques. En effet, lorsque le polymère est oxydé, des contre-ions (venant de l'électrolyte support) viennent neutraliser la charge positive et créent ainsi des sites ioniques fortement liés aux sites redox. Alors que d'autres contre-ions restent à la surface de la chaîne du polymère et forment la double couche responsable de l'effet capacitif.

W.J. Albery et A.R. Mount [30] ont adopté un modèle "de ligne de transmission" pour la conduction de charge dans les polymères conducteurs. Ils montrent que le mouvement

des électrons est décrit par l'équation de Nernst à l'intérieur du polymère (polyvinylferrocène) et le mouvement des ions dans les pores est décrit par l'équation de Donnan.

III.1.2. En présence du substrat redox

Cassidy et Vos [31,32] ont utilisé une technique de perturbation hydrodynamique : la méthode HMRDE (hydrodynamically modulated rotating disk electrode), qui consiste à détecter la réponse en phase du courant à une modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation du disque sur le $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{PVP})_2]\text{Cl}$ en présence d'un substrat redox en solution $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Ils suggèrent que la réaction de médiation est extrêmement rapide et s'effectue dans un domaine tridimensionnel due à la structure poreuse du polymère. Leur analyse attribue l'intégralité de la réponse HMRDE aux flux modulés de diffusion convection du substrat en solution.

Un modèle quantitatif prévoyant les réponses d'impédance ac et EHD en présence d'une réaction d'échange a été récemment établi dans notre laboratoire par Deslouis et *al* [10] à des $\text{pH} \leq 1$.

D'après C.P. Andrieux et *al* [3], la vitesse globale de la réaction est déterminé par quatre processus élémentaires.

- 1 - La diffusion convective du substrat en solution,
- 2 - La diffusion moléculaire du substrat dans la couche,
- 3 - Le transfert de charge entre le polymère et le substrat,
- 4 - Le transport de charge dans le polymère.

Le cas relativement simple est celui où la vitesse des processus (3) et (4) est supérieure à celle du processus (2). La réaction de médiation se passe à l'interface polymère / électrolyte.

De même, si le processus (1) est plus lent que les processus (3) et (4), nous observons des courants de paliers correspondant à l'équation de Levich. C'est le cas notamment de la polyaniline ou le transfert de charge est rapide à l'intérieur du film.

Nous allons rappeler ici les hypothèses du modèle théorique [10] utile pour la suite du travail.

HYPOTHESES

Les hypothèses de la référence [9] restent valables pour rendre compte du comportement transitoire d'une électrode modifiée par un polymère redox en présence d'une réaction de médiation, c'est-à-dire une cinétique de Butler-Volmer à chaque interface (métal / polymère et polymère / solution) pour le couple redox du polymère (P/Q) et le couple redox en solution.

$x = 0$: interface polymère / métal.

$$i = C_{P(0)} F k_1 \exp \frac{\alpha_1 F}{RT} (E' - E_0) - C_{Q(0)} F k_1 \exp \left[- (1 - \alpha_1) \frac{F}{RT} (E' - E_0) \right] \quad (1)$$

où E' est le potentiel du métal et E_0 le potentiel formel du couple redox P/Q.

En introduisant le potentiel E_{eq} du couple redox en solution, dans l'équation (1), nous avons:

$$i = C_{P(0)} F k_{f1}^0 \exp \frac{\alpha_1 F}{RT} (E' - E_{eq}) - C_{Q(0)} F k_{b1}^0 \exp \left[- (1 - \alpha_1) \frac{F}{RT} (E' - E_{eq}) \right] \quad (2)$$

$$\text{avec } \begin{cases} k_{f1}^0 = k_1 \exp \frac{\alpha_1 F}{RT} (E_{eq} - E_0) \\ k_{b1}^0 = k_1 \exp \left[- (1 - \alpha_1) \frac{F}{RT} (E_{eq} - E_0) \right] \end{cases} \quad (3)$$

$x = \phi$: interface polymère / solution.

Le substrat redox en solution est transporté par diffusion-convection vers l'interface polymère-solution ($x = \phi$)

Nous pouvons écrire pour le couple P/Q l'équation suivante :

$$-i_s = C_{P(\phi)} F k_{f2}^0 \exp \left(\frac{\alpha_2 F E_2}{RT} \right) - C_{Q(\phi)} F k_{b2}^0 \exp \left[- (1 - \alpha_2) \frac{F E_2}{RT} \right] \quad (4)$$

où E_2 est le potentiel à l'interface polymère / solution.

Les courants aux deux interfaces sont égaux en régime stationnaire mais non en régime transitoire.

A l'intérieur du film, la diffusion des charges est régie par la loi de Fick :

$$\frac{\partial C_Q}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 C_Q}{\partial x^2} \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2} \quad (6)$$

$$\text{avec } C_P(x) + C_Q(x) = C^* \quad (7)$$

où C^* est la concentration totale des centres redox.

$$\text{A l'état stationnaire } \frac{\partial C_Q}{\partial t} = \frac{\partial C_P}{\partial t} = 0.$$

Les profils de concentrations C_P et C_Q sont linéaires.

En régime transitoire :

$$\bar{C}_Q(x) = \bar{C}_P(x) \text{ quelque soit } x \quad (8)$$

et l'expression du courant à l'interface métal / polymère devient :

$$\bar{i} = A_1 F \bar{C}_P(0) + R_{t_1}^{-1} F (\bar{E} - R_E \bar{i}) \quad (9)$$

où R_{t_1} représente la résistance de transfert de charge du couple P/Q à l'interface métal / polymère :

$$R_{t_1}^{-1} = \frac{di}{dE} = \frac{F}{RT} \left[\alpha_1 k_{f_1}^0 \bar{C}_P(0) \exp\left(\frac{\alpha_1 F \bar{E}}{RT}\right) + (1-\alpha_1) k_{b_1}^0 \bar{C}_Q(0) \exp\left(-\frac{(1-\alpha_1) F \bar{E}}{RT}\right) \right] \quad (10)$$

$$\text{et } A_1 = k_{f_1}^0 \exp\left(\frac{\alpha_1 F E}{RT}\right) + k_{b_1}^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha_1) F E}{RT}\right) \quad (11)$$

à l'interface polymère-solution du côté polymère, l'équation (4) devient :

$$\bar{i}_s = A_2 \bar{C}_P(\phi) + R_{t_2}^{-1} \bar{E}_2 \quad (12)$$

où R_{t_2} est la résistance de transfert de charge du couple redox en solution. R_{t_2} a la même expression que R_{t_1} en remplaçant "0" par " ϕ " et les indices "1" par "2".

Ce courant génère un flux de diffusion dans le polymère

$$\bar{i}_s = FD_E \left. \frac{\partial \bar{C}_P}{\partial x} \right|_{\phi} \quad (13)$$

Du côté solution :

$$\bar{i}_s = \frac{\bar{E}_2}{(R_{t_s} + Z_d)} + Z_c \bar{\Omega} \quad (14)$$

où $(R_{t_s} + Z_d)$ représente l'impédance faradique Z_s due au substrat et Z_c est l'impédance EHD du substrat sous contrôle potentiostatique, c'est-à-dire $\bar{E}_2 = 0$.

Z_d : l'impédance de diffusion du substrat définie au chapitre II est proportionnelle à une fonction complexe normalisée dépendant d'une fréquence adimensionnelle $p = \omega/\bar{\Omega}$ où ω est la fréquence exprimée en Hz et $\bar{\Omega}$ la vitesse de rotation de l'électrode.

$$Z_d = R_d \left(-1 / \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \theta'(0) \right)$$

Z_d a été tabulée par Tribollet et Newman [33].

On obtient finalement les expressions des impédances ac et EHD :

$$Z_{ac} = \frac{\bar{E}}{\bar{i}} = R_e + R_t + \frac{R_t + Z_s + \frac{1}{C_{LF}} \left(\frac{\phi^2}{D_e} \right) \frac{\tanh s_1^{1/2}}{s_1^{1/2}}}{1 + (R_t + Z_s) C_{LF} \frac{D_e}{\phi^2} \frac{s_1^{1/2}}{\tanh s_1^{1/2}}} \quad (15)$$

et

$$\text{où } s_1 = \frac{j\omega\phi^2}{D_E}$$

Les équations (15) et (16) sont les expressions simplifiées des impédances présentées dans la référence [10] et renferment trois constantes de temps :

1 - La constante de temps relative à la diffusion d'électrons à l'intérieur du film ϕ^2/D_E .

2 - La constante de temps correspondant à la charge et décharge de la capacité redox du polymère C_{LF} , qui reste la même que celle obtenue sans substrat redox.

3 - La constante de temps due à la convection-diffusion du substrat dans la solution contenue dans Z_C et Z_S , définie par $sc^{1/3}/\bar{\Omega}$.

Un calcul récent effectué en supposant que la réaction de médiation est une réaction chimique en volume conduit à la même expression de l'impédance ac [34].

En absence du substrat redox en solution, c'est-à-dire quand $Z_S \rightarrow \infty$, l'équation (21) devient :

$$\frac{\bar{E}}{i} = R_e + R_t + \frac{1}{C_{LF}} \frac{\phi^2}{D_E} \frac{1}{S_1^{1/2} \text{th} S_1^{1/2}} \quad (17)$$

équation identique à celle trouvée dans la référence [9] et citée plus haut.

- Impédance ac

Dans le cas d'un polymère conducteur, le terme $\frac{1}{C_{LF}} \left(\frac{\phi^2}{D_E}\right)$ est petit devant (R_t+Z_S) , à basse fréquence $s_1 \rightarrow 0$, l'équation (21) devient :

$$\frac{\bar{E}}{i} = (R_t+Z_S) / \{1 + j\omega C_{LF} (R_t+Z_S)\} \quad (18)$$

Donc à basse fréquence, la capacité redox du polymère est en parallèle avec l'impédance interfaciale $R_t + Z_s$.

En haute fréquence, $\omega \rightarrow \infty$, l'équation (15) est équivalente à :

$$\frac{\bar{E}}{i} = (R_e + R_t) \quad (19)$$

Le diagramme obtenu en haute fréquence est confondu avec celui obtenu en absence du substrat redox en solution.

- Impédance EHD

L'expression de l'impédance EHD donné dans l'équation (16) est la forme simple de l'impédance lorsqu'on est sur le plateau de diffusion. En effet, d'une part Z_s est infini, d'autre part Z_c est proportionnelle à la fonction tabulée dans la référence [33].

Z_c est la réponse de l'impédance EHD obtenue sur une surface uniformément réactive (en absence du polymère).

Dans le cas où $\frac{\phi^2}{D_E}$ est faible, $s \rightarrow 0$, la formule (16) se simplifie en :

$$\frac{\bar{i}}{\bar{\Omega}} = \frac{Z_c}{((R_e + R_t) C_{LF} j\omega + 1)} \quad (20)$$

C'est le cas notamment de la polyaniline qui se trouve être un bon polymère conducteur ($\sigma = 1 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) en milieu acide [35].

Le comportement de la PANI en contact avec une solution acide contenant le couple redox $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$ a été étudié par Deslouis et al [36]. Les impédances EHD sont mesurées sur les paliers d'oxydation et de réduction de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$. Les résultats obtenus sur le plateau cathodique sont représentés sur la figure III.3. Les diagrammes expérimentaux sont ajustés avec l'équation (26) en utilisant le produit $(R_e + R_t) C_{LF}$ comme seul paramètre ajustable. Les courbes obtenues sont représentées sur la même figure par des tirets. Le terme $C_{LF} (R_e + R_t)$ dans le dénominateur de l'expression de l'impédance EHD explique le déplacement des diagrammes expérimentaux vers les faibles valeurs de p quand $\bar{\Omega}$ augmente.

Les diagrammes d'impédance ac expérimentaux et ajustés sur une couche de polyaniline sont représentés sur la figure III.4.

En outre, le modèle permet de remonter à des informations cinétiques sur la réaction d'échange avec un système redox lent ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$). En effet, la réduction de Fe^{3+} a été étudié sur des électrodes modifiées par PANI [37]. La valeur de la résistance de transfert de charge a été calculée par impédance ac. Cette valeur combinée aux mesures stationnaires permet de remonter aux valeurs de b_c : coefficient de Tafel et k_0 constante de vitesse de la réaction.

Enfin, l'applicabilité du modèle a été vérifiée dans le cas d'un polymère moins conducteur : le polyéthylcarbazole en contact avec une solution de quinone / hydroquinone (HQ/Q) [38]. La conductivité de ce composé et sa capacité redox correspondent à un coefficient de diffusion $D_E = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [39,40] et donc, pour un film d'épaisseur 500nm, la constante de temps de diffusion est égale à 0.025s, et peut être détectée en impédance ac et EHD. La réponse ac de ce système renferment donc les trois constantes de temps citées plus haut puisque le terme ϕ^2/D_E n'est plus négligeable. Les paramètres ajustés dans ce cas sont : l'amplitude à fréquence nulle; la constante de temps relative à la diffusion des électrons dans le film et la constante de temps capacitive $(R_E+R_I)C_{LF}$. Un excellent accord entre les diagrammes expérimentaux et théoriques confirment la validité du modèle proposé.

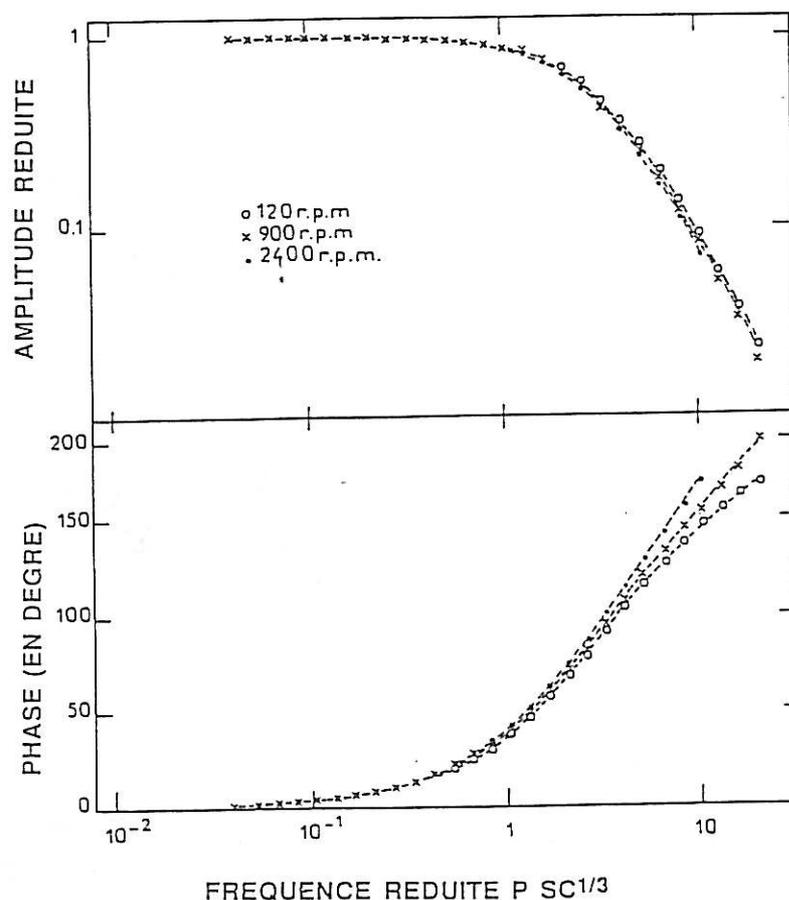


Figure III.3 - Impédance EHD sur un film de polyaniline d'épaisseur 130 nm. dans une solution 0,25M HCl ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) 10^{-3} M (o) 120rpm ; (x) 900 rpm ; (*) 2400 rpm. (---) courbes ajustées.

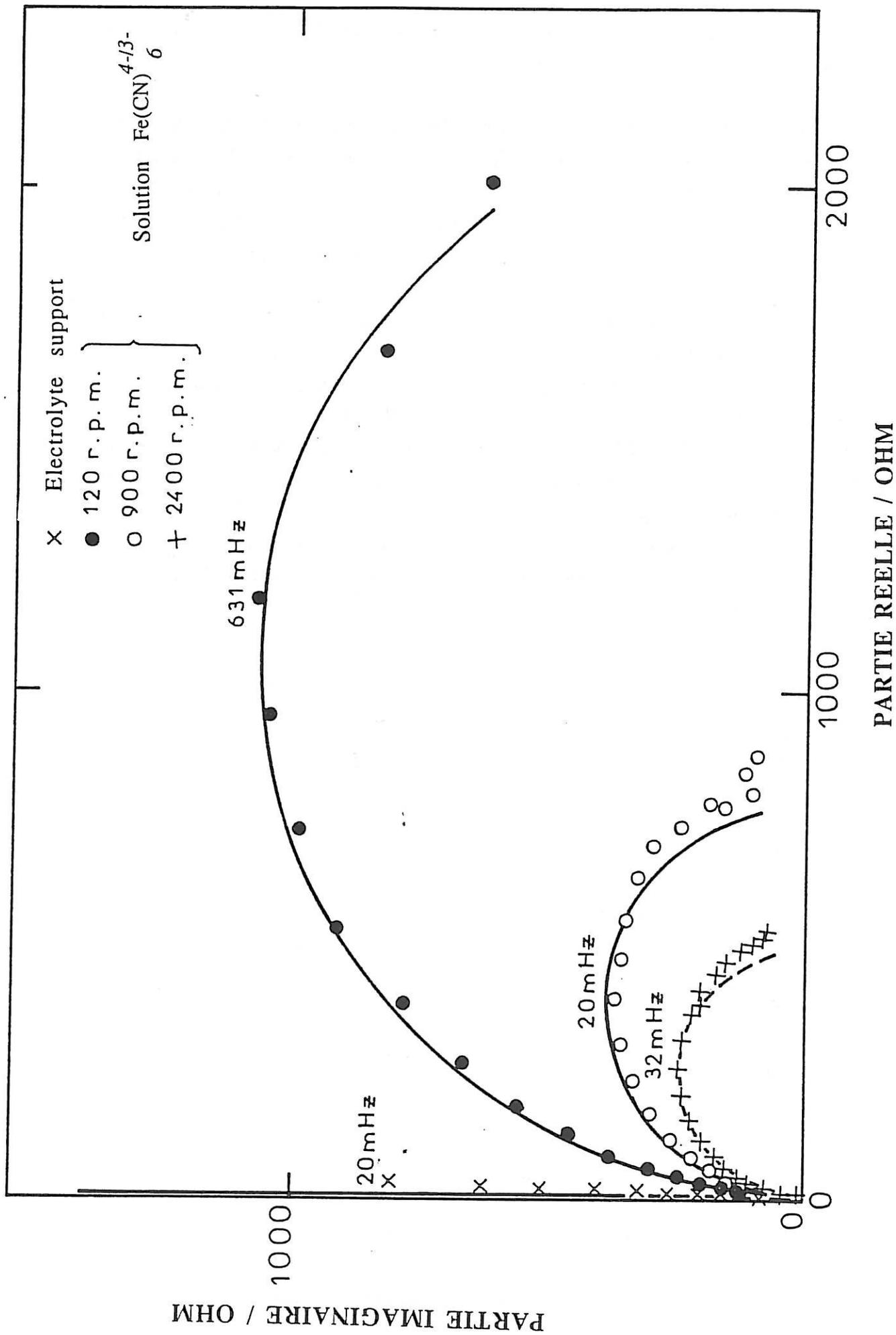


Figure III.4.: diagramme d'impédance ac sur une couche de polyaniline à différentes vitesses de rotation

REFERENCES

- [1] E. LAVIRON, *J. Electroanal. Chem.*, 112 (1980) 1.
- [2] C.P. ANDRIEUX et J.M. SAVEANT, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 377.
- [3] C.P. ANDRIEUX, J.M. DUMAS-BOUCHIAT et J.M. SAVEANT, *J. Electroanal. Chem.*, 131 (1982) 1.
- [4] C.P. ANDRIEUX et J.M. SAVEANT, *J. Electroanal. Chem.*, 134 (1982) 163.
- [5] C.P. ANDRIEUX et J.M. SAVEANT, *J. Electroanal. Chem.*, 142 (1983) 1.
- [6] C.P. ANDRIEUX et J.M. SAVEANT, *J. Electroanal. Chem.*, 171 (1984) 65.
- [7] C.P. ANDRIEUX et J.M. SAVEANT, *J. Electroanal. Chem.*, 169 (1984) 9.
- [8] W.J. ALBERY et A.R. HILMANN, *J. Electroanal. Chem.*, 170 (1984) 27.
- [9] a- C. GABRIELLI, O. HAAS et H. TAKENOUTI, *J. Appl. Electrochem.*, 17(1987)22.
b- C. GABRIELLI, H. TAKENOUTI, O. HAAS et A. TSUKADA, *J. Electroanal. Chem.*, 302 (1991) 59.
- [10] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI et B. TRIBOLLET, *J. Electroanal. Chem.*, 264 (1989) 37.
- [11] I. RUBINSTEIN, J. RISPHON et S. GOTTFELD, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 730.
- [12] R.D. ARMSTRONG, *J. Electroanal. Chem.*, 198 (1986) 177.
- [13] K. DOBLHOFER et R.D. ARMSTRONG, *Electrochim. Acta.*, 33 (1988) 453
- [14] R.D. ARMSTRONG, B. LINDHOLM et M. SHARP, *J. Electroanal. Chem.*, 202 (1986) 69.

- [15] B. LINDHOLM, M. SHARP et R.D. ARMSTRONG, *J. Electroanal. Chem.*, 235 (1987) 169.
- [16] M. VAN DER SLUIYS, A.E. UNDERHILL et B.N.ZABA, *Synth. Met.*, 18 (1987) 105.
- [17] J. TANGUY, M. MERMILLIOD et M. HOCLET, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 795.
- [18] J.F. OUDARD, M. LAPKOWSKI, E. VIEIL et E. M. GENIES, *J. Electroanal. Chem.*,
- [19] S. CATTARIN, G. MENGOLI, M.M. MUSIANI et B. SCHRECK, *J. Electroanal. Chem.*, 246 (1988) 87.
- [20] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI et B. TRIBOLLET, *Synth. Met.*, 38 (1990) 195
- [21] Thèse Jean-Louis BAUDOIN. Université Paris VI (1989).
- [22] Thèse svein SUNDE, Université de TRONDHEIM (1991), Norvège.
- [23] T.F. OTERO et E. LARRETA, *J. Electroanal. Chem.*, 244 (1988) 311.
- [24] N. MERMILLIOD, J. TANGUY, M. HOCLET et A.A. SYED, *Synth. Met.*, 18 (1987) 359.
- [25] S.H. GLARUM et S.H. MARSHALL, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 142.
- [26] I. RUBINSTEIN, E. SABATINI et J. RISPHON, *J. Electrochem. Chem. Soc.*, 134 (1987) 3078.
- [27] P. FIORDIPONTI et G. PISTOIA, *Electrochimica Acta.*, 34 (1989) 215.
- [28] J. TANGUY, *Synth. Met.*, 41 (1991) 2991.
- [29] S.W. FELDBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4671.
- [30] W. J. ALBERY et A.R. MOUNT, *J. Electroanal. Chem.*, 305 (1991) 3.

- [31] J.F. CASSIDY et J.G. VOS, *J. Electroanal. Chem.*, 218 (1987) 341.
- [32] J.F. CASSIDY et J.G. VOS, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 863.
- [33] B. TRIBOLLET et J. NEWMAN, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2016.
- [34] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI et B. TRIBOLLET, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (sous presse)
- [35] J. C. CHIANG et A.G. MACDIARMID, *Synth. Met.*, 13 (1986) 193.
- [36] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI et B. TRIBOLLET, *J. Electroanal. Chem.*, 264 (1989) 57.
- [37] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, C. PAGURA et B. TRIBOLLET, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2606.
- [38] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI et B. TRIBOLLET, *Synth. Met.*, 38 (1990) 195.
- [39] S. CATTARIN, G. MENGOLI, M.M. MUSIANI, B. SCHREEK et S. ZEECHIN, *J. Electroanal. Chem.*, 246 (1988) 87.
- [40] S. CATTARIN, G. MENGOLI, M.M. MUSIANI, B. SCHREEK et S. ZEECHIN, *J. Chim. Phys.*, 86 (1989) 163.

CHAPITRE IV

**ETUDE D'UNE ELECTRODE
MODIFIEE PAR UNE COUCHE DE
POLYANILINE PAR IMPEDANCE AC
ET EHD A PH VOISIN DE 3**

IV.1. Introduction

La polyaniline (PANI), dans son état oxydé, présente une bonne conduction à pH acide. Macdiarmid et al [1] ont montré la forte dépendance de la conductivité de la PANI en fonction du pH. Plusieurs méthodes ont été utilisées dans le but de comprendre les réactions acido-basiques lors du dopage/dédopage de la PANI [2-7]. Nous nous sommes intéressés au cas le plus particulier où la PANI est utilisée comme électrode modifiée pour favoriser la médiation des réactions redox.

Dans une précédente étude [8], il a été mis en évidence par impédances ac et EHD un phénomène de relaxation pour des $\text{pH} \geq 2,5$. Nous présentons dans ce chapitre une étude détaillée de ce phénomène en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux, tels que la concentration du substrat redox, la vitesse de rotation de l'électrode, le pH et le potentiel.

Les résultats obtenus sont ensuite comparés avec un modèle cinétique qui tient compte de l'équilibre de protonation de l'émeraldine dont le pK est estimé à environ 3 d'après les données de la littérature [4]. Ce modèle constitue l'extension du modèle développé au chapitre précédent.

IV.2. Résultats stationnaires

Les voltamogrammes de la PANI obtenus à pH moyennement acide ($\text{pH}=3$) montrent un élargissement des pics cathodiques et anodiques (figure IV.1). Le pic de réduction est assez mal défini alors que le pic d'oxydation semble être déplacé vers les potentiels moins anodiques.

Les courbes stationnaires courant - tension du système ferri-ferrocyanure dans une solution tampon citrate à $\text{pH}=3$ ou dans une solution non tamponnée restent identiques à celles obtenues sur le platine. Le courant limite i reste proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation Ω et suit bien la loi de Levich (figure IV.2).

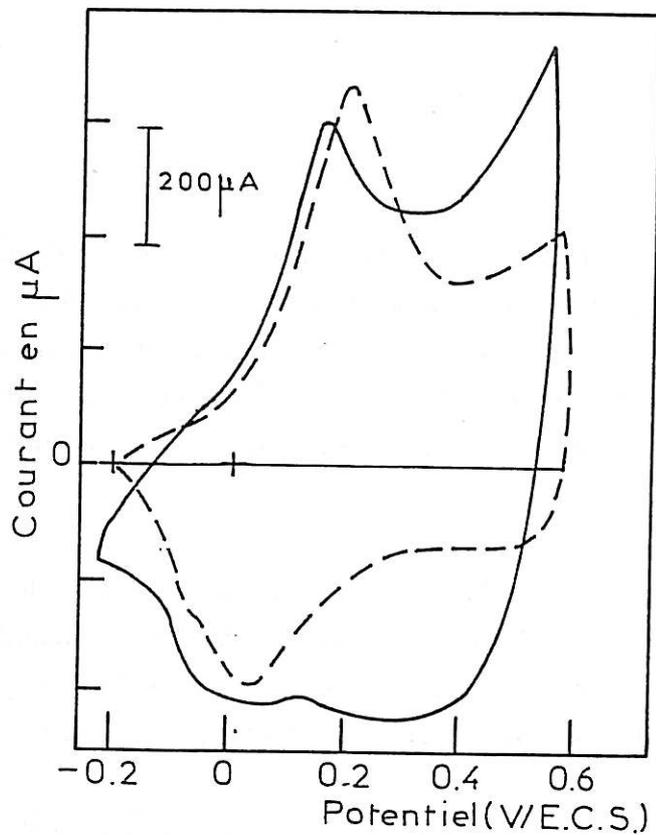


Figure IV.1 : Voltammogramme d'un film de PANI à pH ≈ 3 (—) enregistré entre -0.2 et 0.6 V/E.C.S. comparé à un voltammogramme obtenu à pH acide (-----)

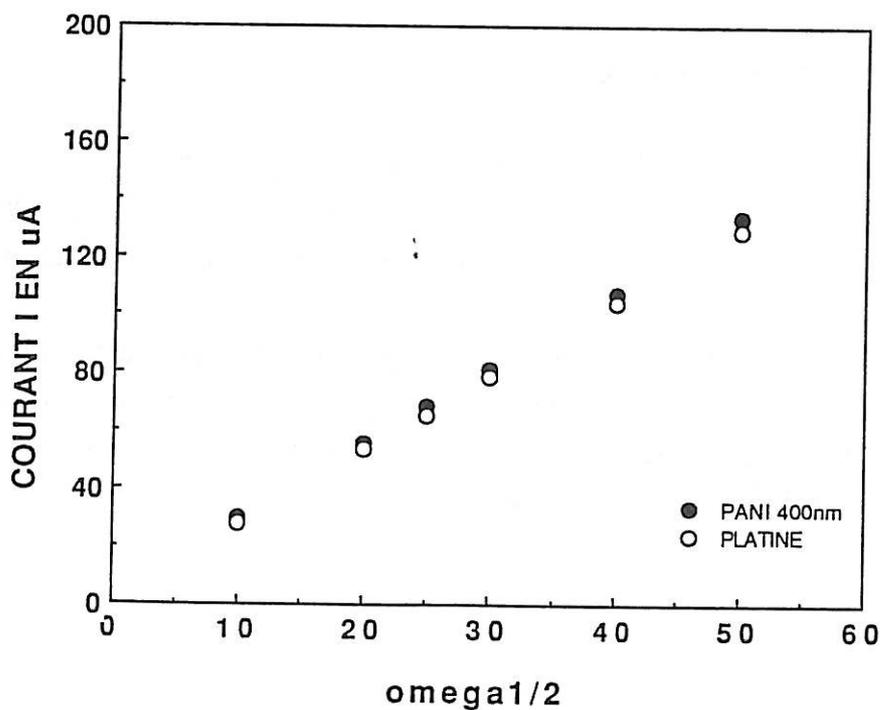


Figure IV.2 : Courbe $i - \Omega^{1/2}$ obtenue sur platine (pH = 3) dans une solution $Fe(CN)_6^{3-}$ / $Fe(CN)_6^{4-}$ 10^{-3} M et sur un film d'épaisseur 400 nm.

IV.3. Résultats d'impédance EHD

Les diagrammes d'impédance EHD potentiostatique obtenus dans la référence [9] montrent pour des $\text{pH} \geq 2.5$ un phénomène de relaxation autour de 0.1-0.2Hz sur le palier d'oxydation du $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Cette relaxation est caractérisé par une chute en amplitude et un pic en phase.

Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur ce phénomène.

a) Influence du pH

A pH acide, la courbe représentant l'impédance EHD montre une phase qui augmente avec la fréquence. A partir de pH 2.5, on observe un pic en phase et un décrochement en amplitude. Ce phénomène est encore plus visible à pH = 2.9. Nous remarquons par ailleurs, qu'il y a un déplacement de la fréquence caractéristique vers les basses fréquences quand le pH augmente (figure IV.3).

b) Influence de la vitesse de rotation

La courbe IV.4 représente la phase et l'amplitude réduite en fonction de la fréquence. Notons que le pic de la phase est plus grand à plus faible vitesse de rotation mais que la fréquence caractéristique est indépendante de $\bar{\Omega}$.

c) Influence de la concentration en substrat redox

Nous observons le même comportement pour des concentrations en substrat redox variant de $5 \cdot 10^{-4}$ M à 10^{-2} M. La fréquence de relaxation est indépendante de la concentration, cependant le phénomène s'accroît pour de faibles concentrations en substrat redox (La figure IV.5). La comparaison des résultats obtenus en fonction de $\bar{\Omega}$ et de la concentration peut se résumer en disant que la relaxation est amplifiée à faible courant \bar{i} .

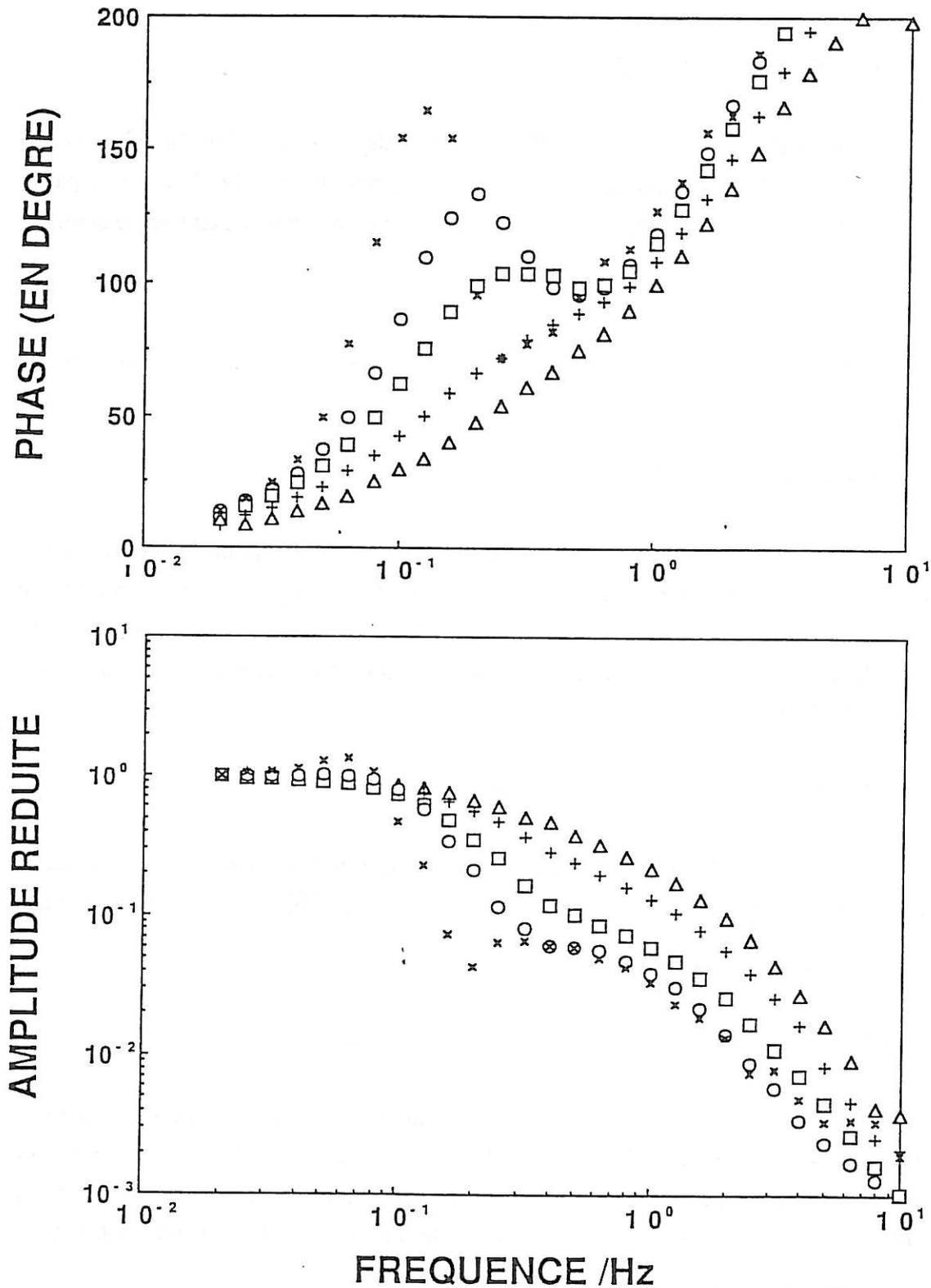
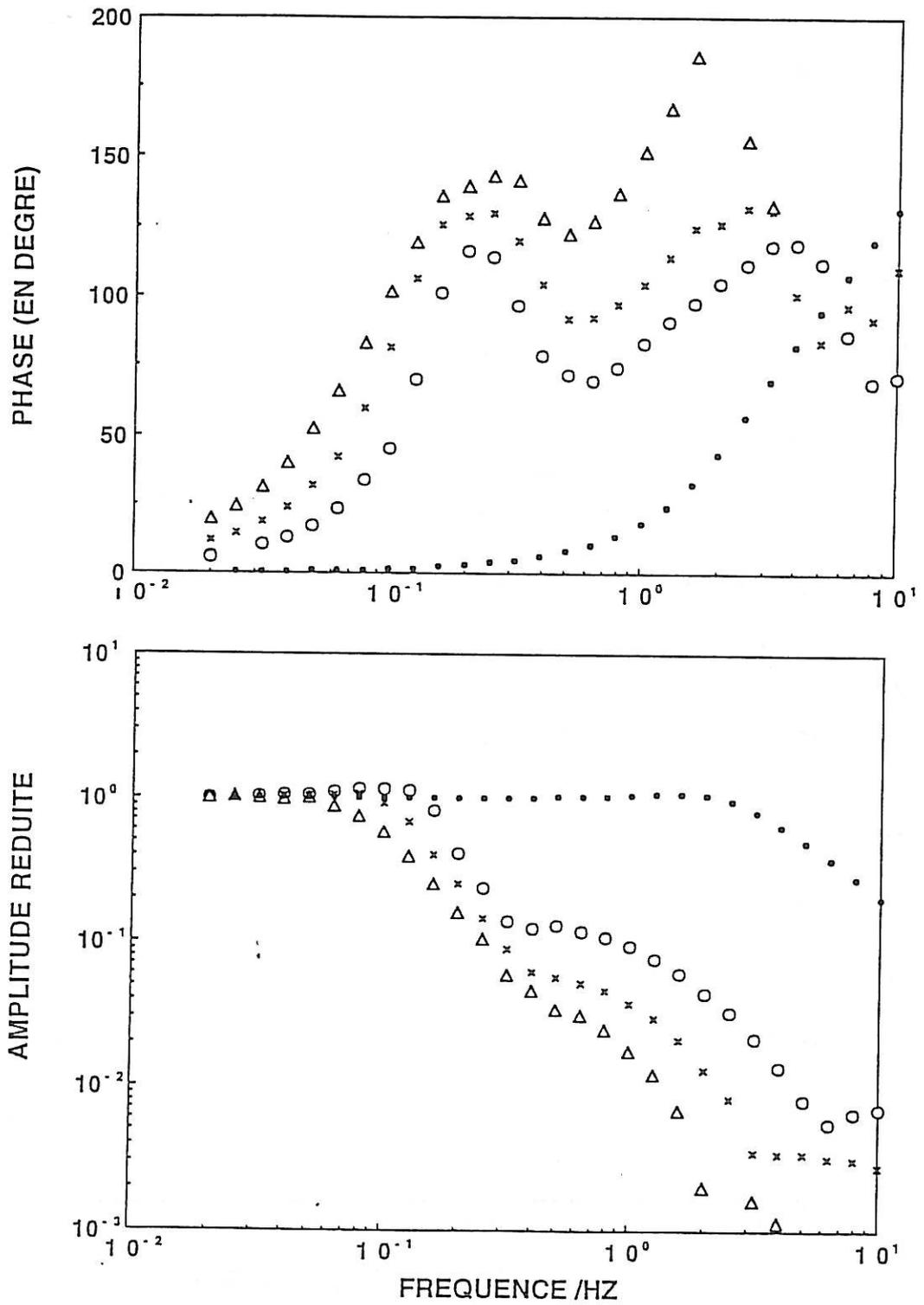


Figure IV.3: Amplitude et phase de l'impédance EHD pour différentes valeurs de pH (entre 2.1 et 2.9). Epaisseur du film 400 nm, $E=+600$ mV/ECS, $\Omega = 900$ rpm. (x) pH=2.9; (o) pH= 2.7; (□) pH= 2.5; (+) pH=2.3; (Δ) pH = 2.1.



*Figure IV.4 : Amplitude et phase de l'impédance EHD pour différentes valeurs de vitesse de rotation de l'électrode à un potentiel $E = 575$ mV/ECS (plateau d'oxydation du Ferrocyanure 10^{-3} M). Epaisseur du film = 380 nm, pH = 2,8.
(x) 900 rpm; (o) 2400 rpm; (Δ) 300 rpm; (\bullet) 900 rpm à pH=0.6.*

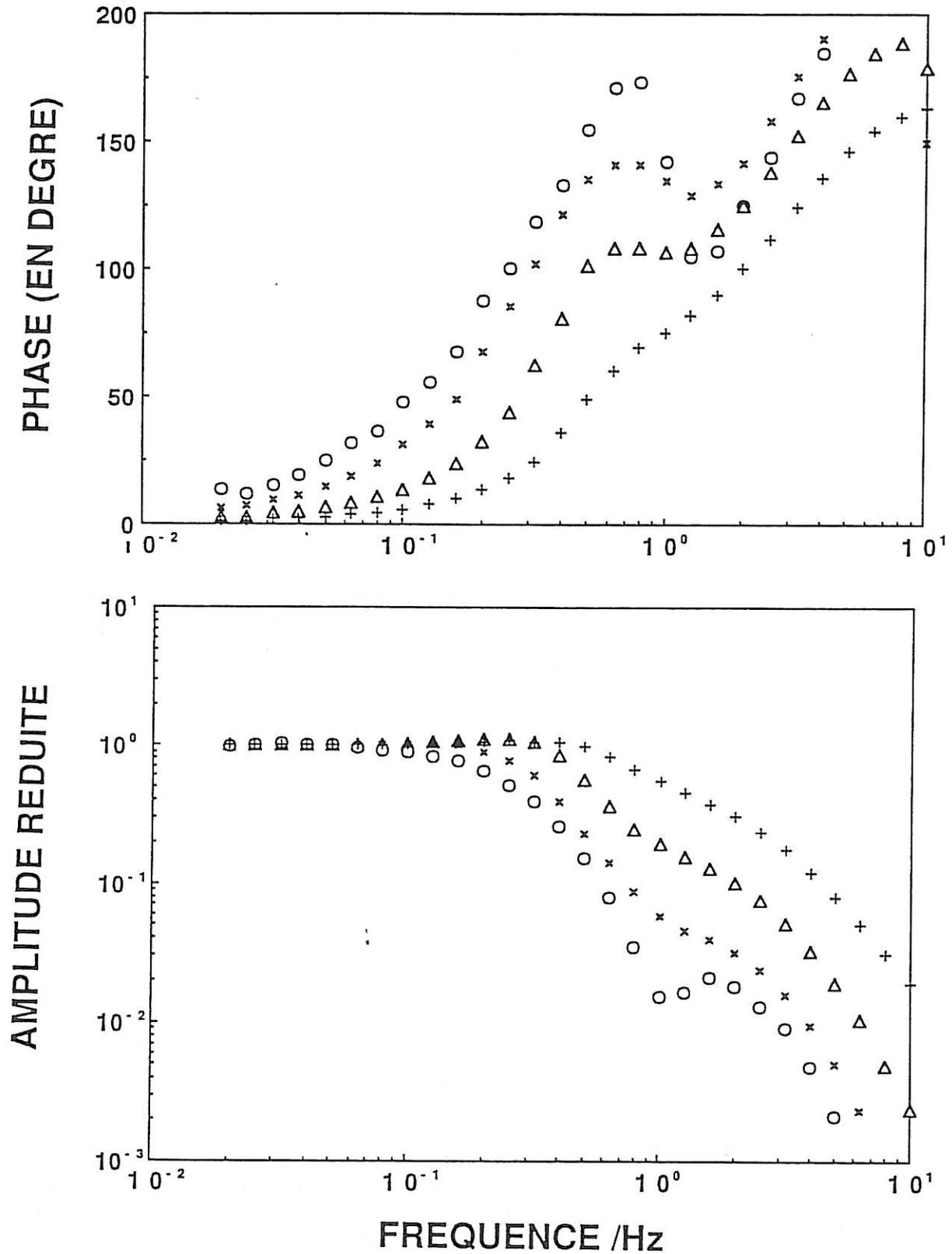


Figure IV.5: Amplitude et phase de l'impédance EHD pour différentes concentrations en substrat redox. Epaisseur du film 300 nm;
 (o) $5 \cdot 10^{-4} M$; (x) $10^{-3} M$; (Δ) $3 \cdot 10^{-3} M$; (+) $10^{-2} M$

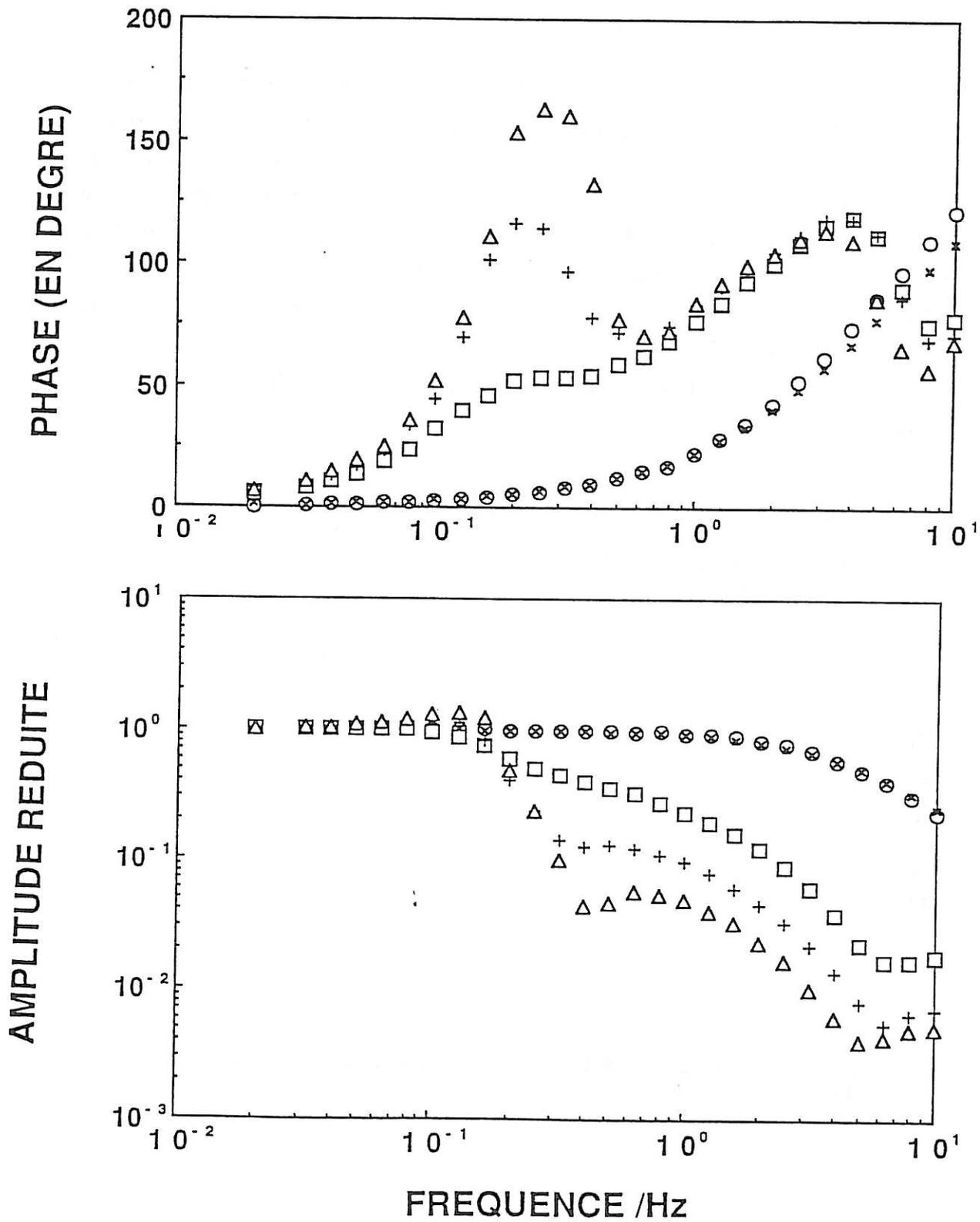


Figure IV.6 : Amplitude et phase de l'impédance EHD pour différents potentiels ($C_{\text{ferro}} = 10^{-3} \text{ M}$; $\text{pH} = 3$; $\Omega = 2400 \text{ rpm}$) dans une solution tampon citrate.
 (Δ) 600 mV; (+) 575 mV; (\square) 550 mV; (o) 500 mV; (x) 400 mV.

d) Influence du potentiel

Nous avons fait varier le potentiel du polymère dans une solution de $\text{pH} \approx 3$ (tampon citrate) entre 0 et 600 mV. Le polymère à 0 V est sous sa forme réduite ; il passe à sa forme oxydée à 600 mV. La figure (IV.6) représente la phase de l'impédance EHD en fonction de différents potentiels. Nous observons l'apparition d'un pic en phase et une chute en amplitude à des potentiels ≥ 500 mV, le pic est encore plus net lorsque nous nous déplaçons vers des potentiels plus anodiques. La fréquence caractéristique du phénomène est autour de 2.2 HZ et demeure inchangée. Sur le palier de réduction, le diagramme est identique à celui trouvé en milieu acide (Figure IV.7).

Le phénomène de relaxation n'est visible que sur le palier d'oxydation de ferrocyanure.

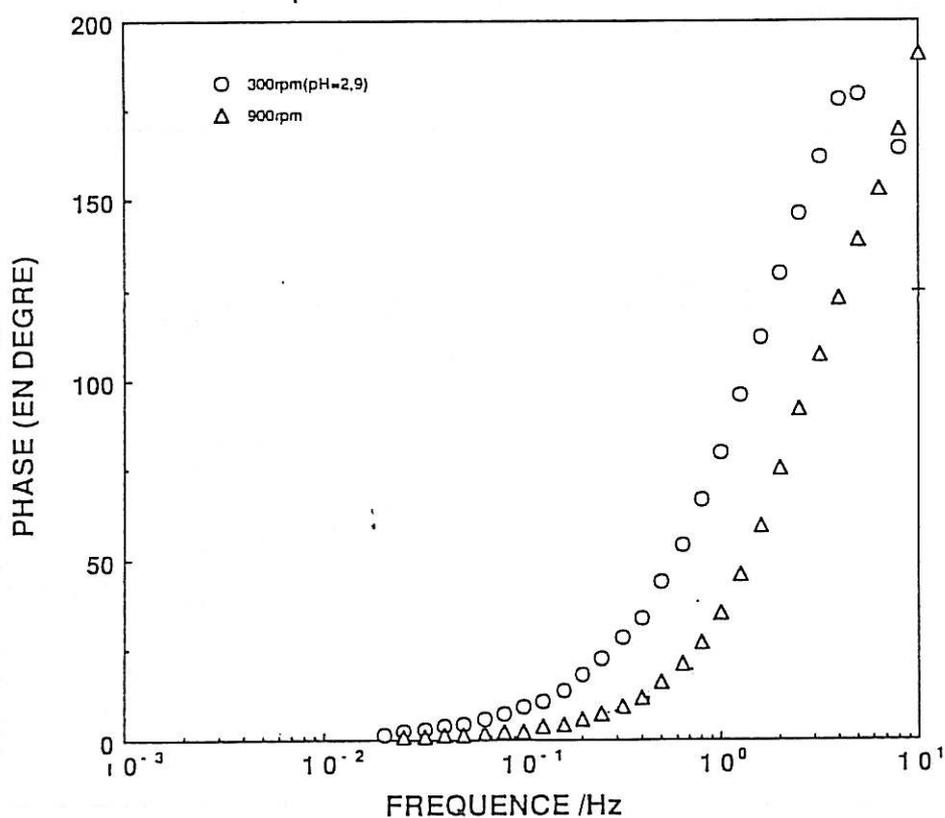


Figure IV.7 : Phase de l'impédance EHD enregistrée sur le palier de réduction d'un film de polyaniline ($E = 50$ mV / ECS) à deux vitesses de rotation ($\text{pH} = 3$).

e) Influence de l'épaisseur du film

Nous avons aussi étudié l'effet de l'épaisseur du film représenté sur la figure IV.8. La fréquence de relaxation varie avec l'épaisseur du film et est déplacée vers les basses fréquences pour les films très épais (de 0.1 Hz pour un film de 980 nm à 1 Hz pour un film d'épaisseur 100 nm) pour les mêmes conditions expérimentales (tableau 1).

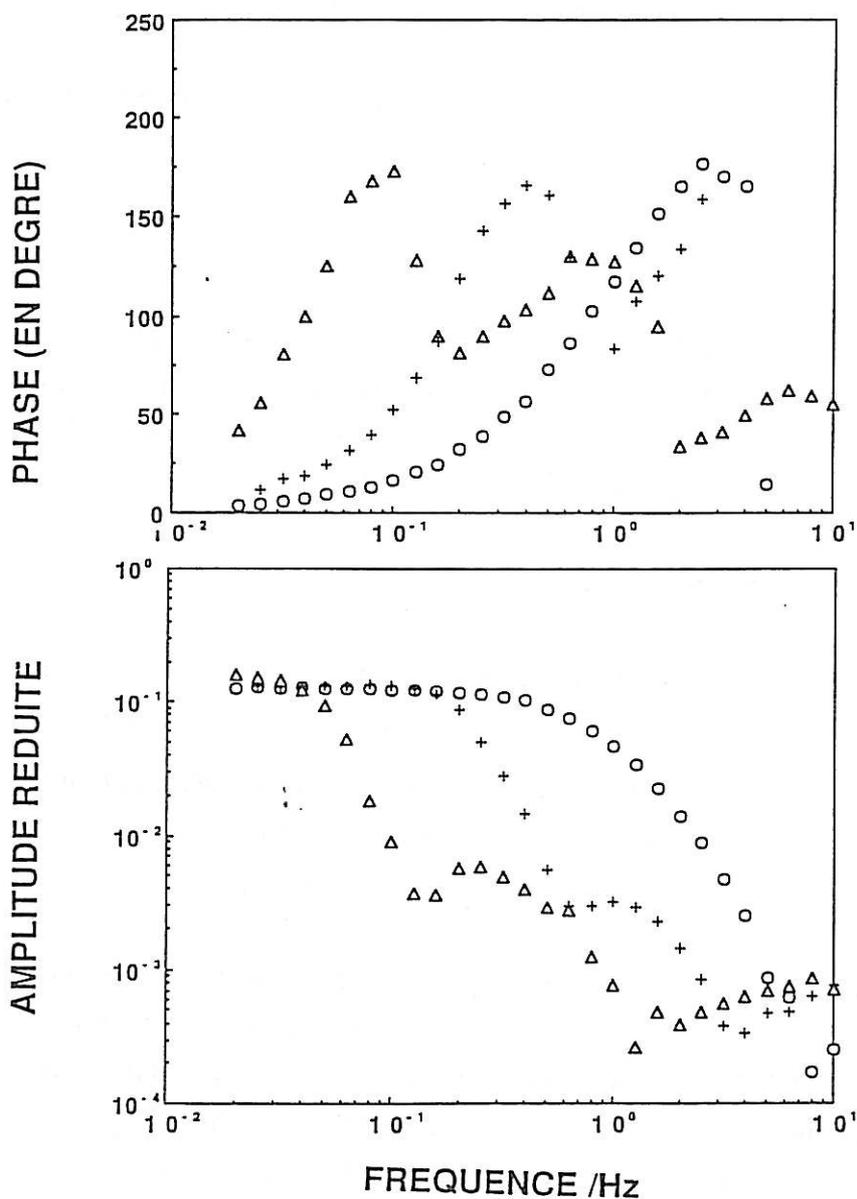


Figure IV.8 : Amplitude et phase de l'impédance EHD pour des films de PANI de différentes épaisseurs.
 ($C = 10^{-3} M$; $pH = 2.8$; $E = 600 mV / ECS$).
 (Δ) 980 nm ; (+) 440 nm ; (o) 100 nm.

Épaisseur du film (en nm)	980	440	290	100
Fréquence (Hz)	0.09	0.3	0.8	1.1

Tableau 1 : Variation de la fréquence caractéristique en fonction de l'épaisseur du film .

IV.4. Impédance ac

Nous avons entrepris la même étude en effectuant des mesures d'impédance ac. Nous avons, pour cela considéré les mêmes variables expérimentales : la vitesse de rotation de l'électrode Ω , le potentiel E, le pH de la solution, la concentration du substrat C et l'épaisseur du film ϕ et nous avons enregistré la réponse de notre système.

a) Effet du potentiel

La figure IV.9 compare les diagrammes d'impédance obtenus à un potentiel anodique de 550 mV à pH = 2.8 en absence et en présence du substrat redox. Dans le premier cas, le courant stationnaire \bar{i} est nul, alors que dans le second cas, le courant est limité par la diffusion des espèces en solution. Dans les deux cas, la résistance de polarisation est très grande, on observe alors un comportement capacitif basse fréquence.

En haute fréquence, tous les diagrammes montrent une boucle aplatie correspondant à la résistance de transfert de charge. Un comportement singulier en présence du substrat est la variation non monotone de la partie réelle de l'impédance : pour des fréquences décroissantes, la partie réelle augmente et après, une brusque transition, décroît, pouvant même devenir négative. Ce phénomène est observé à des potentiels plus anodiques et n'existe pas en l'absence de substrat. En effet, la figure IV.10 présente deux diagrammes à deux potentiels différents avec substrat redox. La boucle HF augmente avec le potentiel, alors que la fréquence de transition reste inchangée. Nous donnons sur le tableau 2 les valeurs de R_t estimées graphiquement en considérant que R_t représente le diamètre de la boucle HF.

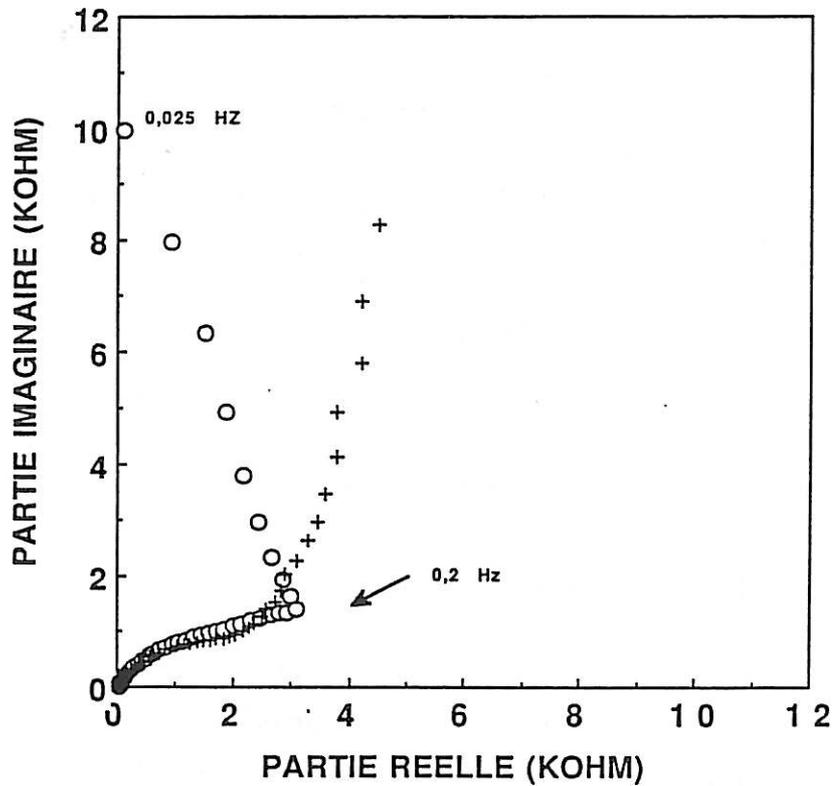


Figure IV.9: Diagramme d'impédance ac obtenu à $pH = 2.8$ sur un film d'épaisseur 400 nm, $E = 600 \text{ mV/ECS}$ et $\Omega = 900 \text{ rpm}$.
 (+) sans substrat redox ; (o) avec substrat redox

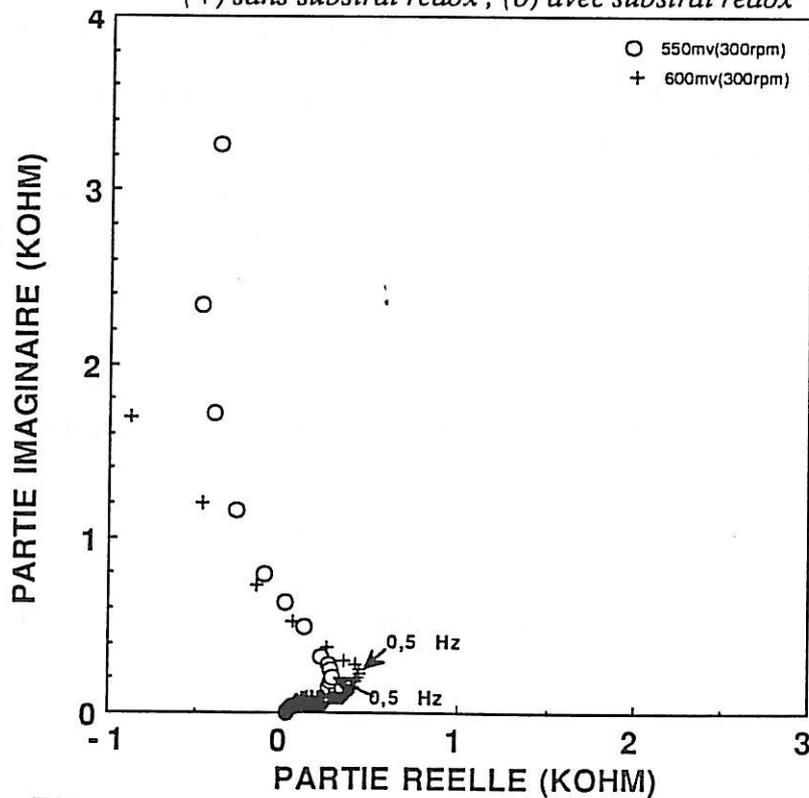


Figure IV.10: Diagramme d'impédance à deux potentiels anodiques. (o) 550 mV, (+) 600 mV, ($\phi = 400 \text{ nm}$; $C_{\text{Ferro}} = 10^{-3} \text{ M}$; $pH = 3$; $\Omega = 300 \text{ rpm}$).

E	600 mV	550 mV
R_t	180 Ω	120 Ω

Tableau 2 : Valeurs de R_t pour deux potentiels anodiques.

b) Influence de la vitesse de rotation

Quand la vitesse de rotation augmente, la boucle haute fréquence (HF) diminue alors que la fréquence caractéristique repérée par la transition entre le "domaine de Warburg" et la bande basse fréquence (BF) est inchangée et est égale à 0.5 Hz (figure IV.11).

c) Influence de la concentration

En augmentant la concentration en ferri-ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ la boucle HF diminue alors que la fréquence de relaxation n'est pas très affectée et reste autour de (0,5 - 0,8 Hz (la figure IV.12 illustre bien ce phénomène).

La figure IV.12.b représente les digrammes d'impédance ac pour deux concentrations différentes, les diagrammes d'impédance ac sont constitués de trois parties différentes :

- la boucle HF représentant la résistance de transfert R_t .
- une droite de Warburg de pente 45° relative à la résistance de diffusion visible pour des concentrations élevées en substrat.
- une droite non verticale et correspondant à ces fréquences intermédiaires à une partie réelle de l'impédance négative.

Le tableau 3 donne les valeurs des résistances de transfert de charges par différentes concentration de substrat .

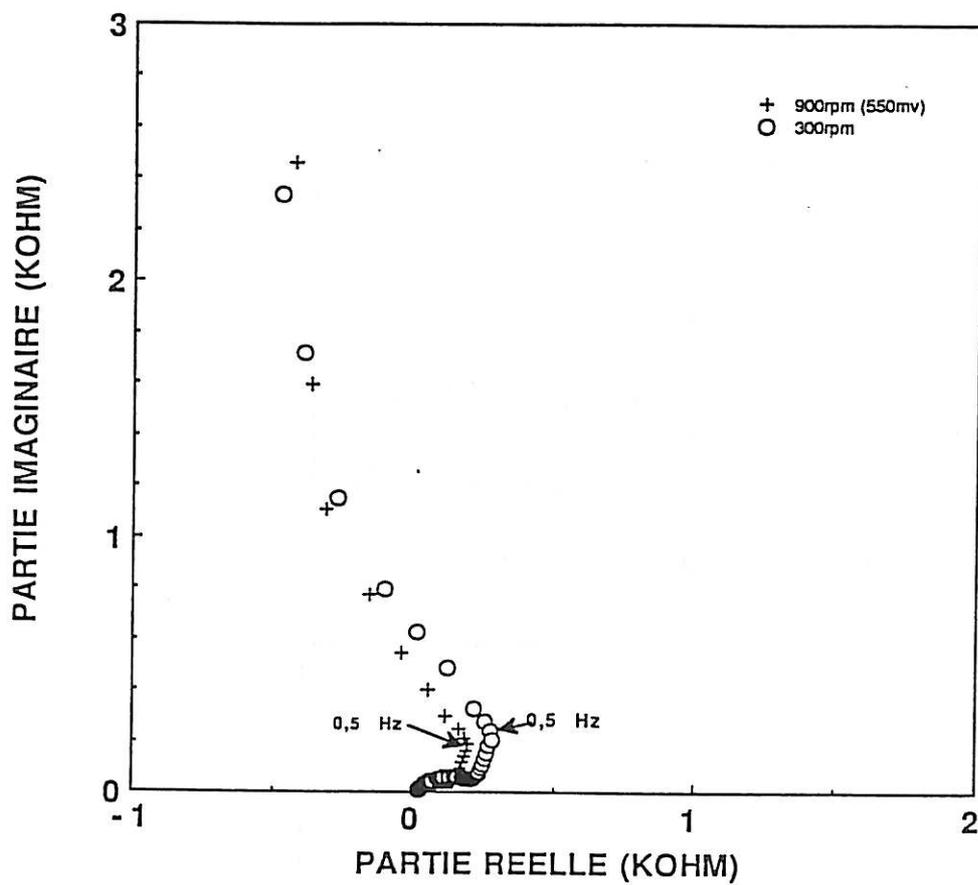


Figure IV.11 : Diagramme d'impédance ac pour deux vitesses de rotation à $E = 500 \text{ mV} / \text{ECS}$ ($\text{pH} = 3$).
 (o) 300 rpm ; (+) 900 rpm.

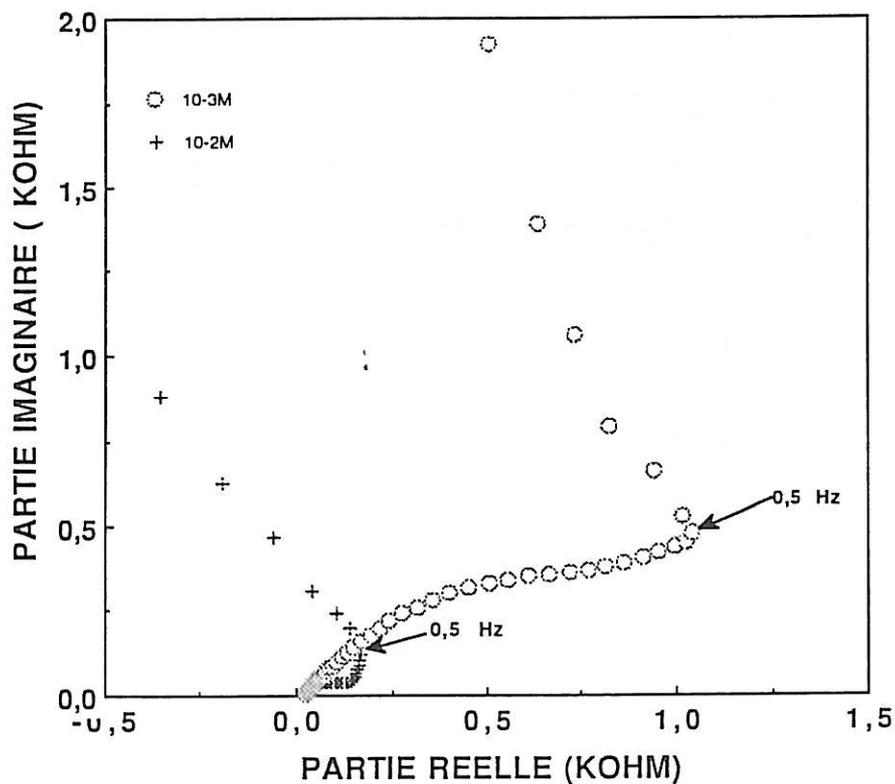
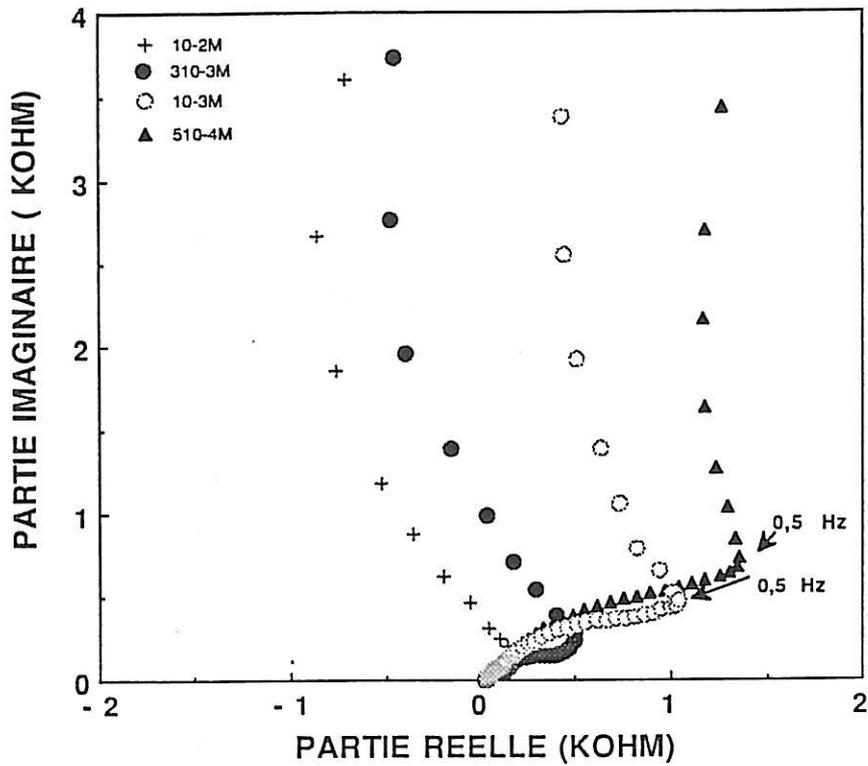


Figure IV.12 : Diagramme d'impédance pour différentes concentrations en substrat ($\phi = 400 \text{ nm}$; $\text{pH} = 2.8$; $E = 600 \text{ mVIECS}$).

a - (+) 10^{-2} M ; (●) 310^{-3} M ; (o) 10^{-3} M ; (Δ) 510^{-4} M .

b - Zoom de la partie haute fréquence.

C (mol/l)	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
R_t (Ω)	2000	1250	570	150

Tableau 3 : Données relatives à la résistance de transfert de charge sur une couche de PANI d'épaisseur 400nm à différentes concentrations de substrat.

d) Influence du pH

Lorsque le pH passe de 2.1 à 2.9 sur le palier d'oxydation du ferrocyanure, la taille de la boucle HF augmente. Appelons le diamètre de la boucle HF, R_t , les variations de R_t sont reportées sur le tableau ci-dessous (tableau 4), ainsi que les variations de la fréquence caractéristique en fonction du pH, comparées aux valeurs obtenues par impédance EHD (figure IV.13).

La boucle HF augmente avec le pH de la solution, le polymère devenant moins conducteur pour des valeurs de pH élevées.

pH	2.1	2.3	2.5	2.7	2.9
R_t	235	500	1000	1770	2400
F_R (Hz)(1)	-	0.4	0.4 - 0.317	0.25	0.1590
F_R (Hz)(2)	-	0.4	0.3	0.24	0.159

Tableau 4 : Variation de R_t et de la fréquence de relaxation avec le pH de la solution en présence du substrat redox en solution.

(1) Les valeurs obtenues en impédance ac.

(2) Les valeurs obtenues en impédance EHD.

e) Influence de l'épaisseur du film

Les résultats obtenus confirment ce qui a déjà été obtenu en impédance EHD, à savoir que la fréquence caractéristique dépend de l'épaisseur du film.

Les valeurs correspondant aux fréquences caractéristiques sont données sur la figure (IV.14.a) et (IV.14.b). La fréquence caractéristique varie de 0.1Hz pour un film d'épaisseur 980 nm à 1.58 Hz pour un film d'épaisseur 98 nm et ceci pour deux concentrations différentes en substrat.

Par ailleurs, nous avons étudié le rôle de variables chimiques telles que la nature du substrat en solution et la nature du polymère.

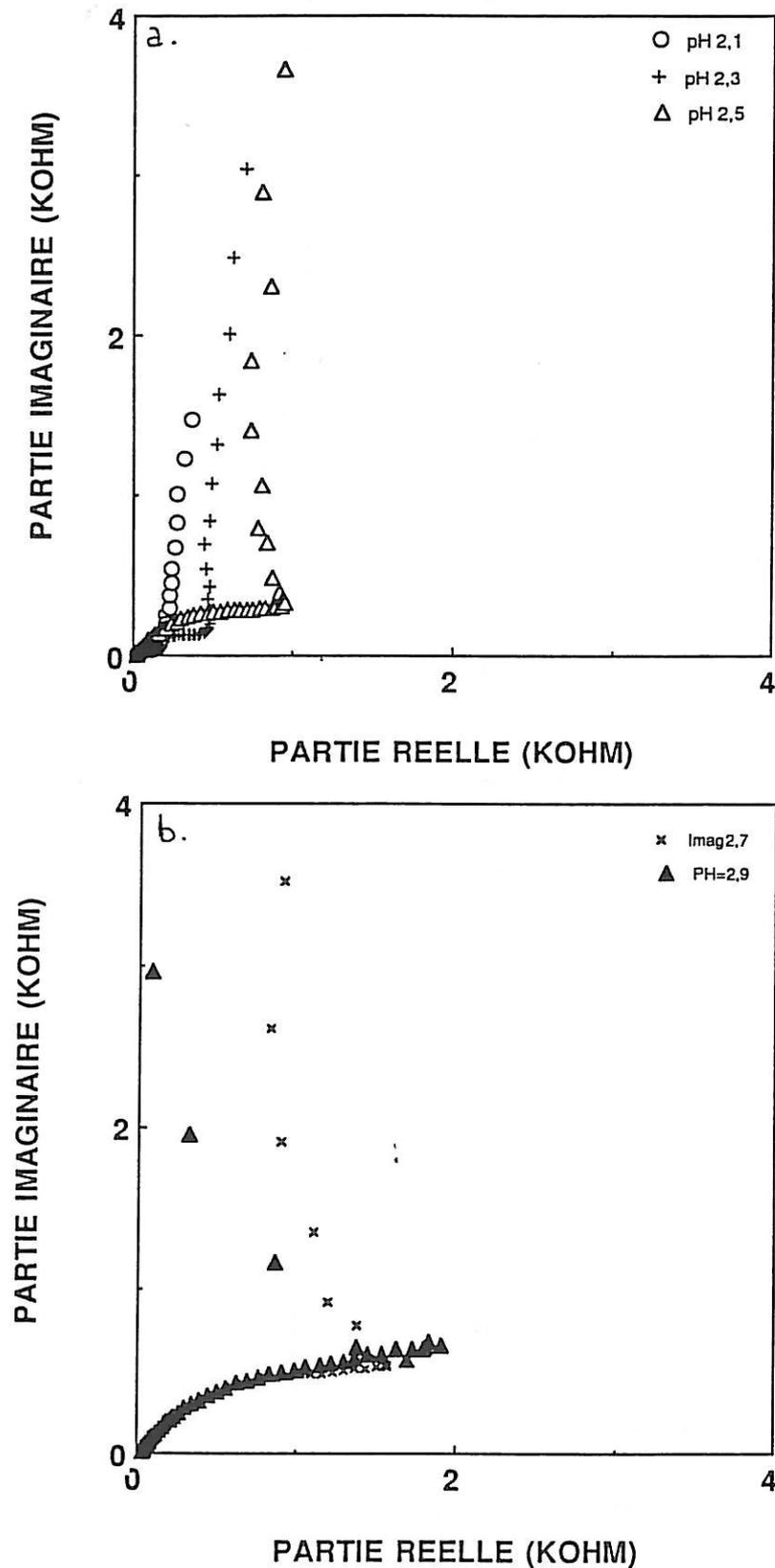


Figure IV.13 : Diagramme d'impédance ac enregistré à différents pH sur le palier d'oxydation du ferrocyanure. $E = 600$, épaisseur de la couche 300 nm.

a - (o) pH = 2.1 ; (+) pH = 2.3 ; (Δ) pH = 2.5.

b - (x) pH = 2.7 ; (Δ) pH = 2.9.

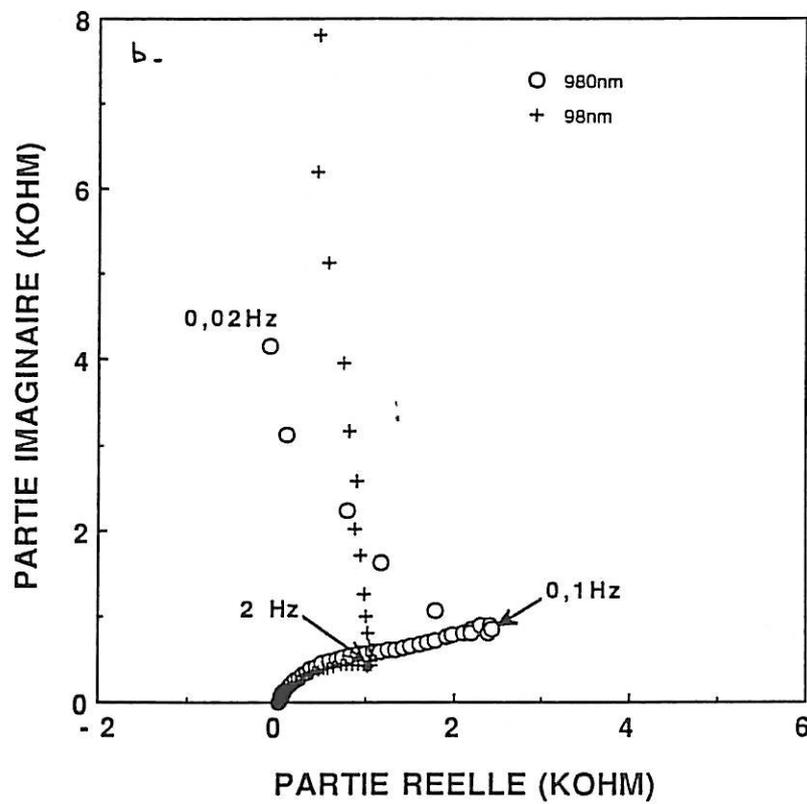
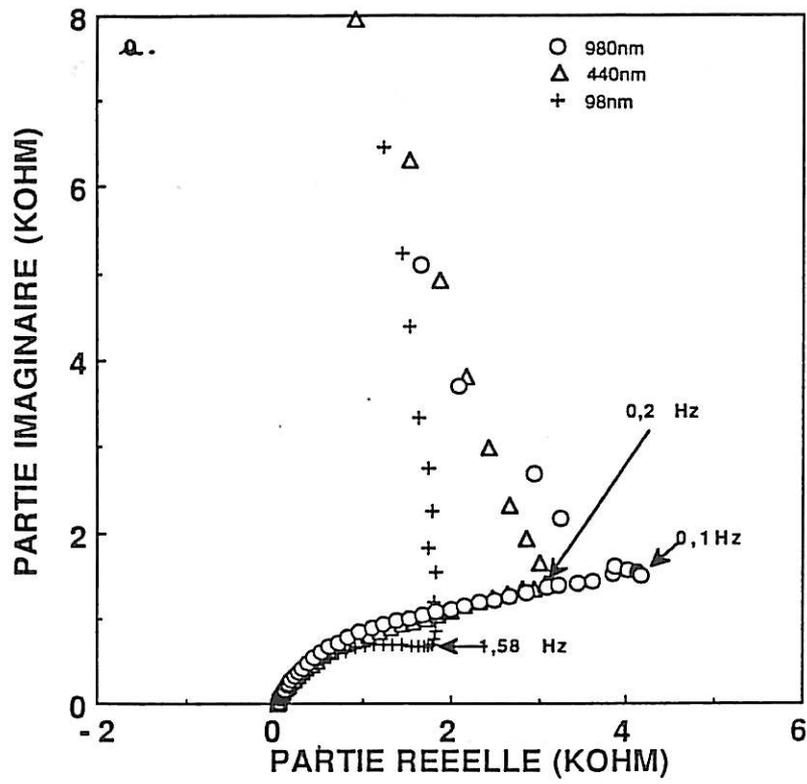
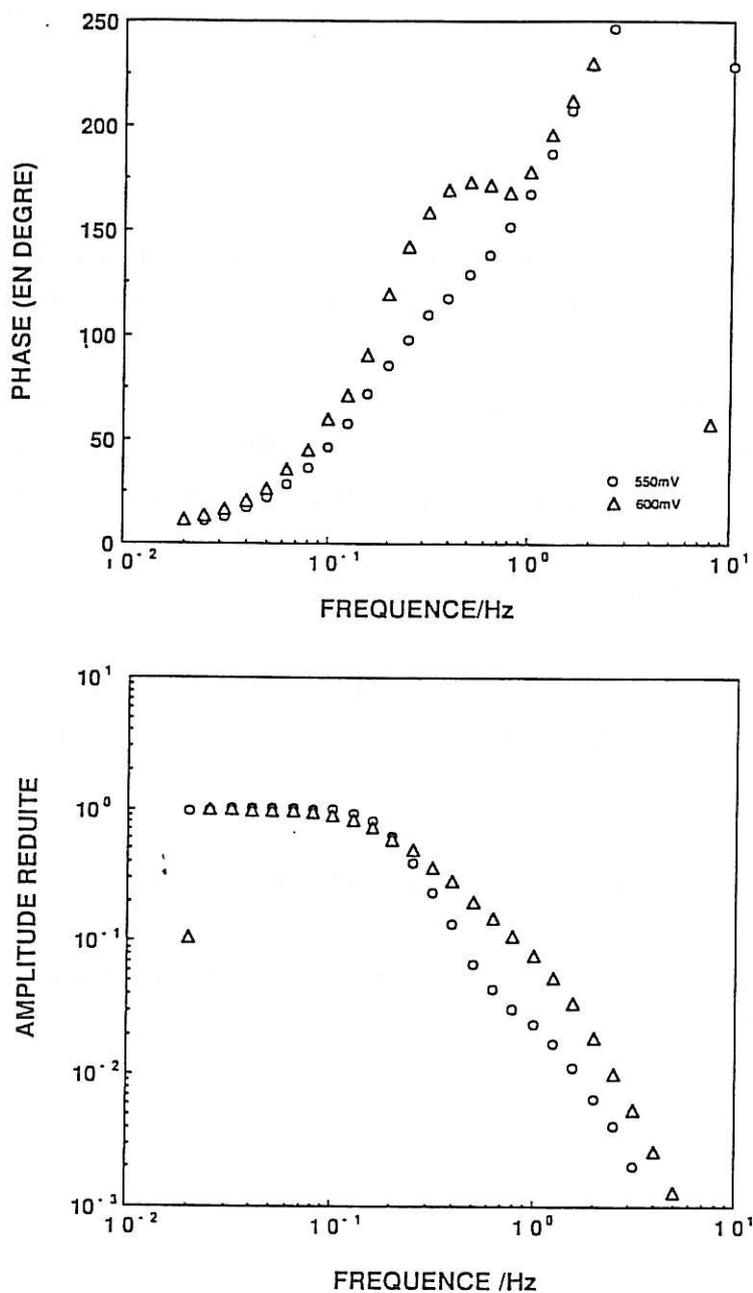


Figure IV.14. Diagrammes d'impédances ac obtenus pour différentes épaisseurs du film à $pH = 2.8$.
 (o) 980 nm ; (Δ) 440 nm ; (+) 98 nm.
 a - $C = 510^{-4} M$.
 b - $C = 10^{-3} M$.

(i) Nature du substrat

Nous avons choisi un couple (quinone/hydroquinone) dont le potentiel normal est assez voisin du couple ferri-ferrocyanure. Les mesures effectuées pour l'étape d'oxydation sur une couche de polyaniline à $\text{pH} = 3$ à $\Omega = 300 \text{ t/mn}$, montrent que la relaxation est toujours visible et devient plus importante à potentiel plus anodique (figure IV.15) à la même fréquence.



*Figure IV.15 : Amplitude et phase de l'impédance EHD dans une solution 10^{-3} M quinone / hydroquinone ($\text{pH} = 3$).
(o) 550 mV ; (Δ) 600 mV.*

(ii) Nature du polymère

Comme le phénomène de relaxation n'est observé que sur le palier d'oxydation de la PANI, nous avons relié cette relaxation à la forme imine protonée de l'émeraaldine dont le pK est estimé à 3 [4]. Pour confirmer cette hypothèse, il nous a paru utile d'entreprendre la même étude avec la poly-N-Méthylaniline dont le proton du groupe amine est substitué par un groupement méthyl.

IV.5. Synthèse de la poly-N-méthylaniline (PNMA)

La PNMA est synthétisée par voie électrochimique à partir d'une solution aqueuse 0.1 M monomère + 1 M NaHSO₄ à 100 mV/S. Le premier cycle est entre 0 et 1 V. Les cycles suivant entre 0 et 0.6 V/ECS [10]

Elle est ensuite cyclée entre 0 et 0.6 V à 100 mV/s dans une solution NaHSO₄ 1M, avant d'être transférée dans une solution tampon pH = 3 contenant du ferri-ferrocyanure (Les voltammogrammes à pH acide et à pH neutre sont représentés sur la figure IV.16).

IV.6. Résultats

La figure IV.17 représente l'amplitude et la phase de l'impédance EHD à 600 mV et à différentes vitesses de rotation. Aucun phénomène de relaxation basse fréquence n'est observé.

La figure IV.18 montre le diagramme d'impédance ac obtenu sur un film de PNMA d'épaisseur 300nm sur le palier d'oxydation du ferrocyanure à pH 3. Le comportement singulier observé dans le cas de la PANI disparaît complètement, c'est-à-dire que la variation de la partie réelle reste monotone.

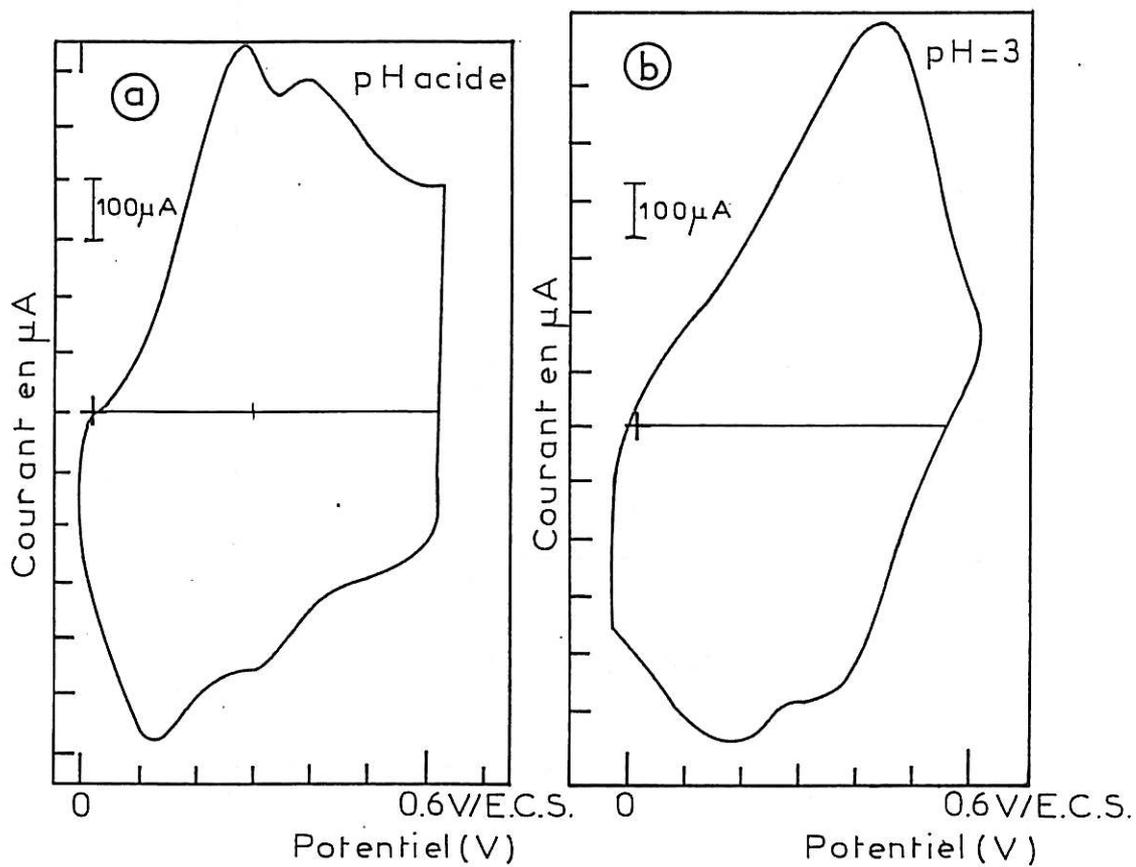


Figure IV.16 : Voltamogramme de la PNMA enregistré entre 0 et 0.6 V/ECS à 100 mV/s.
a - pH = 0.6.
b - pH = 3 (tampon citrate).

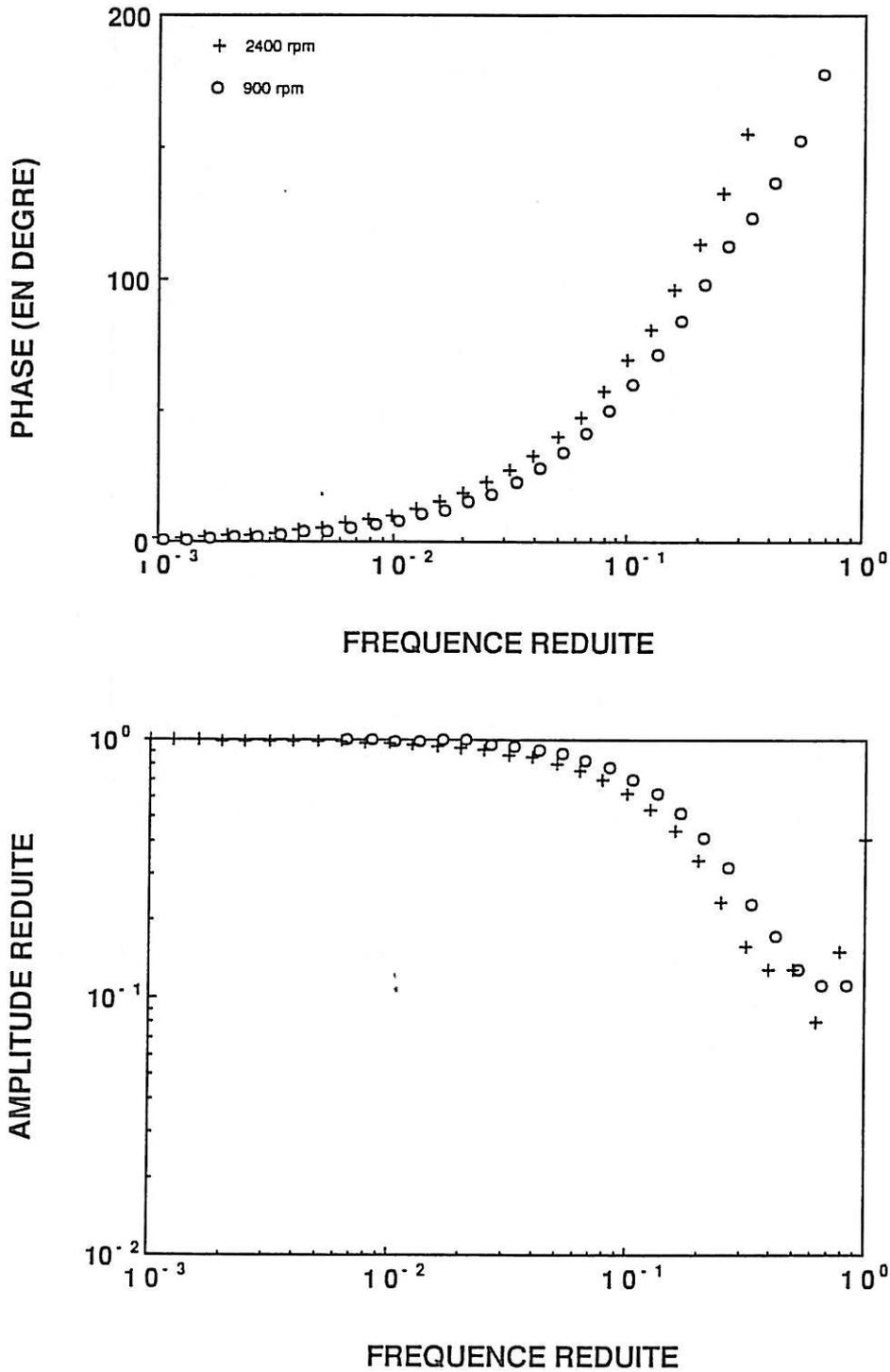


Figure IV.17 : Impédance EHD sur un film de PNMA d'épaisseur 300 nm à $E = 600$ mV ; $pH = 3$; pour deux vitesses de rotation. (+) 2400 rpm ; (o) 900 rpm.

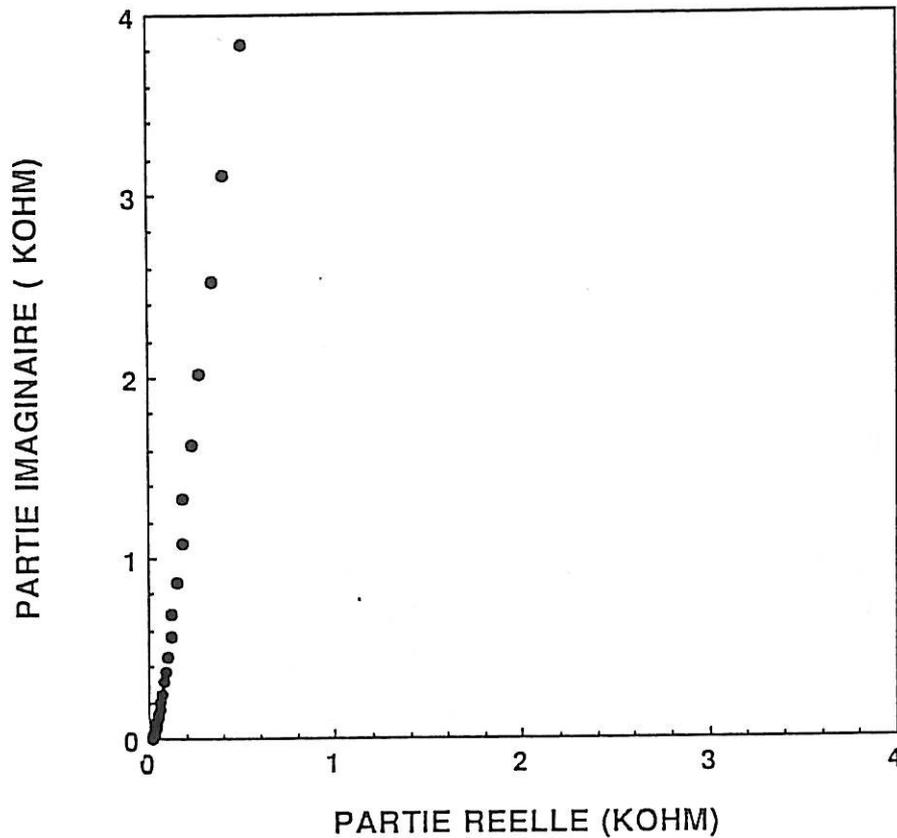


Figure IV.18 : Diagramme d'impédance ac sur la même couche à $E = 600 \text{ mV}$ et $\Omega = 900 \text{ rpm}$.

IV.7. Modélisation

Au chapitre précédent, nous avons rappelé le modèle d'une électrode modifiée par un polymère conducteur ou redox. Le modèle décrit, d'une façon satisfaisante, le comportement de la PANI à pH acide [8]. Il est évident que ce modèle ne peut pas rendre compte des résultats obtenus à pH moins acide car il ne prévoit pas de relaxation supplémentaire en basse fréquence.

Pour tenter de modéliser le comportement de la PANI sur les bases du modèle déjà établi, il apparaît indispensable de prendre en compte les différentes réactions chimiques et électrochimiques de la PANI et notamment les réactions acido-basiques dont l'étude a déjà été abordée pour ce système [11-17].

Nous représentons sur le schéma 1, les différents équilibres acido-basiques et d'oxydo-réductions reliant les différentes formes de la PANI.

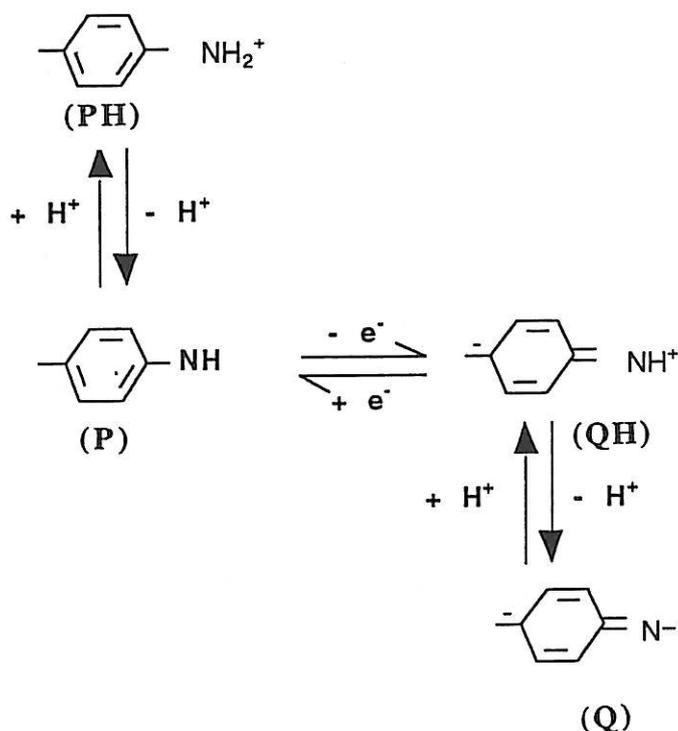


Schéma 1: Différents équilibres d'oxydo-réduction et réactions acide-base reliant les différentes formes de la PANI

Où PH représente la forme protonée de l'espèce réduite de la PANI (leucoéméraldine).

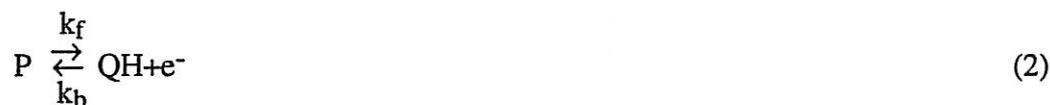
P : représente la forme réduite non protonée de la PANI.

QH : forme oxydée protonée.

Q : forme oxydée non protonée de la PANI.

De même, nous allons faire des approximations nécessaires pour le calcul. Nous considérons un processus monoélectronique sur chaque atome d'azote et chaque atome N est indépendant des autres.

Les réactions d'oxydo-réduction et d'équilibre acido-basique (protonation / déprotonation) sont les suivantes :



Les valeurs de pKa des formes amines (PH) et imines mi-protonés (QH) diffèrent d'un auteur à l'autre. En effet, alors que Travers et al [2] et Menardo et al [3], donnent des valeurs de 2.5 et 5.5 respectivement, Orata et Buttry [4] suggèrent des valeurs de -1/0 pour PH et de 3 pour QH (la constante d'acidité étant relativement dispersée suivant la nature du polyélectrolyte). En outre, les mesures ont généralement été effectuées sur des échantillons synthétisés chimiquement. Si les derniers auteurs [4] ont raison, la concentration en PH devrait être très négligeable dans ce domaine de pH et donc on négligera dans nos calculs la réaction (3).

a) Analyse

Les calculs développés dans cette partie reposent sur les hypothèses du chapitre 3 et en considérant que l'équilibre (3) n'existe pas dans le domaine de potentiel d'étude (Schéma 2).

Si nous appelons C^* la concentration des centres redox en solution

$$C^* = C_P + C_{QH} + C_Q \quad (4)$$

où C_P , C_{QH} et C_Q représentent respectivement les concentrations en espèces P, QH et Q.

Pour décrire le transport de charge à l'intérieur d'un film ne présentant qu'un échange d'électrons entre formes réduites et formes oxydées du polymère (P et Q), Saveant et Andrieux [18], ont fait appel à un processus de hopping d'électrons : ce dernier peut-être décrit comme une réaction d'auto-échange entre P et Q s'effectuant dans des tranches discrétisées de l'espace d'épaisseur Δx du film et se traduisant, après passage à la limite, par une diffusion fictive de ces espèces - en réalité physiquement immobiles - suivant une loi de Fick (voir schéma 3).

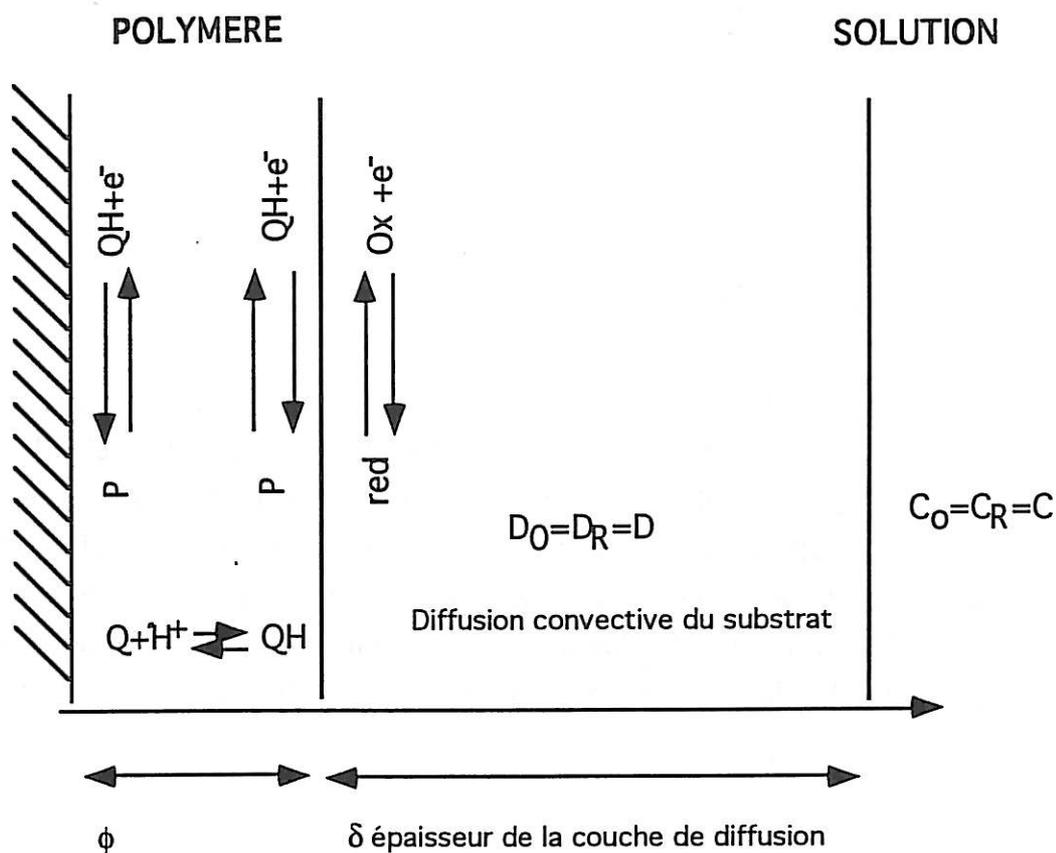
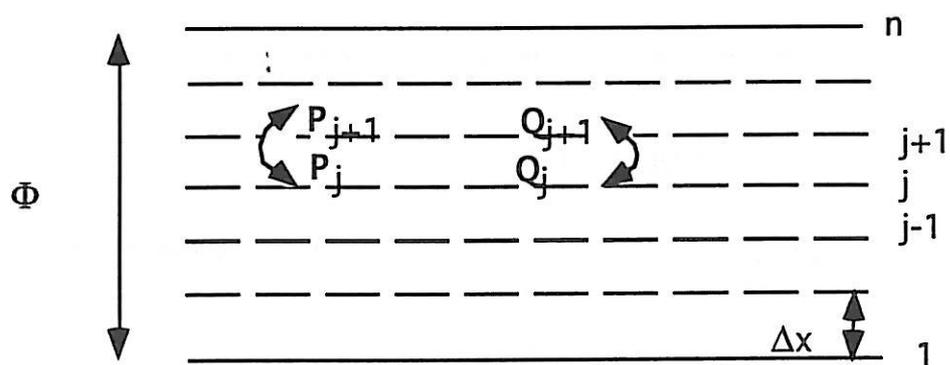


Schéma 2: Schéma d'une électrode modifiée en présence de substrat redox (pH=3)



$\Phi = n \Delta x$ Φ : épaisseur du film

schéma 3 : modèle de multi-couche.

L'addition, au processus de hopping d'électrons, d'une réaction de déprotonation impose de reprendre la démarche des auteurs mentionnés ci-dessus au stade de la discrétisation de l'espace et de la réaction d'auto-échange.

L'ensemble des sites électroactifs (P, Q et QH) est supposé localisé dans des plans . Le transfert d'e⁻ dans la couche ainsi que le passage de la forme Q à la forme QH se passent donc en des étapes successives.

Nous pouvons écrire pour les équations (1) et (2) dans les plans j et j-1.

Plan j / j-1 :



où k est la constante de la réaction d'auto-échange.

Il est à noter que les réactions de protonation ne concernent que des espèces appartenant à la même tranche.

A l'interface métal / polymère (plan 1) nous avons une simple réaction d'échange d'e⁻ entre PH et Q.

plan 1 :



A l'interface polymère / solution (plan n), nous pouvons aussi exprimer un simple échange d'e⁻ entre P et Q et les espèces red et ox présentes en solution.

plan n



Les équations (7) et (8) sont identiques à celles déjà écrites en milieu acide en tenant compte du transfert d'e⁻ (cinétique de Butler-Volmer). Donc, les conditions aux limites restent les mêmes aux deux interfaces.

Ecrivons les équations cinétiques qui expriment la distribution dans le temps et dans l'espace des espèces P, Q, QH et H⁺ à l'intérieur du film.

Des équations (5) et (6), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial QH_j}{\partial t} = & k C^* [C_{QH_{j-1}} - 2C_{QH_j} + C_{QH_{j+1}}] - k C_{Q_j} [C_{QH_{j-1}} + C_{QH_{j+1}}] \\ & + k C_{QH_j} [C_{Q_{j-1}} + C_{Q_{j+1}}] + K_F C_{Q_j} C_{H^+} - K_B C_{QH_j} \end{aligned} \quad (9)$$

Les expressions entre parenthèses représentent respectivement les expressions discrétisées des dérivées seconde et première.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_{QH_j}}{\partial t} = k C^* \Delta x^2 \frac{\partial^2 C_{QH_j}}{\partial x^2} - k C_{Q_j} \Delta x^2 \frac{\partial^2 C_{QH_j}}{\partial x^2} \\ + k C_{QH_j} \Delta x^2 \frac{\partial^2 C_{Q_j}}{\partial x^2} + k_F C_{Q_j} C_{H^+} - K_B C_{QH_j} \end{array} \right. \quad (10)$$

La quantité $k C^* \Delta x^2$ représente le coefficient de diffusion D_e de l'électron ou le coefficient d'auto-échange entre les espèces Q et QH défini dans la référence [18].

L'expression (10) peut donc s'écrire :

$$\frac{\partial C_{OH}}{\partial t} = \frac{D_e}{C^*} \left\{ (C^* - C_Q) \frac{\partial^2 C_{OH}}{\partial x^2} + C_{QH} \frac{\partial^2 C_Q}{\partial x^2} \right\} + K_F C_Q C_{H^+} - K_B C_{QH} \quad (11)$$

Pour les autres espèces, on a :

$$\frac{\partial C_Q}{\partial t} = K_B C_{QH} - K_F C_Q C_{H^+} \quad (12)$$

$$\frac{\partial C_Q}{\partial t} = -\frac{D_e}{C^*} \left\{ (C^* - C_Q) \frac{\partial^2 C_{OH}}{\partial x^2} + C_{QH} \frac{\partial^2 C_Q}{\partial x^2} \right\} \quad (13)$$

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} + K_B C_{QH} - K_F C_Q C_{H^+} \quad (14)$$

à l'équilibre, la réaction de protonation $Q + H^+ \rightleftharpoons QH$ a pour constante d'acidité

$$K_a = \frac{[Q][H^+]}{[QH]} = \frac{K_B}{K_F} \text{ donc :}$$

$$\boxed{K_F C_Q C_{H^+} = K_B C_{QH}} \quad (15)$$

A l'état stationnaire $\frac{\partial}{\partial t} = 0$, donc $\frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} = 0$ d'où $\frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} = \text{constante}$.

Et puisqu'il n'y a pas de consommation des H^+ à l'interface PANI / métal, C_{H^+} est uniforme dans le film.

De l'équation (15), nous en déduisons que C_Q et C_{QH} sont proportionnelles.

A partir de l'équation (11) nous avons :

$$\frac{\partial^2 C_{OH}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 C_Q}{\partial x^2} = 0$$

Les profils stationnaires des espèces P, Q et QH sont linéaires.

Etude du régime transitoire :

Si nous appliquons au système une faible perturbation sinusoïdale, toutes les quantités modulées s'écrivent sous la forme :

$$X(t) = \bar{X} + \text{Re}(\tilde{X} \exp j\omega t).$$

Les valeurs stationnaire sont notées par des barres.

Les équations (11), (12), (13), (14) s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} j\omega \tilde{C}_{QH} = \frac{D_E}{C^*} \left\{ (C^* - \bar{C}_Q) \frac{\partial^2 \tilde{C}_{QH}}{\partial x^2} + \bar{C}_{QH} \frac{\partial^2 \tilde{C}_Q}{\partial x^2} \right\} - j\omega \tilde{C}_Q \quad (16) \\ j\omega \tilde{C}_Q = K_B \tilde{C}_{QH} - K_F \tilde{C}_Q \bar{C}_{H^+} - K_F \bar{C}_Q \tilde{C}_{H^+} \quad (17) \\ j\omega \tilde{C}_{H^+} = D_H \frac{\partial^2 \tilde{C}_{H^+}}{\partial x^2} + j\omega \tilde{C}_Q \quad (18) \\ j\omega \tilde{C}_P = \frac{D_E}{C^*} \left\{ (C^* - \bar{C}_Q) \frac{\partial^2 \tilde{C}_{QH}}{\partial x^2} + \bar{C}_{QH} \frac{\partial^2 \tilde{C}_Q}{\partial x^2} \right\} \quad (19) \end{array} \right.$$

$$\text{avec } \tilde{C}_{QH} + \tilde{C}_P + \tilde{C}_Q = 0 \quad (20)$$

Si nous considérons que \bar{C}_P , \bar{C}_Q et \bar{C}_{QH} sont des fonctions linéaires de x , l'intégration des équations différentielles (16) et (19) sans approximation implique l'intégration d'une équation différentielle ordinaire du quatrième ordre. La résolution du problème exige donc quelques simplifications :

(i) Dans les expériences que nous avons réalisées, le courant est assez faible pour assurer que $\frac{i\phi}{D_E} \ll C^*$ même si la conductivité est plus faible à pH moins acide. Ceci permet de négliger les variations de \bar{C}_P , \bar{C}_Q et \bar{C}_{QH} avec l'épaisseur x .

(ii) La diffusion du proton à l'intérieur du film est supposée infiniment lente, d'où nous tirons de l'équation (18) :

$$\tilde{C}_{H^+} = \tilde{C}_Q$$

et l'équation (16) conduit à :

$$j\omega \left\{ \frac{K_B + K_F \bar{C}_{H^+} + K_F \bar{C}_Q + j\omega}{(1 - \frac{\bar{C}_Q}{C^*}) (K_F \bar{C}_Q + K_F \bar{C}_{H^+} + j\omega) + \frac{K_F \bar{C}_Q \bar{C}_{H^+}}{C^*}} \right\} \tilde{C}_{QH} = D_E \frac{\partial^2 \tilde{C}_{QH}}{\partial x^2} \quad (21)$$

Cette équation remplace l'équation de diffusion donnée pour une seule forme oxydée P en considérant la nouvelle fréquence ω^* définie par :

$$\omega^* = \omega \frac{K_B + K_F \bar{C}_Q + K_F \bar{C}_{H^+} + j\omega}{(1 - \frac{\bar{C}_Q}{C^*}) (K_F \bar{C}_Q + K_F \bar{C}_{H^+} + j\omega) + K_F \frac{\bar{C}_Q \bar{C}_{H^+}}{C^*}} \quad (22)$$

Tous les calculs développés au chapitre III s'appliquent donc ici et conduisent respectivement aux expressions des impédances ac et EHD :

$$Z_{ac} = \frac{\bar{E}}{\bar{i}} \Big|_{\bar{\Omega}=0} \quad \text{et} \quad Z_{EHD} = \frac{\bar{i}}{\bar{\Omega}} \Big|_{\bar{E}=0}$$

De l'équation (22), nous pouvons aisément retrouver les expressions obtenues en milieu acide. (Equation (15) et équation (16) du chapitre 3)

En effet, lorsque C_{H^+} augmente, on obtient $\omega^* = \omega$.

Par ailleurs, l'absence d'influence de la vitesse de rotation $\bar{\Omega}$ sur la fréquence caractéristique de relaxation observée en impédance EHD peut être justifiée qualitativement comme suit : l'impédance EHD s'écrit :

$$Z_{EHD} = \frac{Z_c(\omega)}{\text{ch } s_1^{1/2} (1+j\omega\chi)} \quad (23)$$

$$\text{avec } \chi = (R_e + R_t) C_{LF} \quad \text{et} \quad s_1 = \frac{j\omega^* \phi^2}{D_E}$$

La variation de la phase s'exprime comme :

$$\varphi(Z_{EHD}) = \varphi(Z_c(\omega)) - \varphi(\text{ch } s_1^{1/2}) - \varphi(1+j\omega\chi). \quad (24)$$

Toutes les quantités entre parenthèses sont des quantités complexes. $Z_c(\omega)$ est l'impédance observée à faible pH. La phase de $Z_c(\omega)$ varie lentement dans ce domaine de fréquence et reste relativement faible.

Comme la conductivité est grande (les valeurs de D_E sont importantes $\sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)
 $\frac{(10^{-5})^2}{(10^{-6})} \ll 1$; $\frac{\phi^2}{D_E} \ll 1$ $s_1 \rightarrow 0$. La variation de la phase provient essentiellement de la quantité
 $1 + j\omega\chi$, le maximum de la phase est définie par :

$$\frac{\partial\varphi(Z_{EHD})}{\partial\omega} \sim - \frac{\partial\varphi}{j\omega} (1 + j\omega^*\chi). \quad (25)$$

Et comme aucun des termes ω^* et χ ne contient Ω , la fréquence caractéristique est indépendante de Ω . Des simulations des différents paramètres nous paraissent nécessaires pour confronter la modélisation aux résultats expérimentaux.

b) Simulations :

Les impédances ac et EHD calculées suivant le modèle ont été simulées pour différents jeux de paramètres.

Ω , i , D_E , C , Φ , C_{H^+} , k , K_B/K_F , E , C_d , K_f , C_{rd} , pot f, C^*

où :

Ω : vitesse de rotation en rd.s^{-1}

i : Courant observé sur le palier d'oxydation (en μA)

D_E : coefficient de diffusion d' e^- (cm^2/s)

C : concentration en substrat redox (mol/cm^3)

C_{H^+} : concentration en H^+ (mol/cm^3)

k : constante de vitesse de Butler Volmer

K_B/K_F : constante d'équilibre acido-basique

E_{eq} : potentiel du couple redox en solution

E_0 : potentiel formel du couple P/Q

C_d : capacité de double couche (μF)

K_f : constante de vitesse en s^{-1}

$C_{rd} = R_d i$ ou R_d est la résistance de diffusion du substrat redox à l'interface polymère / solution.

pot f = $(E_{eq} - E_0)$

C^* : la concentration en centre redox égale à $10^{-3} \text{ mol}/\text{cm}^3$

La capacité basse fréquence du film est calculée de la façon suivante :

$$C_{LF} = \frac{96500 \times \Phi}{(k_f + k_b) \times R_t}$$

Les paramètres :

Ω , ϕ , H^+ et C sont des variables expérimentales gouvernables.

R_t , C_p , R_d et C_{LF} dépendent des variables précédentes.

D_E , K_f , C^* et K_B/K_F sont des constantes physiques du système étudiées et supposées indépendantes des variables expérimentales. D_E est pris égal à $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$; $K_f = 1000 \text{ s}^{-1}$; $C^* = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$

Afin de comparer les diagrammes simulés aux résultats expérimentaux, la relation entre \bar{C}_P et les variables expérimentales telles que : pH, E et i doit être explicitée.

Le courant à l'interface métal / polymère peut s'écrire suivant Butler - Volmer :

$$\bar{i} = k_f \bar{C}_P - k_b \bar{C}_{QH} \quad (26)$$

$$\text{avec } k_f = k_f^0 \exp \frac{FE}{2RT} \text{ and } k_b = k_b^0 \exp -\frac{FE}{2RT}$$

Sachant que : $K_a = \frac{K_B}{K_F} = \frac{C_Q C_{H^+}}{C_{QH}}$ et $C^* = C_P + C_Q + C_{H^+}$ en supposant que $\alpha = 0.5$.

\bar{C}_P et \bar{C}_{QH} s'éliminent de l'équation (26) et \bar{C}_Q s'écrit :

$$\bar{C}_Q = \frac{K_a (k_f C^* - i)}{\bar{C}_{H^+} (k_f + k_b) + K_a k_f} \quad (27)$$

Pour de grandes valeurs de E, $k_f \gg k_b$ et nous en déduisons :

$$\bar{C}_P = \frac{K_a}{C_{H^+} + K_a} \left(C^* - \frac{i}{k_f} \right) \quad (28)$$

La dépendance expérimentale des impédances EHD avec le potentiel E est donc expliquée par une augmentation de \bar{C}_Q .

La dépendance de la fréquence avec le pH (figure IV.3) est expliquée par une diminution de C_{H^+} et donc une augmentation de C_Q . Les résultats simulés pour différentes concentrations de C_{H^+} sont donnés sur le tableau 5.

pH	3.5	3	2.5	2	1
$[H^+]$ (mol/cm ³)	3.1610^{-7}	10^{-6}	3.1610^{-5}	10^{-5}	10^{-4}
C_Q (x 10 ³) (mol/cm ³)	0.988	0.987	0.985	0.979	0.899

Tableau 5: Valeurs de C_Q calculées par simulation pour différentes valeurs du pH

Le diagramme simulé pour trois valeurs de pH est donné sur la figure IV.19.

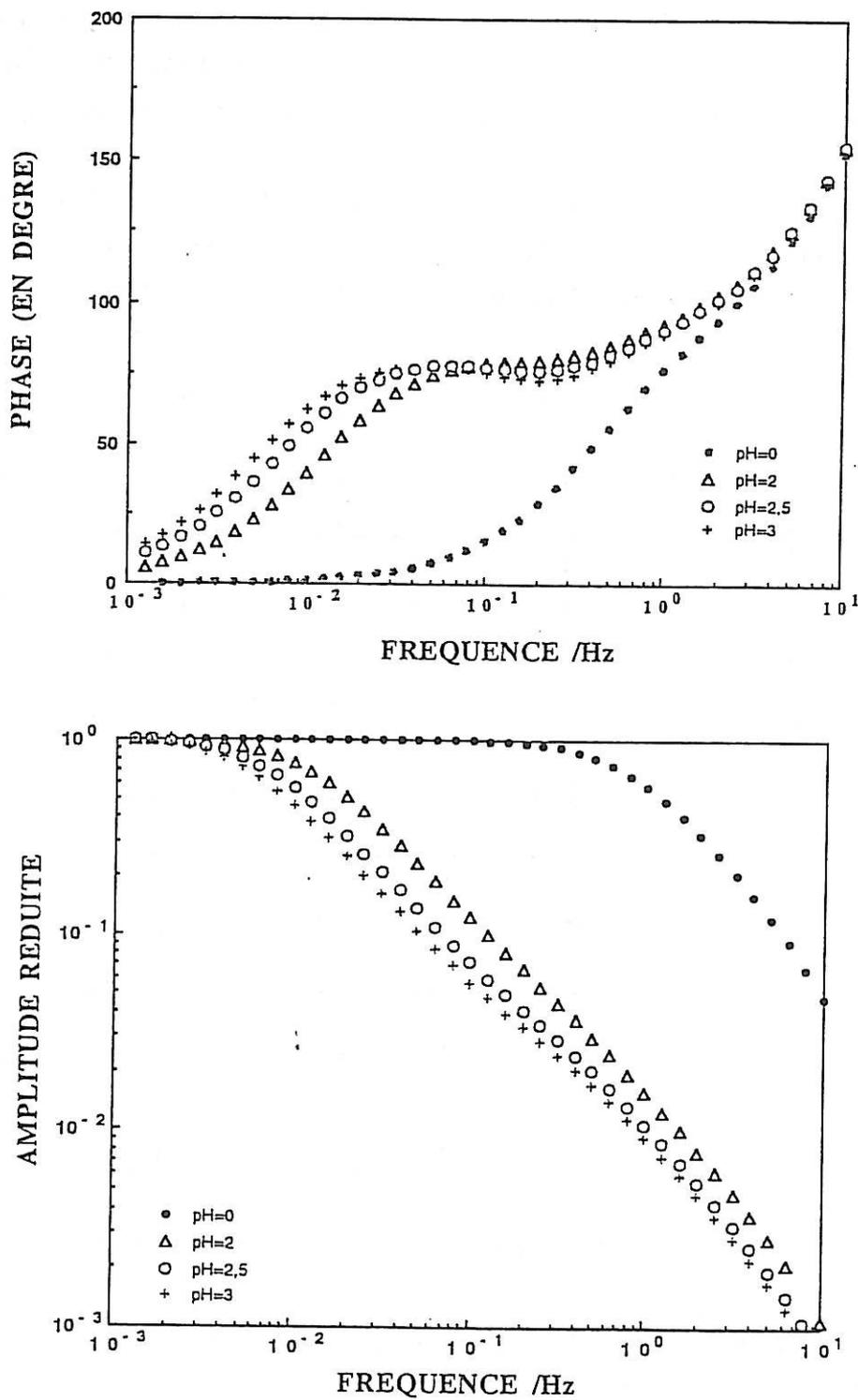


Figure IV.19 :

Amplitude et phase de l'impédance EHD simulées pour différents pH:
 $\Omega=3000$ rpm ; $i=90\mu\text{A}$; $D_E=10^{-4}$ cm²/s ; $C=10^{-6}$ mol/cm³ ;
 $\phi=300$ nm ; $KB/KF=10^{-3}M$; $E_0-E_{eq}=0.35V$; $C^*=10^{-3}$ mol/cm³.

La diminution de C_{H^+} introduit également un déplacement vers les basses fréquences. En effet, pour des valeurs de C_{H^+} du même ordre de grandeurs que K_a , $|\omega^*| > \omega$, les diagrammes d'impédances EHD se trouvent donc déplacés vers les basses fréquences.

Enfin, l'augmentation de la vitesse de rotation Ω et la concentration en substrat implique des courants stationnaires élevés et donc des valeurs de C_Q faibles. Les valeurs de C_Q pour différentes vitesses de rotation et différentes concentrations sont rassemblées dans les tableaux 6 et 7 :

Ω (tour/mn)	300	900	1800	3000
C_Q (10^3) en (mol/cm^3)	0.995	0.9927	0.9904	0.9879

Tableau 6: Valeurs de C_Q pour différentes vitesses de rotation.

C (mol/cm^3)	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
C_Q (10^3) (mol/cm^3)	0.9979	0.9879	0.964

Tableau 7 : Valeurs de C_Q pour différentes concentrations en substrat redox.

Les diagrammes simulés (figures IV.20 et IV.21) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (figures IV.4 et IV.5).

Enfin, la variation de l'épaisseur du film dans les simulations de 100 nm à 1000 nm montre un léger déplacement de la fréquence caractéristique vers les basses fréquences quand l'épaisseur du film croît (figure IV.22) ce qui reproduit bien le résultat expérimental obtenu (figure IV.7).

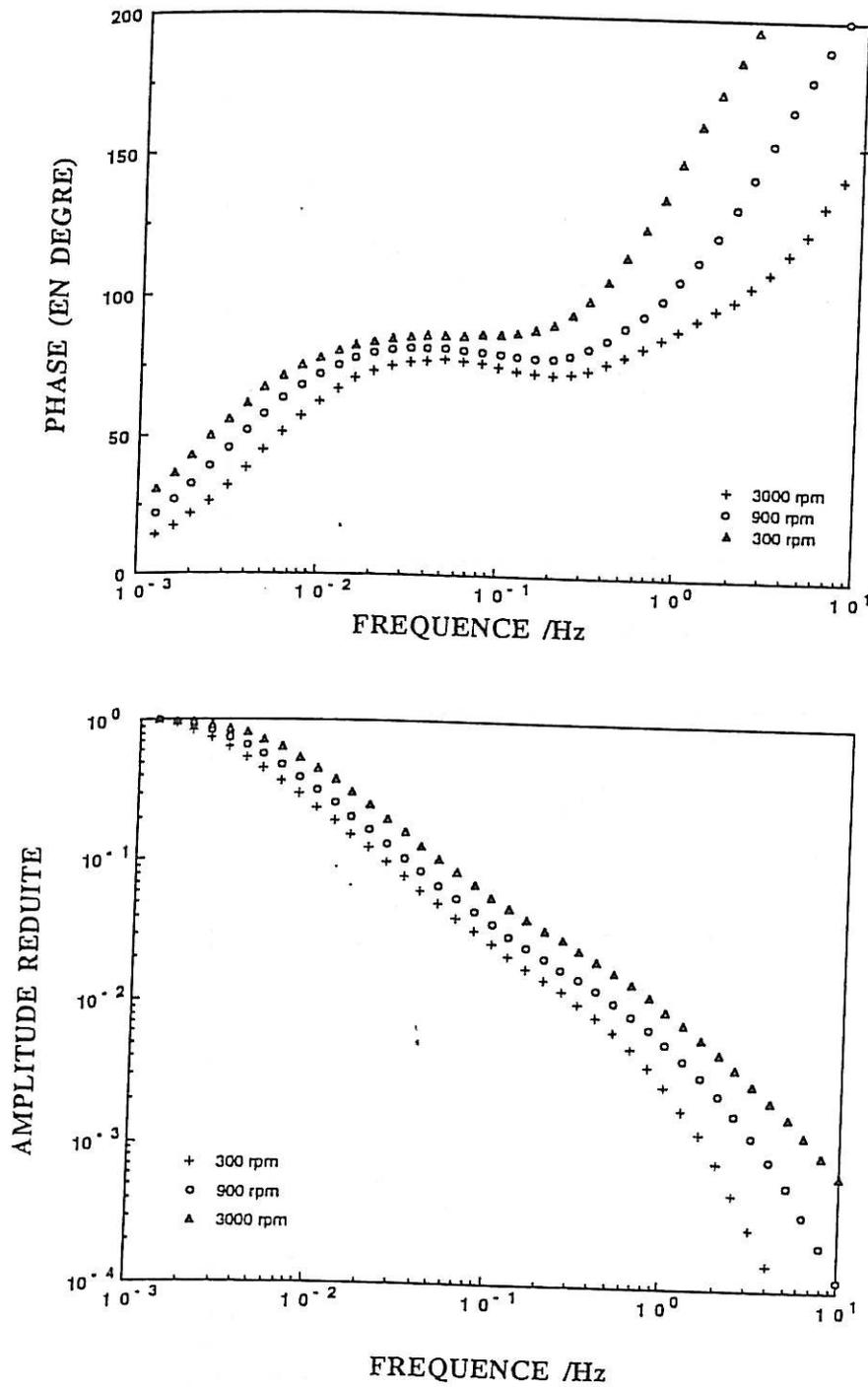


Figure IV.20 :

Amplitude et phase de l'impédance EHD simulées pour différentes vitesses de rotation. $D_E = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$; $C = 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$; $\phi = 300 \text{ nm}$
 $K_B/K_F = 10^{-3} M$; $E - E_{eq} = 0,35 \text{ V}$; $C^* = 10^{-3} M$.

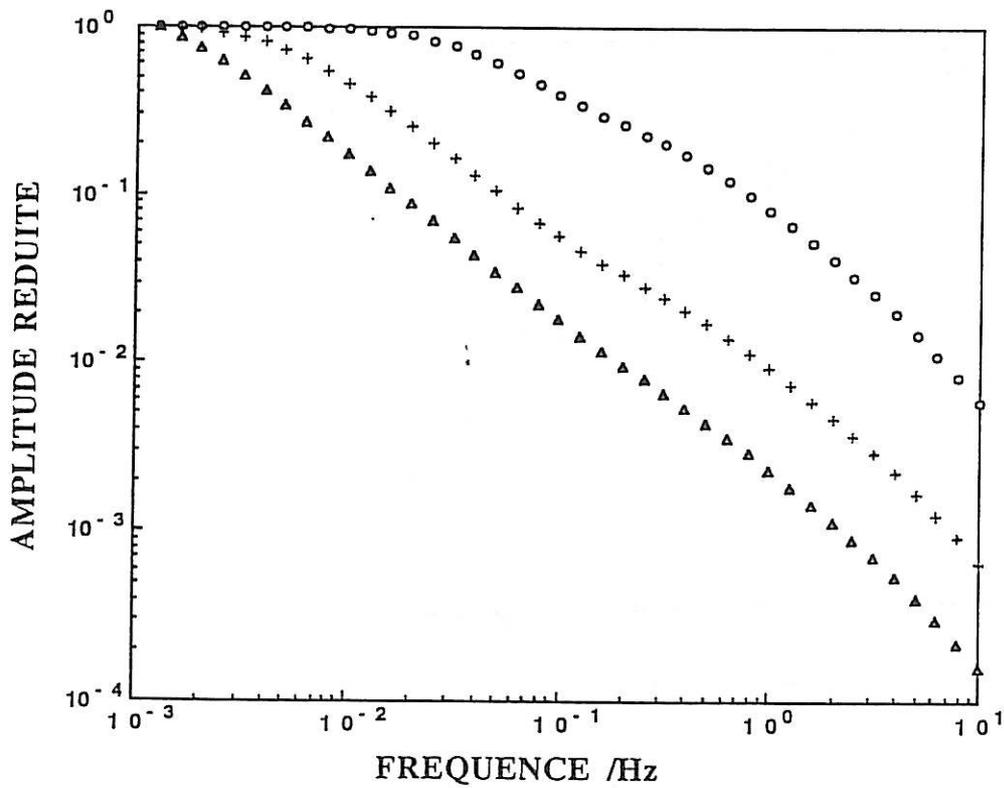
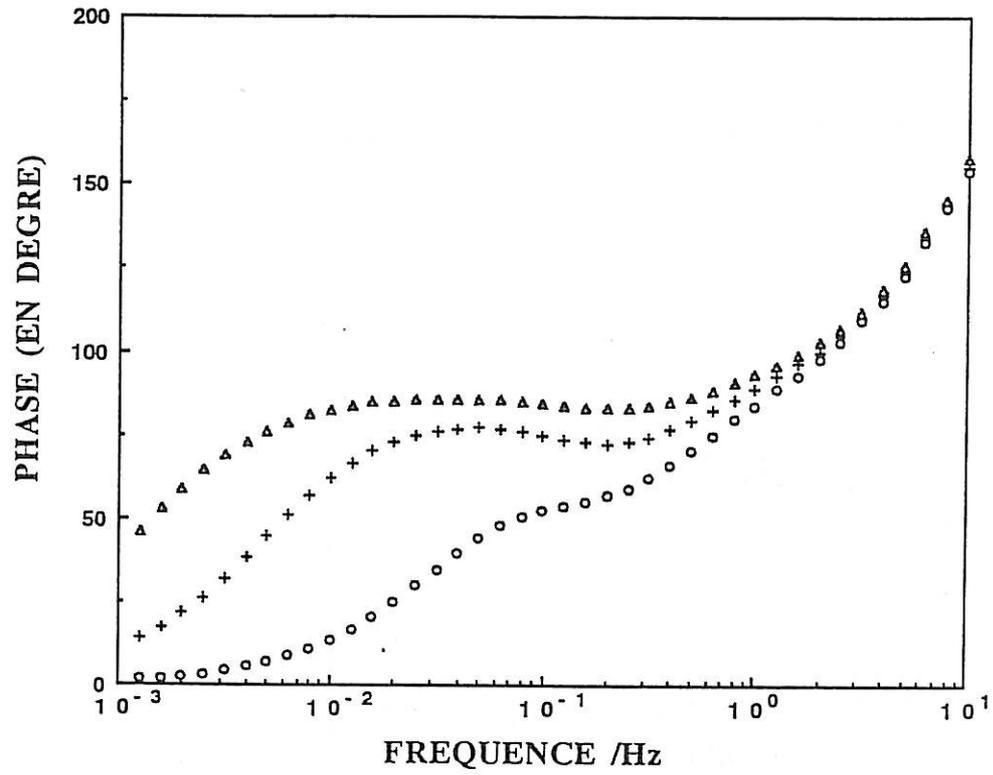


Figure IV.21 : Amplitude et phase de l'impédance EHD simulées pour différentes concentrations en substrat redox
 (Δ) 10^{-5} mol/cm³, (+) 10^{-6} mol/cm³, (o) 10^{-7} mol/cm³

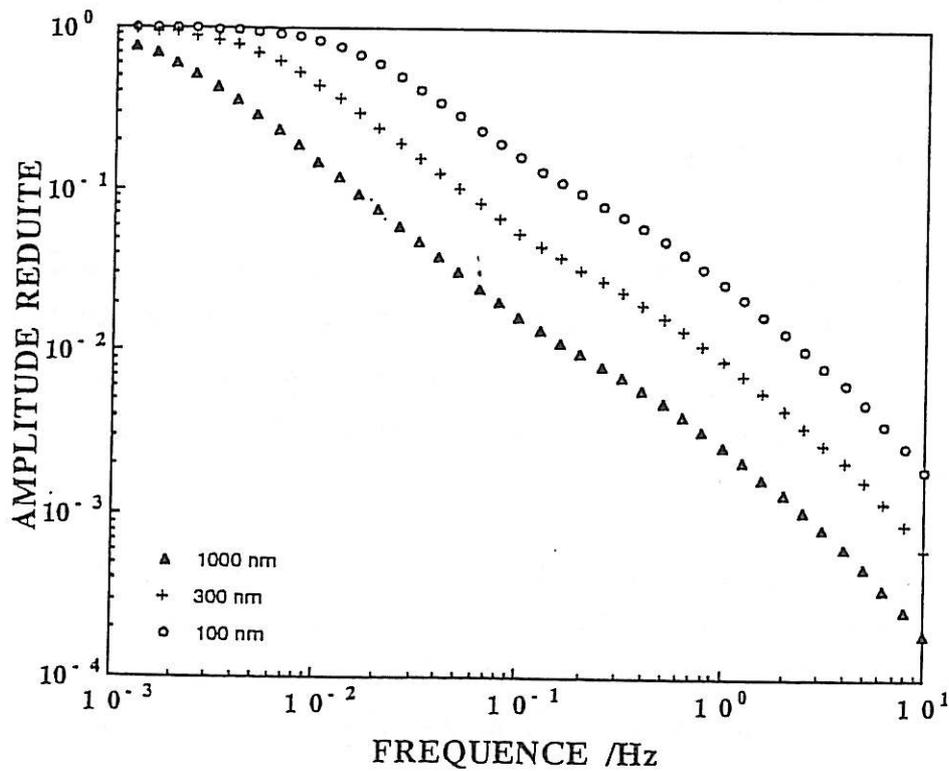
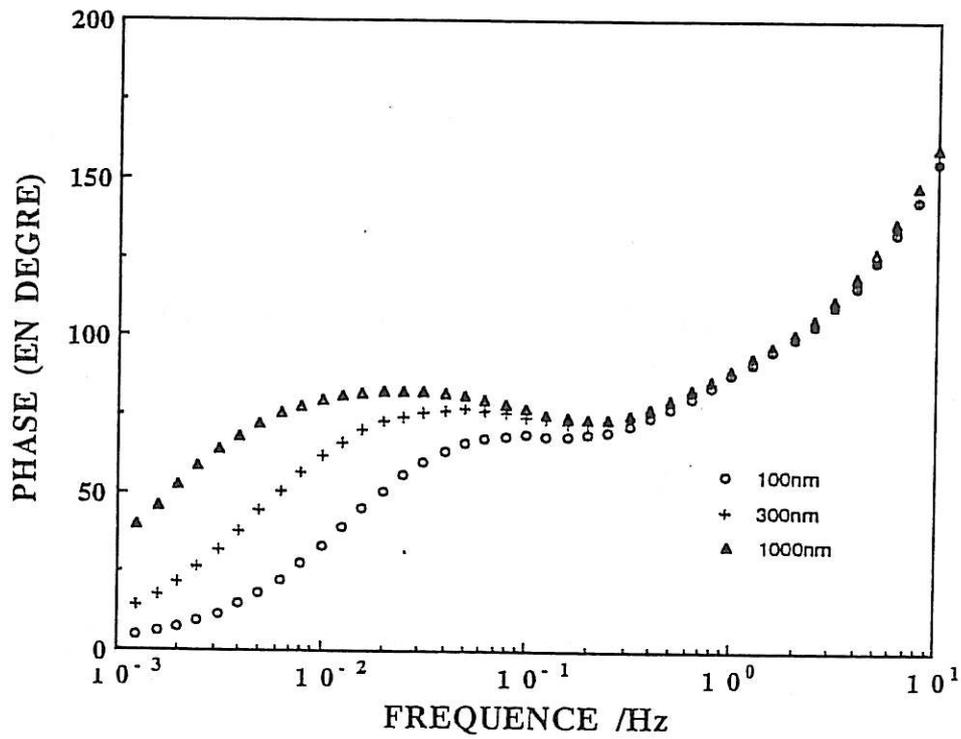


Figure IV.22 : Amplitude et phase de l'impédance EHD simulée pour différentes épaisseurs du films de PANI.

Les simulations des impédance ac sont faites en considérant une capacité de double couche de 100 μF en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_t (figure IV.23). R_t est défini par:

$$R_t^{-1} = k_f \frac{F}{2RT} \bar{C}_Q + k_b \frac{F}{2RT} \bar{C}_{QH} \quad (28)$$

En supposant que $\alpha = 0.5$ et en éliminant \bar{C}_P et \bar{C}_{QH} à partir des équations (1) et (4); R_t peut s'exprimer en fonction de \bar{C}_Q et \bar{C}_{H^+}

$$R_t^{-1} = k_f \frac{F}{2RT} C^* - \frac{F}{2RT} \bar{C}_Q \left[k_f \frac{k_a + \bar{C}_{H^+}}{k_a} - k_b \frac{\bar{C}_{H^+}}{k_a} \right] \quad (29)$$

Si nous remplaçons \bar{C}_Q par sa valeur donnée dans l'équation (28) et en considérant que $C^* \gg i / k_f$, R_t se simplifie en :

$$R_t^{-1} = \frac{F}{2RT} i + \frac{F}{2RT} \frac{C^* \bar{C}_{H^+}}{\bar{C}_{H^+} + K_a} k_b \quad (30)$$

$$\text{où } k_b = k_b^0 \exp \frac{FE}{2RT}$$

Le second terme de l'équation (30) décroît pour des concentrations en \bar{C}_{H^+} décroissantes et pour des potentiels E croissant, alors que le terme $\frac{F}{2RT} i$ reste constant (les expériences étant faites sur le plateau de diffusion). Le modèle prévoit donc une augmentation de R_t avec le pH et le potentiel comme observé expérimentalement sur les figures IV.10 et IV.14.

Les variations expérimentales de R_t avec la vitesse de rotation Ω et la concentration en substrat C à potentiel ou pH constant (Figure IV.11-12) s'explique aisément d'après l'équation (30). En effet, l'augmentation de la concentration et de la vitesse de rotation implique une augmentation du courant limite donc de la quantité $\frac{F}{2RT} i$.

Le tableau 8 compare les variations de R_t expérimentales aux variations de R_t prévues par la formule (30) et montre une cohérence parfaite entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique.

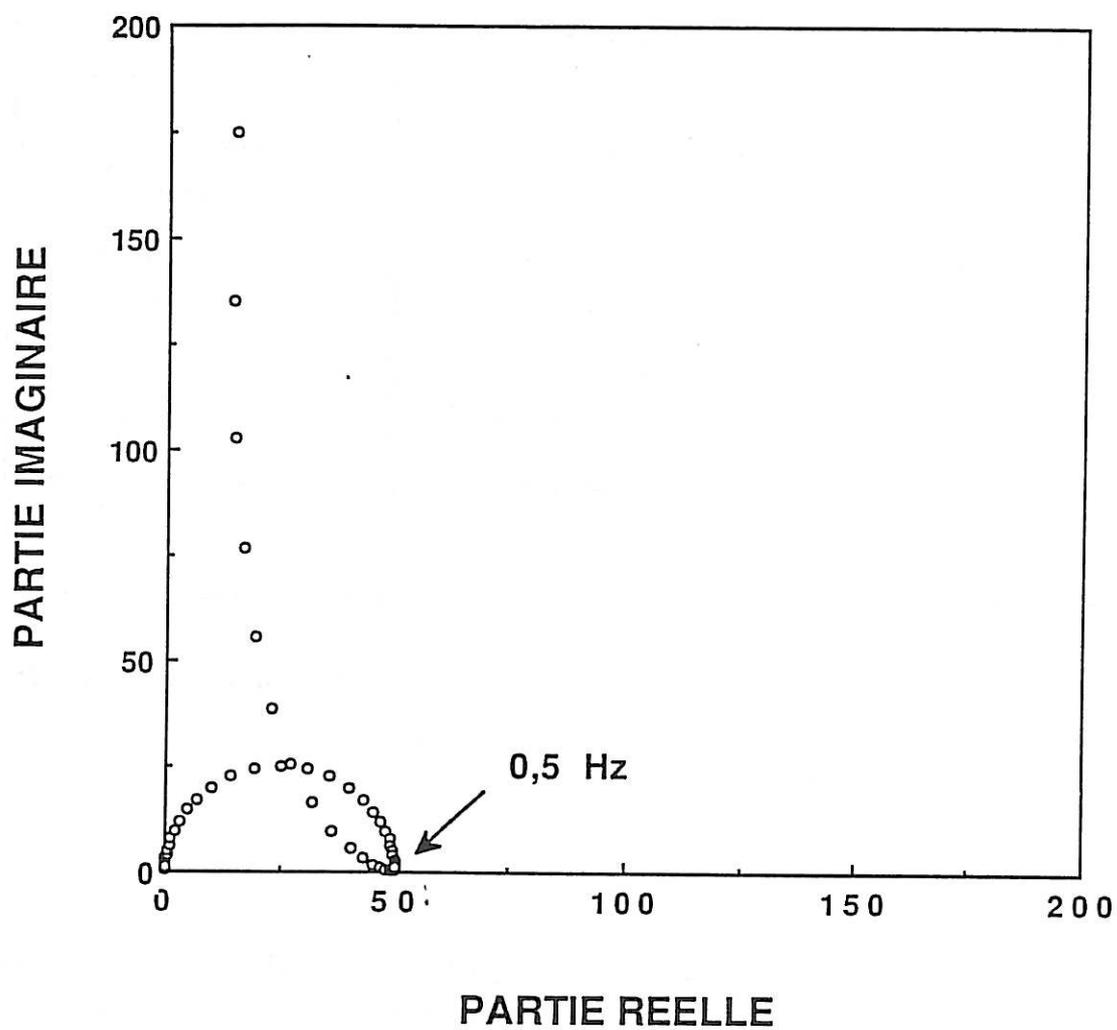


Figure IV.23 : Diagramme d'impédance ac simulé
 $pH=3$; $\Omega = 3000 \text{ rpm}$; $D_e = 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$; $C_d = 100 \mu F$

paramètres	R_t	
	Théoriques	Expérimentales
$C \nearrow$	diminue \searrow	diminue \searrow
$\Omega \nearrow$	diminue \searrow	diminue \searrow
$E \nearrow$	augmente \nearrow	augmente \nearrow
pH \nearrow	augmente \nearrow	augmente \nearrow
$\phi \nearrow$	=	=

Tableau 8 : Variations de R_t expérimentales et théoriques avec les différents paramètres.

Conclusion

Nous avons étudié l'oxydation du ferrocyanure entre pH 0.6 et 3 sur une électrode modifiée par la PANI. Dans tout le domaine de pH, il n'y a pas de limitation par le transport de charge à travers le film et l'on observe des courants limites de diffusion indépendants du pH pour les vagues d'oxydation et de réduction .

En régime transitoire, les résultats obtenus en impédance ac et EHD autour d'un pH de 2.5 sont différents de ceux obtenus en milieu acide (pH \approx 0). Cette modification n'apparaît que sur la vague d'oxydation du ferrocyanure. En impédance EHD, elle se traduit par une relaxation basse fréquence. La fréquence caractéristique du phénomène est indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode, du potentiel anodique appliqué, de la concentration en substrat redox, mais dépend étroitement du pH de la solution et de l'épaisseur du film. En impédance ac, le phénomène se traduit par une variation de la résistance de transfert de charge en fonction

des différents paramètres expérimentaux étudiés. En outre, la variation de la partie réelle à basse fréquence est non monotone et peut devenir dans certains cas négative.

Nous avons enfin, établi un modèle cinétique qui décrit le comportement de la PANI à pH moyennement acide vis à vis d'une réaction de médiation dans son étape d'oxydation. Comme le phénomène de relaxation est inexistant sur le palier de réduction ainsi que sur la PNMA, le modèle établi prend en compte l'équilibre de protonation de la forme imine de l'éméraldine. Les résultats EHD simulés reproduisent bien la dépendance de la fréquence caractéristique expérimentale avec la vitesse de rotation de l'électrode, la concentration en substrat redox, le potentiel et le pH de la solution.

REFERENCES

- [1] J. C. CHIANG et A. G. MACDIARMID, *Synth. Met.*, 13 (1986) 193.
- [2] J. P. TRAVERS et M. NECHTSCHHEIN, *Synth. Met.*, 21 (1987) 135.
- [3] C. MENARDO, N. NECHTSCHHEIN, A. ROUSSEAU, J. P. TRAVERS et P. HANY., *Synth. Met.*, 25 (1988) 311.
- [4] D. ORATA et D. A. BUTTRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3574.
- [5] K. SHINAZU, K. MURAKOSHI et H. KITA, *J. Electroanal. Chem.*, 277 (1990) 347.
- [6] M. LAPKOWSKI et E. M. GENIES, *J. Electroanal. Chem.*, 284 (1990) 127.
- [7] S. CORDOBA-TORRESI, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI et R. TORRESI, *J. Electroanal. Chem.*, 290 (1990) 269.
- [8] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI et B. TRIBOLLET, *J. Electroanal. Chem.*, 264 (1989) 57
- [9] C. DESLOUIS, M. M. MUSIANI et B. TRIBOLLET, *J. Electroanal. Chem.*, 264 (1989) 37.
- [10] N. COMISSO, S. DAOLIO, G. MENGOLI, R. SALMASO, S. ZECCHIN et G. ZOTTI, *J. Electroanal. Chem.*, 255 (1988) 97.
- [11] A. G. MACDIARMID, J.C. CHIANG et A.F. RICHTER, *Synth. Met.*, 18 (1987) 285.
- [12] A. RAY, A.F. RICHTER et A. G. MACDIARMID, *Synth. Met.*, 29 (1989) 151.
- [13] N. KALAJI, L. NYLHOM et L.M. PETER, *J. Electroanal. Chem.*, 313 (1991) 271.

- [14] E.M. GENIES, A. BOYLE, M. LAPKOWSKY et C. TSINTAVIS, *Synth.Met.*, 36 (1991) 139.
- [15] A. G. MACDIARMID et A.J. EPSTEIN, *Farady Discuss. Chem. Soc.*, 88 (1989) 317.
- [16] G.E. AUSTRAS, G. WAY, A.J. MACDIARMID, K. DOBLHOFER et C. ZHONG, *Ber.Bunsenges. Phys. Chem.*, 95 (1991) 1381.
- [17] T. KOBAYASHI, H. YONEYAMA, et H. TAMURA, *J.Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 281.
- [18] C. P. ANDRIEUX et J. M. SAVEANT, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 377.

CHAPITRE V

**ETUDE DU PROCESSUS DE
TRANSPORT IONIQUE**

V.1. Introduction

La microbalance à quartz est une méthode extrêmement sensible qui permet de mesurer dans des conditions idéales des variations de masse de l'ordre d'une dizaine de nanogramme.

L'utilisation de cette technique pour suivre l'évolution de masse lors du dopage / dédopage du polymère conducteur permettra de remonter à plusieurs informations sur les échanges d'espèces à l'interface film / électrolyte.

J.H. Kaufman et K.K. Kanazawa [1] furent les premiers à utiliser cette technique pour l'étude de l'oxydo-réduction du polypyrrole. Ils ont en effet, montré que lors de la réduction électrochimique du polypyrrole, la neutralité de charge électrique est réalisée par l'insertion du cation Li^+ et non pas par une expulsion de l'anion. Plusieurs travaux récents ont été effectués sur ce polymère lors de son dopage ou son électropolymérisation [2-5]. K. Naoï et *al* [3] ont démontré que le mouvement d'ions (anions ou cations) dépendait largement de la taille des anions utilisés pendant l'électropolymérisation du polymère : soit une insertion d'anion lors de l'oxydation si le film est formé dans un milieu constitué de petits anions ; soit au contraire, une expulsion de cations solvatés dans le cas où le film est préparé en solution composée de gros anions tels que le polystyrène sulfonate (PSS^-) ou le polyvinylsulfonate (PVS^-).

D'autres polymères, notamment le polyvinylferrocène [6] ou le polyméthylthiophène [7,8] ont également été étudiés par la même technique au cours de leur électropolymérisation. Rishpon et *al* [9] se sont intéressés à la croissance de la polyaniline par électrogravimétrie et ellipsométrie. Orata et Buttry [10], ont suggéré un schéma de transition isolant - conducteur relativement simple, grâce à des mesures électrochimiques et électrogravimétriques sur la polyaniline en fonction de son état d'oxydation et du pH de la solution. Les anions sont incorporés durant cette première transition alors que peu, sinon aucun, transport de solvant n'accompagne l'insertion d'anion. L'expulsion des protons se déroule en milieu très acide.

Rappelons que la polyaniline présente deux processus redox distincts. Le premier processus correspond au passage de la leucoéméraldine (forme réduite isolante) à l'éméraldine, le second correspond au passage de l'éméraldine à la pernigraniline.

D'autres travaux sur la polyaniline ont été consacrés à l'étude du dopage / dédopage du film dans des milieux non aqueux [11]. Nous avons entrepris une étude sur le mode

d'insertion de charge de la polyaniline en milieu acide et moins acide par la microbalance à quartz pour compléter nos résultats expérimentaux obtenus en impédance ac et EHD (chapitre IV).

Ensuite, nous allons appliquer cette technique au système nettement moins étudié qu'est le polyéthylcarbazole. En effet, ce polymère montre des similitudes évidentes avec la polyaniline, notamment la nécessité d'une forte acidité pour assurer la conductivité et les deux étapes d'oxydation dont la deuxième conduit à une dégradation partielle du polymère.

V.2. Principe de fonctionnement de la QCM

Sauerbrey a montré pour la première fois que le changement de fréquence fondamental d'oscillation d'un cristal de quartz piezoélectrique (figure 1) est proportionnel à l'écart de masse à sa surface [12].

L'utilisation d'un cristal de quartz dit "coupe AT" qui fonctionne suivant un mode de vibration de cisaillement en épaisseur (figure 2a), est mieux adapté pour des mesures in-situ [13]. Le terme AT signifie que le quartz est découpé suivant une orientation bien définie par rapport aux axes cristallographiques (figure 2b). Sa fréquence de résonance est peu sensible aux variations de température à condition de rester au voisinage de la température ambiante.

La fréquence de résonance pour un tel cristal est selon la référence [12] :

$$f_r = \frac{dN}{m} \quad (1)$$

où d est la densité du quartz et $N = \frac{V}{2}$, V étant la vitesse de propagation de l'onde et m la masse du cristal quartz par unité de surface.

Rappelons qu'une tension électrique est appliquée entre les deux faces de la lame de quartz pour qu'il y ait oscillation.

Dans le cas d'un dépôt uniforme de masse très petite devant celle du quartz, La variation de fréquence Δf accompagnant un dépôt de masse Δm est :

$$\Delta f = - \frac{f_r^2}{dN} \Delta m \quad (2)$$

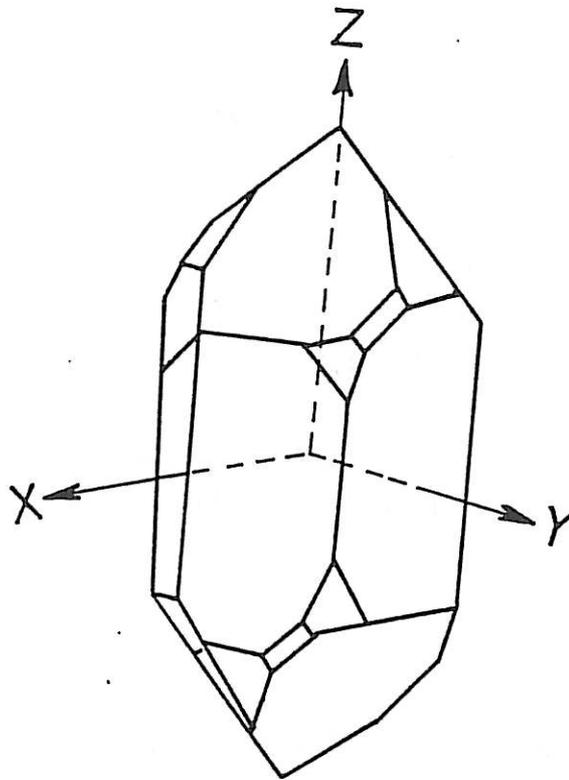


Figure V.1. : Cristal de quartz représenté dans l'espace et muni de ses axes principaux OX , OY , OZ .

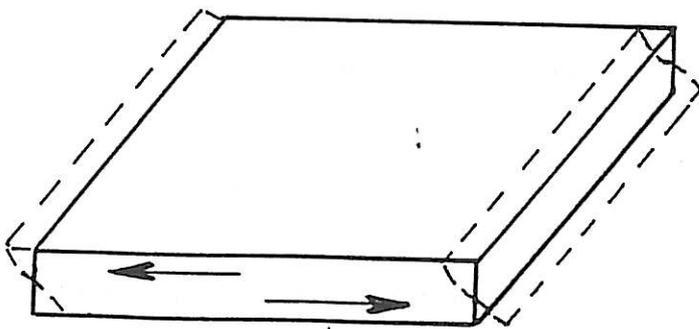


Figure V.2.a : Représentation schématique de la vibration de cisaillement en épaisseur.

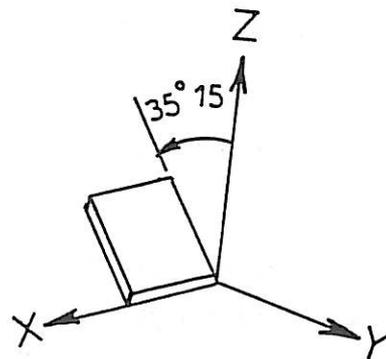


Figure V.2.b : Angles de coupe d'un cristal de coupe AT.

Avec la densité du quartz $d = 2.65 \text{ g/cm}^3$, et la vitesse de propagation de l'onde de la coupe AT, $V = 3340 \text{ ms}^{-1}$, on en déduit :

$$\Delta f = -2.2610^{-6} f_r^2 \Delta m \quad (3)$$

où f_r est exprimé en Hz et Δm en g cm^{-2} .

Ce résultat a été démontré par Sauerbrey dans le vide. Pour un oscillateur à quartz, dit coupe AT, de fréquence minimale égale à 6 MHz, la variation de fréquence observée est égale à :

$$\Delta f = -8.15.10^7 \Delta m.$$

Ce qui implique l'addition d'une substance de 12.5 ng/cm^2 pour une diminution de fréquence de 1 Hz.

L'application de la microbalance à quartz en cinétique électrochimique fût introduite par Nomura en 1981 pour détecter des concentrations de 10^{-9} M d'argent [14].

K. K. Kanazawa et J.G. Gordon [15] ont élaboré une théorie qui exprime la variation de la fréquence d'oscillation d'un cristal de quartz en contact avec un liquide en fonction de sa densité et de sa viscosité, par rapport à sa valeur dans le vide f_o :

$$\Delta f = - f_o^{3/2} \left(\frac{\rho_L \eta_L}{\pi \rho \mu} \right)^{1/2} \quad (4)$$

où ρ_L et η_L représentent respectivement densité et viscosité du liquide et ρ et μ densité et vitesse de propagation du quartz.

De même, Bruckenstein et Shay [16] ont vérifié expérimentalement que lorsqu'une des faces de quartz est en contact avec un liquide, la fréquence de résonance du quartz dépend essentiellement de la densité et de la viscosité du liquide et est indépendante du volume de la solution et de la hauteur du liquide.

De plus, d'après leur approche théorique, ils confirment que la sensibilité à la variation de masse in situ déterminée par électrodéposition d'argent reste identique à celle trouvée par Sauerbrey dans le vide, c'est-à-dire $k = 2.26 \cdot 10^{-6} \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$.

$$\Delta f = -2.26 \cdot 10^{-6} f^{2/3} (\eta_L \rho_L)^{1/2} \quad (5)$$

Ils ont ensuite appliqué la technique à l'étude de monocouches d'oxygène absorbé durant l'oxydation de l'or en acide perchlorique [17].

Dans la suite de ce travail, nous écrivons que la variation de fréquence est reliée à la variation de masse par :

$$\Delta f = -k \Delta m. \quad (6)$$

avec $k = 5.2 \cdot 10^7 \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$, déterminé par calibration d'un cristal de quartz lors d'un dépôt électrolytique d'argent effectué dans notre laboratoire par R. Torresi [18].

V.3. Etude sur le mode d'insertion de charge de la polyaniline

V.3.1. Relation masse charge

Le calcul de la charge emmagasinée à la surface, si l'électrode est parfaitement bloquante, est effectué par intégration du courant :

$$dQ = i dt. \quad (7)$$

Si v est la vitesse de balayage $v = \frac{dE}{dt}$, nous pouvons écrire au cours de l'oxydation anodique que :

$$\Delta Q_a = \int_{-0.2}^x i v^{-1} dE = v^{-1} \int_{-0.2}^x i dE \quad (8)$$

De même, la charge impliquée pendant le processus cathodique peut s'exprimer de la même façon avec un signe négatif.

$$\Delta Q_c = - \int_{-0.2}^x i v^{-1} dE. \quad (9)$$

A un potentiel donné, nous pouvons calculer la quantité d'électricité impliquée à partir du voltamogramme.

En appliquant l'équation (6), nous déterminons la variation de masse à l'aide d'un oscillateur à quartz.

En appliquant et en considérant l'électroneutralité du film, nous avons :

$$\Delta Q = \frac{\Delta m zF}{M} \quad \text{avec} \quad \Delta m = - \frac{\Delta f}{k} \quad (10)$$

z : charge de l'ion.

F : constante de Faraday = 96500 C.

M : masse molaire apparente de l'ion dopant.

d'où

$$M = \frac{\Delta m zF}{\Delta Q} = - \frac{\Delta f zF}{k \Delta Q} \quad (11)$$

V.3.2. Mesures quasi-stationnaires

a) Solution acide pH = 0.6

La lame du cristal de quartz est fournie avec un dépôt d'or sur chaque face en forme de disque de 5 mm de diamètre. Nous avons utilisé l'un de ces deux dépôts d'or comme électrode de travail.

La synthèse de la polyaniline a été réalisée dans la solution de HCl (1M) + aniline (0.15M) monomère par un cyclage de potentiel entre - 0.1 et 0.7 V/ECS à une vitesse de balayage égale à 50 mV/s.

La charge électrique impliquée pendant le balayage anodique, (c'est-à-dire vers les potentiels croissants), ou celle au cours du balayage cathodique augmente régulièrement avec l'épaisseur du film. Cette charge fournit une estimation de l'épaisseur de la couche de la polyaniline formée. Après cette procédure de synthèse, l'électrode est rincée à l'eau distillée, puis transférée dans la cellule électrolytique de travail exempte de l'aniline. Le film de polyaniline est ensuite soumis de nouveau à plusieurs cyclages de potentiel entre -0.2 et 0.6 V/ECS, jusqu'à l'obtention de voltammogrammes reproductibles.

En milieu fortement acide, nous avons d'abord entrepris l'étude du mode d'insertion de charges dans les solutions acides suivantes HCl, HNO₃ et HClO₄. Leur concentration ont été fixées à 0.25 M.

Nous recueillons sur deux tables traçantes (figure II.8), d'une part la réponse en courant (voltamogramme) et d'autre part, la réponse en masse (voltamassogramme) en fonction du potentiel. Les voltamogrammes et voltamassogrammes obtenus sont représentés sur la figure V.3.

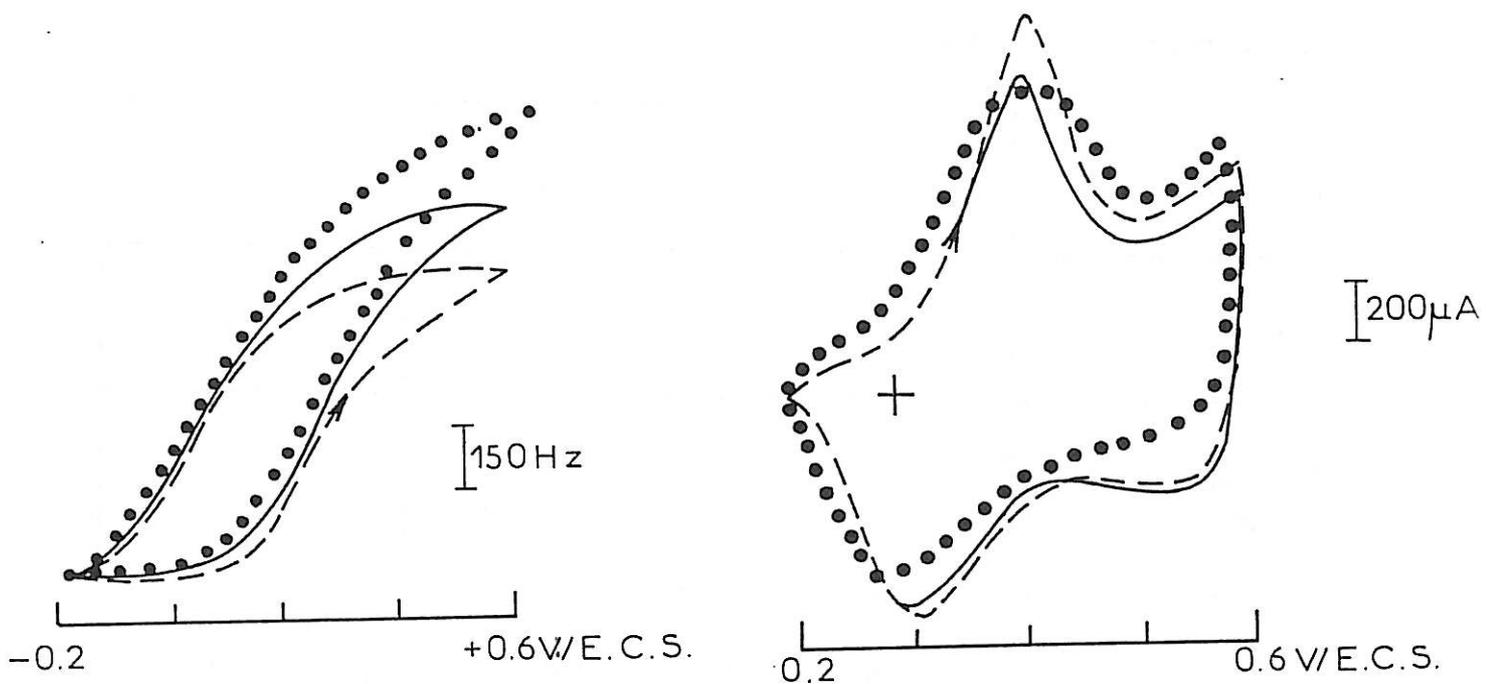


Figure V.3. - Voltamogrammes et voltamassogrammes dans différents électrolytes sur un film de polyaniline d'épaisseur 540 nm entre -0.2 et 0.6 V/ECS à une vitesse de 50 mV/s.

(---) HCl 0.25 M ; (—) HNO₃ 0.25 M (°°°°) HClO₄ 0.25 M.

La figure V.4 représente les variations charge-masse effectuées en balayage cathodique sur une couche de polyaniline d'épaisseur 540 nm avec différentes solutions HCl, HNO₃ et HClO₄, 0.25 M entre - 0.2 et 0.6 V.

Nous avons constaté par ailleurs, que la capacité calculée par intégration du voltamogramme du film cyclé dans une solution d'acide perchlorique est plus faible que la charge enregistrée dans HCl et HNO₃.

Des courbes charge-masse représentées sur la figure V.4, nous avons évalué pour les différents électrolytes utilisés, les pentes des droites, $p = \frac{\Delta m}{\Delta Q}$, et nous en avons déduit la masse molaire de l'ion dopant.

Anions	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HClO ₄ ⁻
M théorique	35,5	62	99,5
M calculée à partir de la QCM	40	60	90

Tableau 1 : masse molaire calculée à partir des courbes charge - masse en balayage cathodique dans HCl, HNO₃ et HClO₄ 0.25 M.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Orata et Buttry [10]. Il est à noter cependant, que durant l'oxydation du polymère une quantité de charge significative est passée alors que la variation de masse est nulle (voir voltmétrie cyclique et voltamogrammes figures V.3 et V.7). Cette variation ne peut être due qu'à une sortie de protons non détectable par la microbalance à quartz. Cette sortie de protons a récemment été confirmée par la technique d'effet mirage [19].

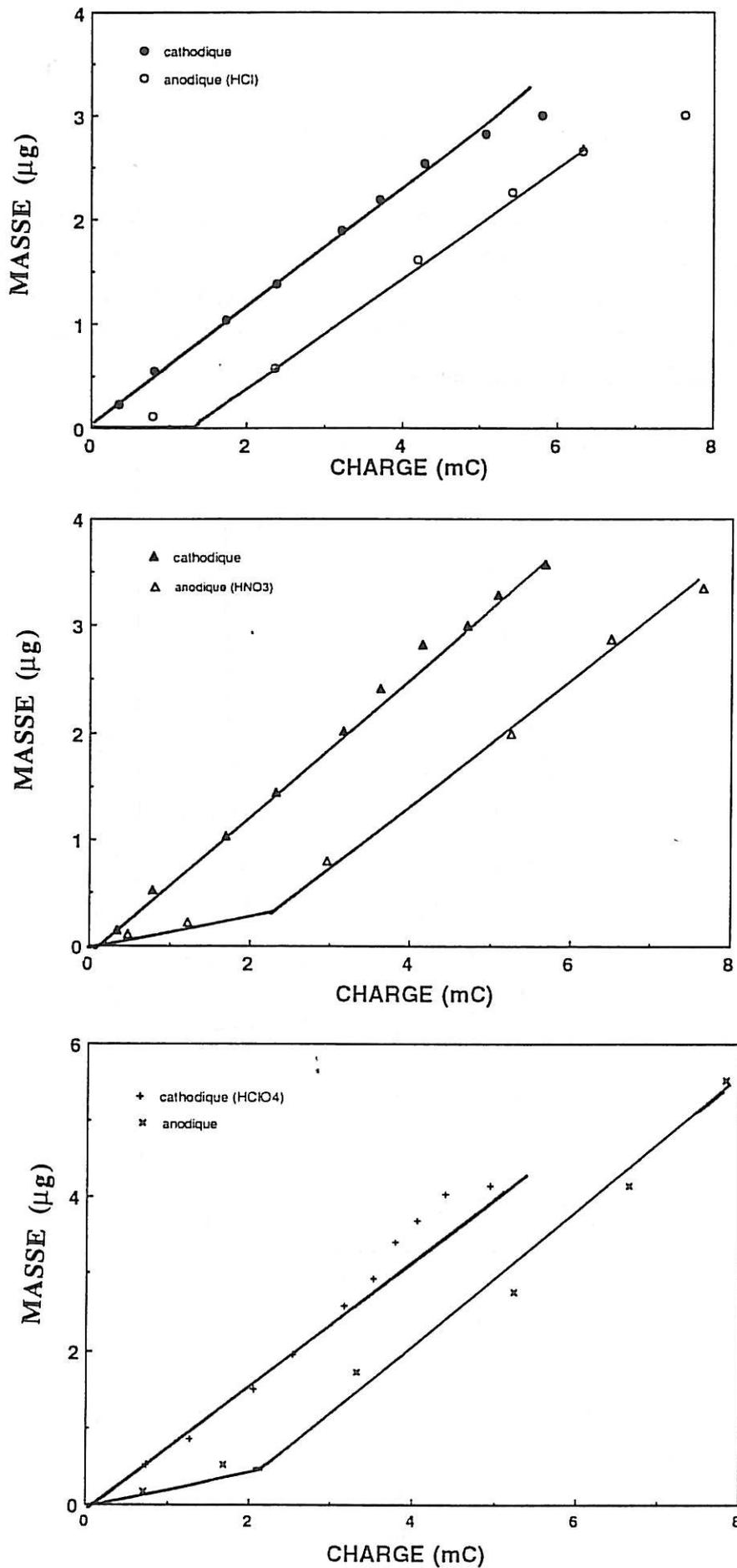


Figure V.4. - Courbes charge-masse pour une couche de polyaniline d'épaisseur 540 nm balayé entre -0.2 et 0.6V à 50mV/s.

b) Solution moyennement acide (pH = 3)

Nous avons effectué des expériences similaires sur une couche de polyaniline à pH = 2.7 et pH = 2.9 dans une solution tampon citrate. Les voltammogrammes et voltamassogrammes enregistrés à 50 mV/s ainsi que le voltamassogramme stationnaire (tracé point par point) sont représentés sur la figure V.5. Le pic d'oxydation est déplacé vers les potentiels plus cathodiques (de 220 mV à pH = 0.6 et 180 mV à pH = 3).

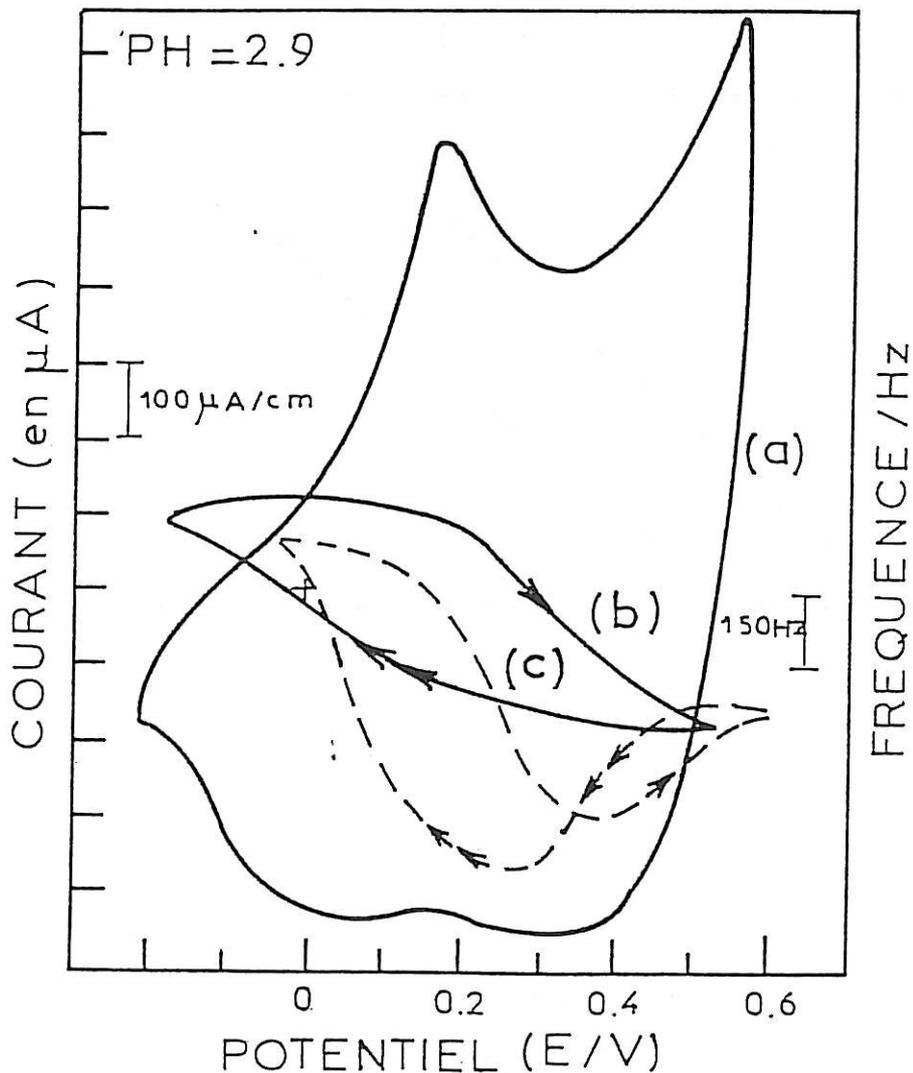


Figure V.5. - Couche de polyaniline d'épaisseur moyenne cyclée dans une solution tampon citrate pH = 2.9 à une vitesse de balayage de 50mV/s.

- a : voltammogramme $V_b = 50\text{mV/s}$*
b : voltamassogramme $V_b = 50\text{mV/s}$.
c : voltamassogramme $V_b = 0\text{ V/s stationnaire}$.

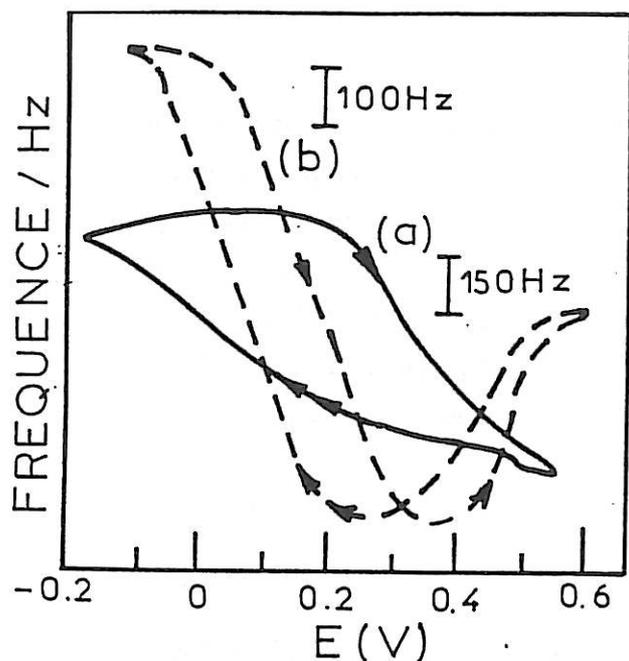


Figure V.6.a: Voltammogrammes obtenus à une vitesse de 50 mV/s (a) et à 0 V/s (b) dans une solution tampon pH = 2.7.

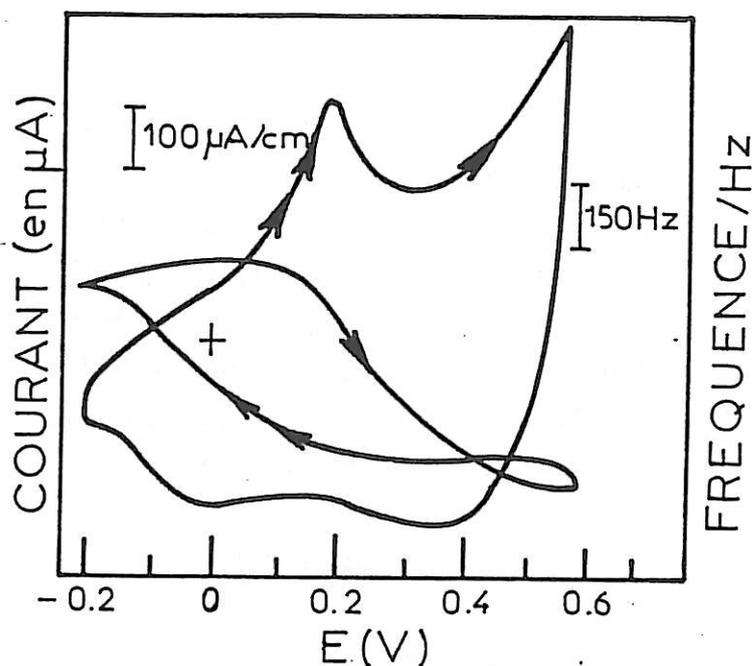


Figure V.6.b: Voltammogramme et voltammogramme d'une couche de PANI dans une solution tampon pH=2.7 à 25 mV/s

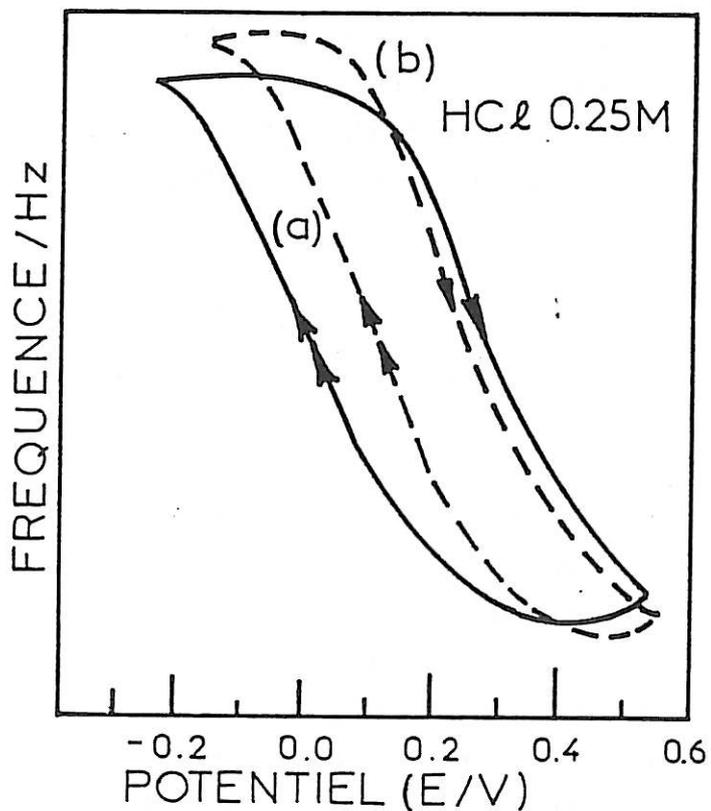
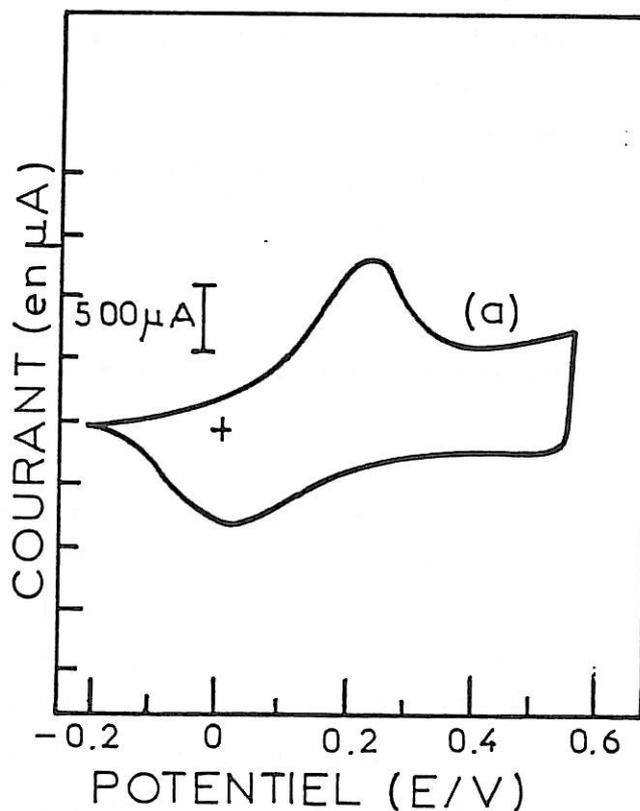


Figure V.7.: Voltammogramme et voltammogrammes correspondant à une couche de polyaniline dans une solution aqueuse HCl 0.25 M. Comparaison des voltammogrammes obtenus à 50 à mV/s (courbe a) et à 0 V/s (courbe b).



Aux deux pH de 2.7 et 2.9, les voltamogrammes présentent une caractéristique intéressante (figures V.5.C et V.6.). En effet, à des potentiels supérieurs à 300 mV, on observe une augmentation nette de la fréquence donc une diminution de masse. Nous n'avons pas observé un tel phénomène en milieu plus acide même en régime stationnaire (figure V.7). Un phénomène identique a déjà été signalé par Orata et Buttry [10] pour des potentiels supérieurs à 600 mV ainsi que par C. Barbero et *al* [20] dans leur étude comparative entre polyaniline et poly-N-méthylaniline. Mais à notre connaissance, aucun de ces auteurs ne s'est intéressé au comportement de la polyaniline à pH = 3.

V.3.3. Discussion

Le mécanisme d'insertion de charge proposé par plusieurs auteurs [10,11] est le suivant : quand le film de polyaniline est oxydé, la formation de sites cationiques ou de radicaux cations (polarons) dans la chaîne polymérique et la charge positive résultante implique une insertion d'anion pour maintenir l'électroneutralité du film. D'où, l'augmentation de masse de la polyaniline durant le premier processus redox. Quand nous inversons la direction de balayage, nous observons de façon significative une perte de masse correspondant à la libération d'anions. La perte de masse observée à des potentiels plus anodiques ($E > 600$ mV) est attribuée au second processus redox de la polyaniline, accompagnée d'une déprotonation des groupements imines de la polyaniline [10]. D'où le mécanisme proposé dans la littérature pour des solutions acides (schéma 1).

Dans nos expériences à pH voisin de 3, nous avons observé cette perte de masse à des potentiels supérieurs ou égaux à 300 mV (soit 300 mV d'écart avec les résultats d'autres auteurs [10,11,20]).

Nous avons relié cette perte de masse à l'équilibre de protonation acide-base de la forme émeraude (forme intermédiaire du schéma 1) qui se trouve précisément autour de 3 d'après les données de la littérature. La forme émeraude se déprotonne donc à pH voisin de 3 suivant le schéma 1 donné au chapitre IV. Les résultats obtenus par la microbalance confirment les résultats obtenus en impédance EHD et ac en ce qui concerne le phénomène de relaxation observé sur les couches de polyaniline sur le palier d'oxydation du ferrocyanure. Cette perte de masse s'explique aisément par le fait qu'une déprotonation du film (libération de H^+) implique nécessairement une libération d'anions pour établir l'électroneutralité du film .

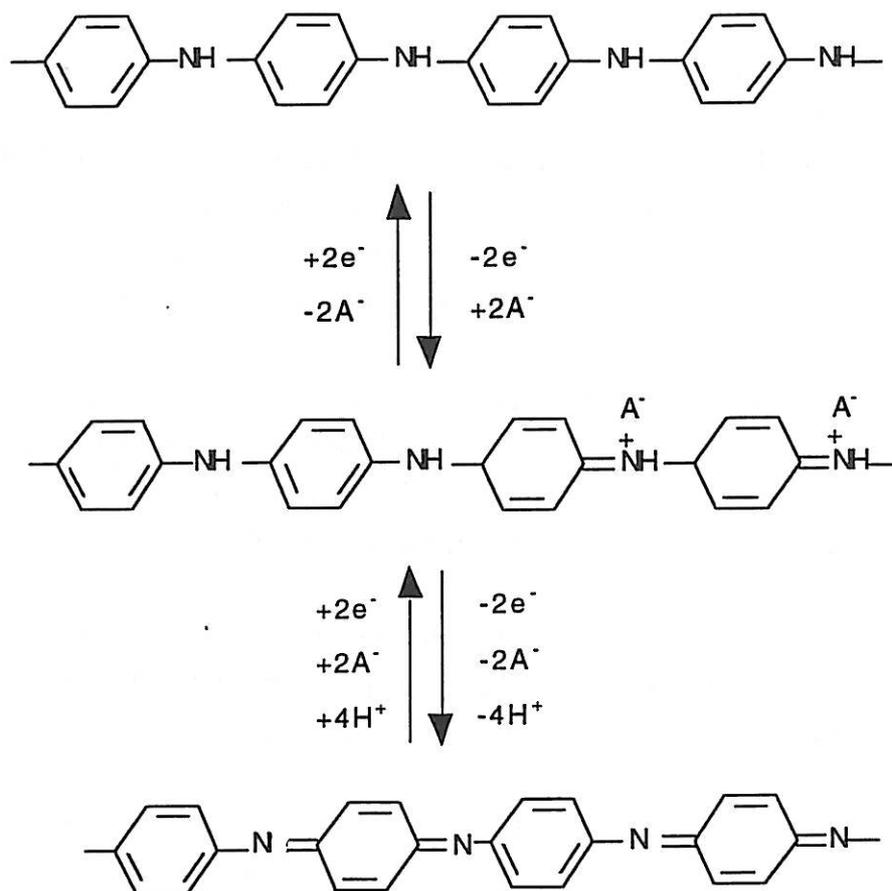
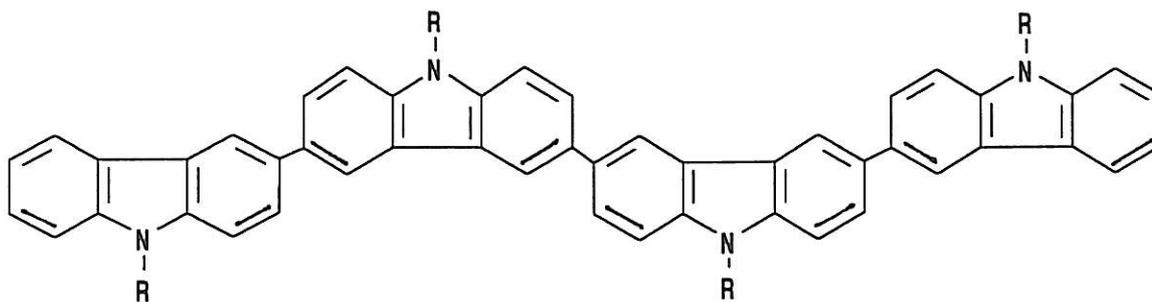


Schéma 1

(La forme réduite de la polyaniline est donnée dans son état déprotoné).

V.4. Etude d'insertion de charge dans le polyéthylcarbazole

Nous avons appliqué cette technique à l'étude du polyéthylcarbazole qui présente certaines analogies avec la polyaniline, notamment la même fonction amine et les deux systèmes redox. Nous rappelons ici la formule chimique du polyéthylcarbazole :



V.4.1. Synthèse

Le polyéthylcarbazole (PECZ) est synthétisé électrochimiquement sur une électrode d'or déposé sur du quartz dans une solution d'éthylcarbazole $3.75 \cdot 10^{-3}$ M + HClO_4 1.25 M dans un mélange de méthanol-eau et d'un rapport volumique de 3 à 1 [21-23]. La polymérisation s'effectue par un balayage cyclique entre 0 et 1V/ECS à une vitesse de 50 mV/s.

Un fort pourcentage du méthanol assure la solubilité du monomère, peu soluble dans l'eau. Néanmoins, la présence d'eau permet d'obtenir des dépôts homogènes à l'électrode. L'électrode est ensuite rincée à l'eau distillée, puis soumise à un cyclage redox et entre 0 et 0.8 V/ECS dans une solution HClO_4 5M à une vitesse de 50 mV/s.

La figure 8a montre les voltamogrammes obtenus pendant la polymérisation du N-éthylcarbazole : on peut remarquer l'oxydation du monomère à $E > 0.9$ V, visible dès le premier cycle et le développement progressif d'un système redox à $E = 0.7$ V, dû au polymère.

La figure 8b représente les voltamogrammes du PECZ en solution d'acide perchlorique concentré (5M). Le pic anodique est centré autour de 0.75 V et le pic cathodique autour de 0.47 V.

A l'aide du voltamogramme, nous pouvons évaluer la charge emmagasinée à l'interface. Cette charge donne une estimation de l'épaisseur de la couche formée.

V.4.2. Mesures quasi-stationnaires

Nous avons tracé les voltamogrammes et voltamassogrammes d'un film d'épaisseur 580 nm de PECZ dans une solution HClO_4 5M à différentes vitesses de balayage entre 0 et 200 mV/s dans un domaine de potentiel entre 0 et 0.8 V/ECS.

Le voltamassogramme dépend peu de la vitesse de balayage. Néanmoins, en régime stationnaire, l'hystérésis observée est moins importante (figure V.9).

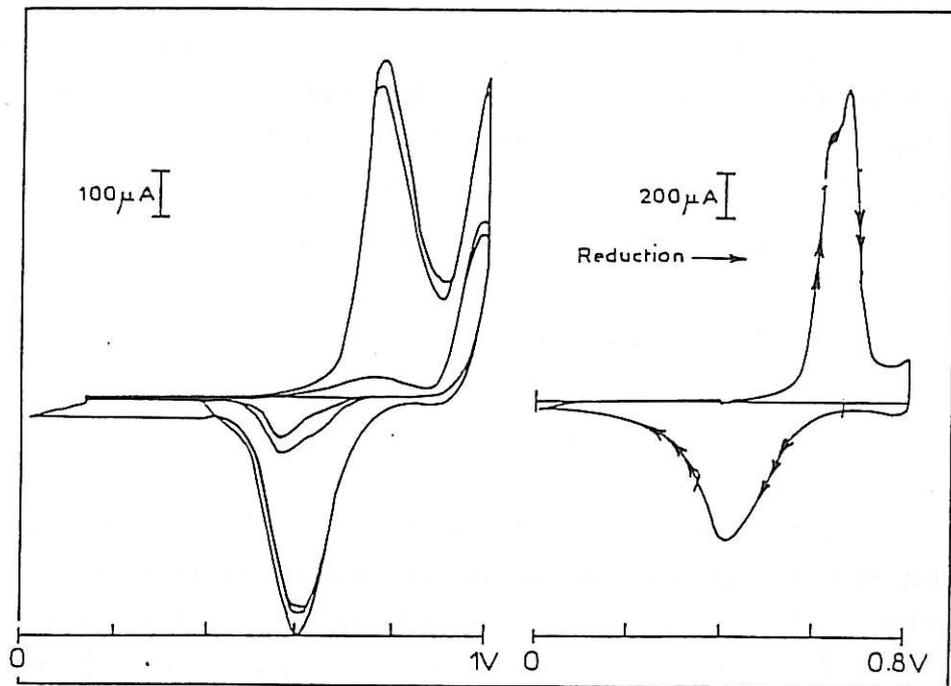


Figure V.8. - *a* : Synthèse du polyéthylcarbazole à partir d'une solution 1.25 M HClO_4 + $3.75 \cdot 10^{-3}$ M monomère éthylcarbazole dans un mélange méthanol-eau.
b : Voltamogramme d'une couche de polyéthylcarbazole dans une solution aqueuse HClO_4 5M sans monomère à une vitesse de 50 mV/s.

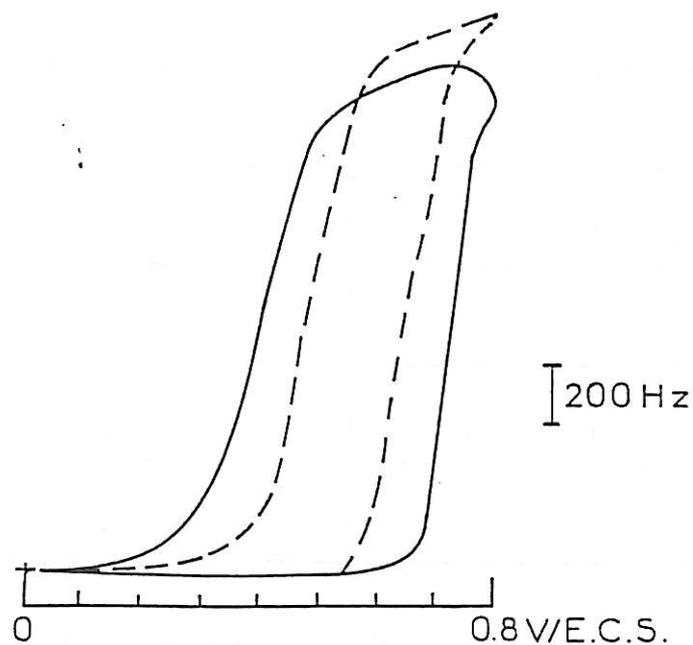


Figure V.9. - *Comparaison des courbes masse / potentiel d'un film de PECZ d'épaisseur 580 nm cyclé entre 0 et 800mV/s obtenues à 50mV/s (—) et 0V/s (---).*

Nous observons sur la figure V.9 que la masse reste constante sur une large gamme de potentiel (jusqu'à 0.6 V/ECS), alors que l'insertion de charge s'effectue à des potentiels plus faibles (0.4 V). Au-delà de ce potentiel, le film s'oxyde rapidement et nous constatons une augmentation de la masse du film. Après l'inversion du sens de balayage, nous observons, après un certain laps de temps, une augmentation de masse continue.

V.4.3. Relation masse-charge

a) calcul préliminaire

L'insertion d'anion s'effectue durant l'étape d'oxydation pour assurer l'électroneutralité du film alors que l'expulsion s'effectue durant le balayage inverse. Pour vérifier cette hypothèse, nous allons dans un premier temps évaluer la masse molaire de l'ion dopant à partir de la charge consommée ΔQ au cours d'un cycle redox ainsi que de la différence entre la masse finale et la masse initiale tirée des voltamassogrammes [11,24].

$$M = \frac{\Delta m_{\text{final}} - \Delta m_{\text{initial}}}{\Delta Q} z F$$

Le calcul est effectué pour le premier processus redox donc dans un domaine de potentiel variant de 0 à 800 mV à différentes vitesses de balayages. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous :

Vb (mV/s)	25	50	75	100
Charge (en mC)	3.6	3.4	3.6	3.3
Δf (Hz)	1125	1125	1095	1125
Δm (μg)	4	4	4.2	4
M (g)	108	108	107	108

Tableau 2 : Masse molaire apparente calculée pour différentes vitesses de balayage à partir du voltamassogramme.

Un calcul identique est effectué pour un domaine de potentiel plus large impliquant le second système redox. Nous retrouvons des valeurs du même ordre de grandeur que celles calculées pour le premier système redox.

Ces données indiquent qu'un ion perchlorate est inséré au cours de l'oxydation entre 0 et 800mV/ECS et que cet ion est expulsé durant la réduction. Afin de suivre plus précisément ce phénomène de dopage/dédopage, nous allons tracer les courbes charge-masse en balayage anodique et en balayage cathodique. La pente locale de ces courbes permettra d'identifier la nature chimique des espèces assurant l'électroneutralité dans le film.

b) Balayage vers les potentiels croissants

Ainsi que nous l'avons remarqué pour la polyaniline, pour le polyéthylcarbazole également les examens des voltamogrammes et voltamassogrammes montrent qu'une quantité significative de charge est passée durant une première période d'oxydation du polymère alors que la variation de masse est nulle.

Nous avons tracé les courbes charge-masse pour différentes vitesses de balayage entre 0 et 800mV/ECS. La charge est calculée à un potentiel donné par l'équation (8). La masse est tirée directement du voltamassogramme.

Nous représentons ici, les courbes charge-masse pour trois vitesses de balayage différentes de 25, 50 et 100 mV/s, sur les figures V.10 et V.11. En traçant ces courbes, nous constatons sans ambiguïté, le retard de la croissance de masse par rapport à l'insertion de charge. En effet, pour ces trois vitesses de balayage, la charge limite au-delà de laquelle une variation notable de la masse est observée est approximativement égale à 1.8 mC. L'oxydation du polymère s'accompagne en premier par une expulsion de proton, seule espèce pouvant diffuser rapidement dans le film. En outre, à l'état réduit le polyéthylcarbazole est un mauvais conducteur ionique par analogie à d'autres polymères conducteurs tels que le polypyrrole et dérivés [25,26].

A des potentiels supérieurs à 600 mV/ECS, la valeur moyenne des pentes évaluées pour différentes vitesses de balayage entre 600 et 800 mV/ECS est de l'ordre de 200g. L'électroneutralité semble donc être assurée par l'entrée de deux ions perchlorates et un proton pour un électron échangé. La charge consommée dans ce domaine de potentiel est voisine de 1.8mC, la concentration en ion H^+ est maintenue constante entre le début (0mV/ECS) et la fin du balayage anodique (800mV/s).

Comme la variation de masse reste négligeable sur un large domaine de potentiel (de 0 à 0.6 V) et que le balayage s'effectue entre 0 et 0.8 V. Nous avons entrepris une étude sur le second processus redox du polyéthylcarbazole, en élargissant le domaine de potentiel balayé. On observe le deuxième système redox à $E > 0.95$ V, qui peut être cyclé réversiblement et dont la charge redox est égale à celle du premier système. (figure V.12)

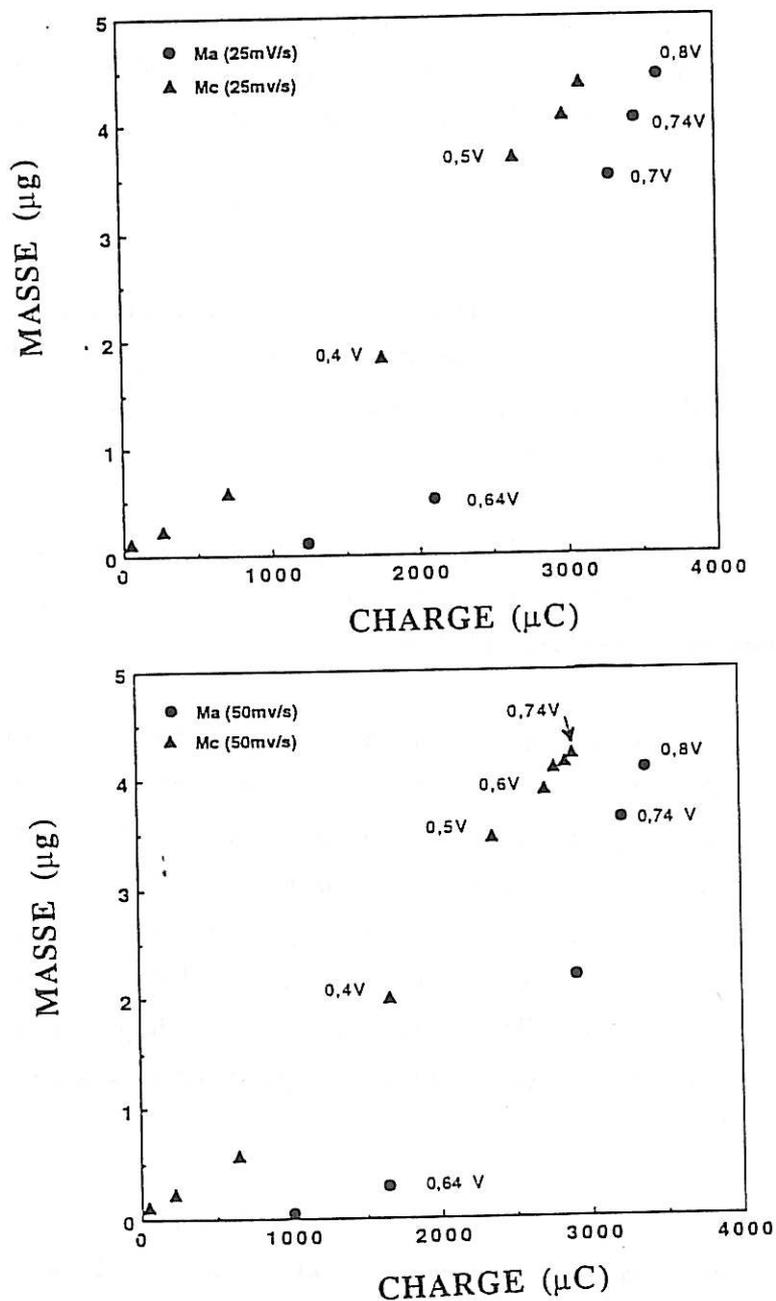


Figure V.10 : Courbes masse-charge calculées pour deux vitesses de balayage 25 mV/s et 50 mV/s.

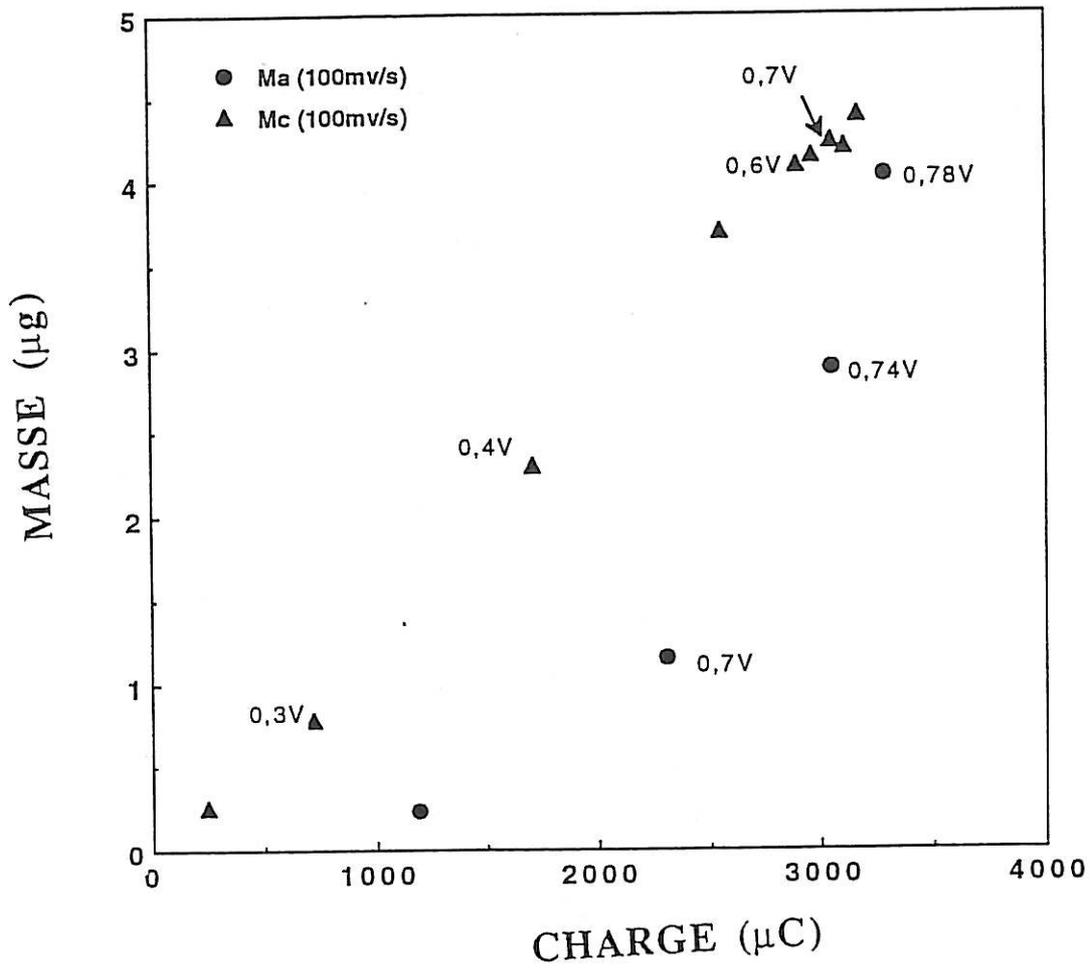


Figure V.11: Relation masse-charge calculée pour un film de PECZ (580 nm) pour une vitesse de balayage de 100 mV/s.

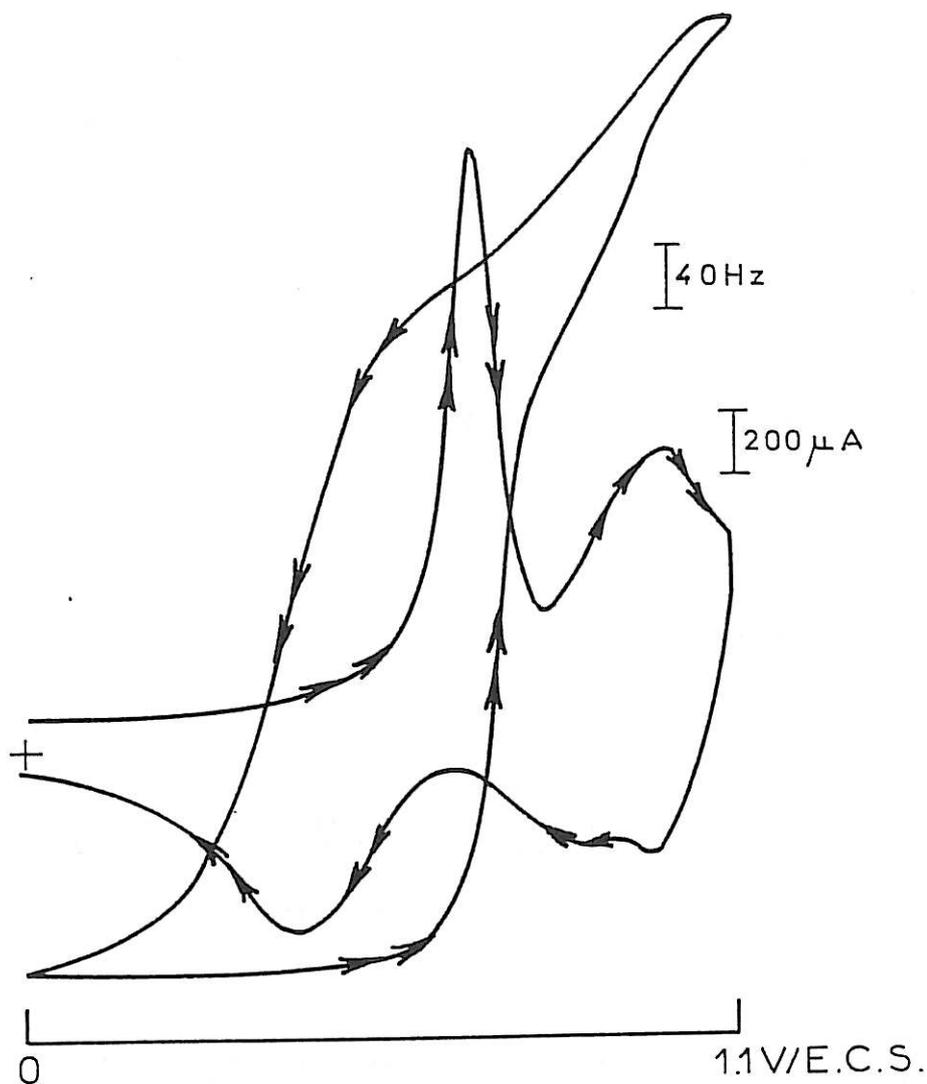


Figure V.12 : Voltammogramme et voltamogramme obtenus sur une électrode de PECZ (~ 580 nm) dans HClO_4 5M entre 0 et 1.1 V à une vitesse de 50 mV/s.

Nous pouvons constater sur le voltammogramme que la montée du courant pour $E > 800\text{mV/ECS}$ est beaucoup plus progressive que celle correspondant au premier système redox, de même que la largeur du pic du second système redox est plus grande que celle du premier système.

De la même façon que précédemment, nous avons établi les relations charge-masse à différentes vitesses de balayage pour le même film du PECZ balayé dans un domaine de potentiel entre 0 et 1.1 V.

Nous avons ensuite déduit la masse molaire de l'ion dopant par les pentes des droites charge-masse (figure V.13)

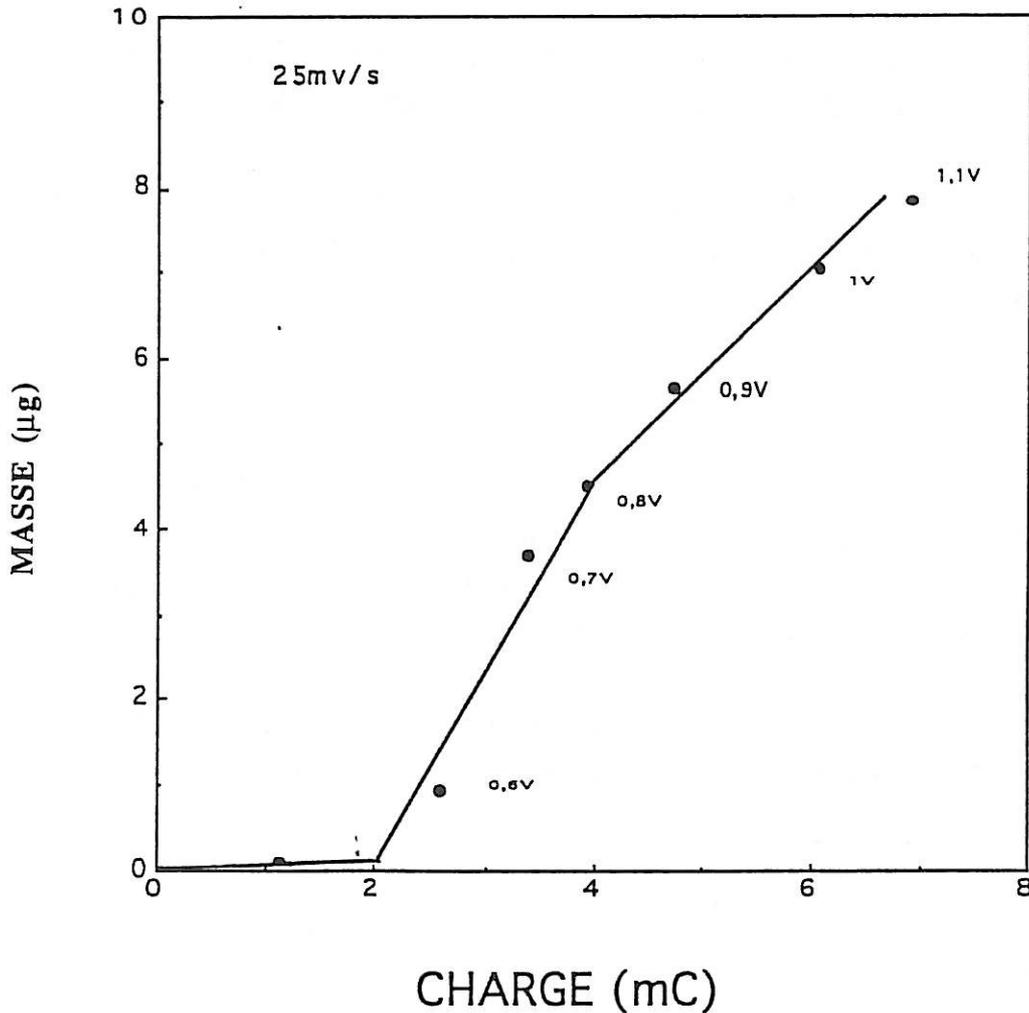


Figure V.13 : Courbe charge-masse calculée pour un film de PECZ (580 nm) pour une vitesse de balayage de 25mV/s entre 0 et 1.1V/ECS

Le tableau 3 montre que la masse molaire calculée à différentes vitesses de balayage entre 800 et 1100 mV/ECS est de environ 115 g/mole, une valeur proche de la masse molaire d'un ion perchlorate égale à 99.5 g.

V_b (mV/s)	25	50	100
M Calculée	110	120	115

Tableau 3 : Masse molaire calculée à partir des courbes charge-masse pour un film de PECZ d'épaisseur 580 nm dans un domaine de potentiel entre 0 et 1.1 V.

Par ailleurs, nous avons observé pour des films minces de PECZ, une légère dérive de masse, c'est-à-dire que les anions ne sortent pas complètement du film conduisant à des voltamogrammes successifs non superposables.

c) Balayage vers les potentiels décroissants

Nous avons entrepris la même étude mais lors de la réduction électrochimique du film durant le premier processus redox. Comme on peut le constater sur les voltamogrammes illustrés sur les figures V.8.b et V.12, la réponse cathodique est nettement plus étalée avec le potentiel que la réponse anodique du premier pic.

Des courbes charge - masse, correspondant par exemple aux figures V.10-12 nous calculons la masse molaire de l'ion dopant que nous représentons sur le tableau 4.

Vitesse de balayage	25	50	75	100	150
M Calculée	110	125	125	120	130

Tableau 4 : Valeurs de M calculées d'après les données charge-masse en balayage retour (réduction) entre 0 et 0.8 V/ECS.

La valeur moyenne calculée est de l'ordre de 120 g, ce qui correspond, avec une à l'expulsion d'un ion perchlorate plus de l'eau de solvatation.

d) Conclusion

Dans les paragraphes précédents, nous avons calculé la masse molaire impliquée dans le processus redox par la pente de la droite charge - masse. Ces données représentent la réponse dynamique d'insertion de masse

Nous avons essayé de schématiser les résultats obtenus de la façon suivante:

A des potentiels compris entre 0 et 0.6V/ECS, la charge positive créée par l'oxydation du polymère est compensée dans un premier temps par une sortie de protons H^+ non détectable par la microbalance à quartz. Le proton est la seule espèce pouvant diffuser dans ce domaine de potentiel où le polymère est considéré comme un très mauvais conducteur ionique.

Dans un deuxième temps, pour des potentiels supérieurs à 0.6V/ECS, les pentes des courbes charge-masse sont de l'ordre de 200g/mole ce qui correspond à une entrée de deux ions perchlorates accompagnés d'un proton. La concentration en H^+ étant maintenue constante entre le début (0 mV/s) et la fin du balayage anodique (800mV/s). Lors, du balayage retour nous enregistrons des pentes de l'ordre de 100g/mole. Le polymère est bon conducteur à 0.8V/ECS, la structure du film étant supposée homogène, l'électroneutralité est facilement assurée par la sortie du contre-ion ClO_4^- .

Un cas analogue se présente dans le cas de l'oxydo-réduction de $Ni(OH)_2$, la montée du courant est si rapide que l'insertion d'anion ne peut pas suivre instantanément. La croissance rapide du courant est interprétée, par l'importante variation de conductivité du film selon son état d'oxydation [27].

Nous allons appliquer maintenant l'étude de la microbalance à quartz en régime sinusoïdal à l'étude du polyéthylcarbazole.

V.4.4. Mesures des fonctions de transfert de masse-charge / masse-potentiel

L'utilisation de la microbalance à quartz en régime stationnaire ne donne qu'un bilan masse / charge. En régime de perturbation sinusoïdale, S. Cordoba Torresi et al [28] ont

montré pour la polyaniline que la mesure de $\frac{\Delta m}{\Delta E}$ combinée avec l'impédance électrochimique permet de séparer les contributions cationique et anionique en milieu acide.

Le montage expérimental pour la mesure des fonctions de transfert de masse est décrit au chapitre II [29]. L'électrode de quartz est polarisée au potentiel choisi, les mesures sont réalisées à différents potentiels entre 0 et 800 mV/ECS soit en oxydation soit en réduction.

On superpose au potentiel V une perturbation sinusoïdale de faible amplitude et la réponse à la variation de masse est mesurée.

Nous rappelons que l'impédance électrochimique $Z = \frac{\Delta V}{\Delta I}$ et la fonction de transfert fréquence / potentiel $\frac{\Delta f}{\Delta V}$ sont mesurées simultanément dans la gamme de fréquence 0.1-1 KHz. A partir de ces deux mesures, nous avons calculé d'autres fonctions de transfert notamment $\frac{\Delta m}{\Delta Q}$. D'abord, à l'aide de l'équation (9) et en tenant compte de la réponse dynamique du convertisseur fréquence-tension, nous avons calculé la fonction de transfert de masse -potentiel $\frac{\Delta m}{\Delta V}$.

$$\frac{\Delta m}{\Delta V} = k(\omega) \frac{\Delta f}{\Delta V} \quad (12)$$

$k(\omega)$ est déterminée expérimentalement à l'aide du générateur de la fréquence modulée dans la chaîne de mesure décrite dans le chapitre II et le coefficient expérimental (équation 9). Dans la gamme de fréquence utilisées $k(\omega)=k(0)=2,26 \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$

Or, en raison de la présence de la résistance d'électrolyte R_e , le potentiel mesuré à l'électrode de référence ΔV diffère du potentiel interfacial ΔE soit :

$$\Delta V = \Delta I R_e + \Delta E \quad (13)$$

R_e est déterminé par la limite à haute fréquence de l'impédance électrochimique et ΔI est directement mesuré. On détermine ainsi la fonction de transfert masse / potentiel $Z_m(\omega)$ soit :

$$Z_m(\omega) = \frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) \quad (14)$$

Or, la réponse en courant ΔI peut être séparée en deux contributions, l'une liée à la charge de la capacité de double couche ΔI_{Cd} , et l'autre plus intimement liée au processus électrochimique de l'insertion de charge ΔI_F .

$$\Delta I = \Delta I_{Cd} + \Delta I_F \quad (15)$$

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{\Delta I_{Cd}}{\Delta E} + \frac{\Delta I_F}{\Delta E} = j\omega C_d + \frac{1}{Z_F(\omega)} \quad (16)$$

Dans le domaine de fréquence considéré, le courant de charge dû à la capacité de double couche est petit devant le courant d'insertion de charge, d'où $\Delta I = \Delta I_F$

A partir de l'impédance électrochimique et la fonction de transfert masse / potentiel, nous calculons ensuite la fonction de transfert masse / courant :

$$\frac{\Delta m}{\Delta I} = \frac{\Delta m}{\Delta E} \frac{\Delta E}{\Delta I} = Z_m(\omega) Z(\omega) \quad (18)$$

enfin, la fonction de transfert masse / potentiel permet d'évaluer la masse molaire apparente M :

$$M = \frac{F\Delta m}{\Delta Q} = \frac{\Delta m}{F\Delta I} j\omega \quad (19)$$

V.4.5. Résultats et discussions

a) Impédance électrochimique

La figure V.14 montre un diagramme d'impédance obtenu à $E = 0.7V/ECS$ sur une couche d'épaisseur 400 nm. La figure 14.b représente un agrandissement de la partie haute fréquence. Le diagramme comporte deux régions : la partie haute fréquence pour des fréquences supérieures à 100 Hz et une partie basse fréquence.

Le comportement en haute fréquence se caractérise sur le plan de Nyquist (plan complexe) par une droite de pente unité et celui de basse fréquence par une droite pratiquement parallèle à l'axe imaginaire. L'impédance basse fréquence se comporte donc comme une capacité en série avec une résistance, le comportement typique de l'électrode bloquante (sans substrat redox en solution), en accord avec un courant stationnaire nul.

Nous trouvons D de l'ordre de 10^{-6} cm^2/s , une valeur qui nous semble raisonnable. Ainsi, nous expliquons le comportement haute fréquence de l'impédance par un processus de porteur de charge à travers le film polymère .

L'impédance à basse fréquence est associée au dopage / dédopage du film. Le tableau 5 rassemble les valeurs de la capacité basse fréquence C_{LF} en fonction du potentiel pour un film de PECZ d'épaisseur 400 nm dans les sens anodique ou cathodique. Ces valeurs sont calculées à partir des diagrammes d'impédance.

E	600	700	750	800 mV
C_{LF} (anodique) en mF	4	3,1	3,3	4
C_{LF} (cathodique) en mF	4,5	3,2	3,3	4

Tableau 5 : Données de capacité basse fréquence relatives à un film de PECZ d'épaisseur 400 nm.

La résistance d'électrolyte définie comme la limite haute fréquence dépend légèrement du potentiel appliqué. En effet, plus le potentiel est cathodique, plus la résistance d'électrolyte augmente. Or, si ce terme résistif contient une résistivité du film en série, la variation de R_e peut être attribuée à la résistivité du film lui-même, qui à l'état réduit, devient moins conducteur.

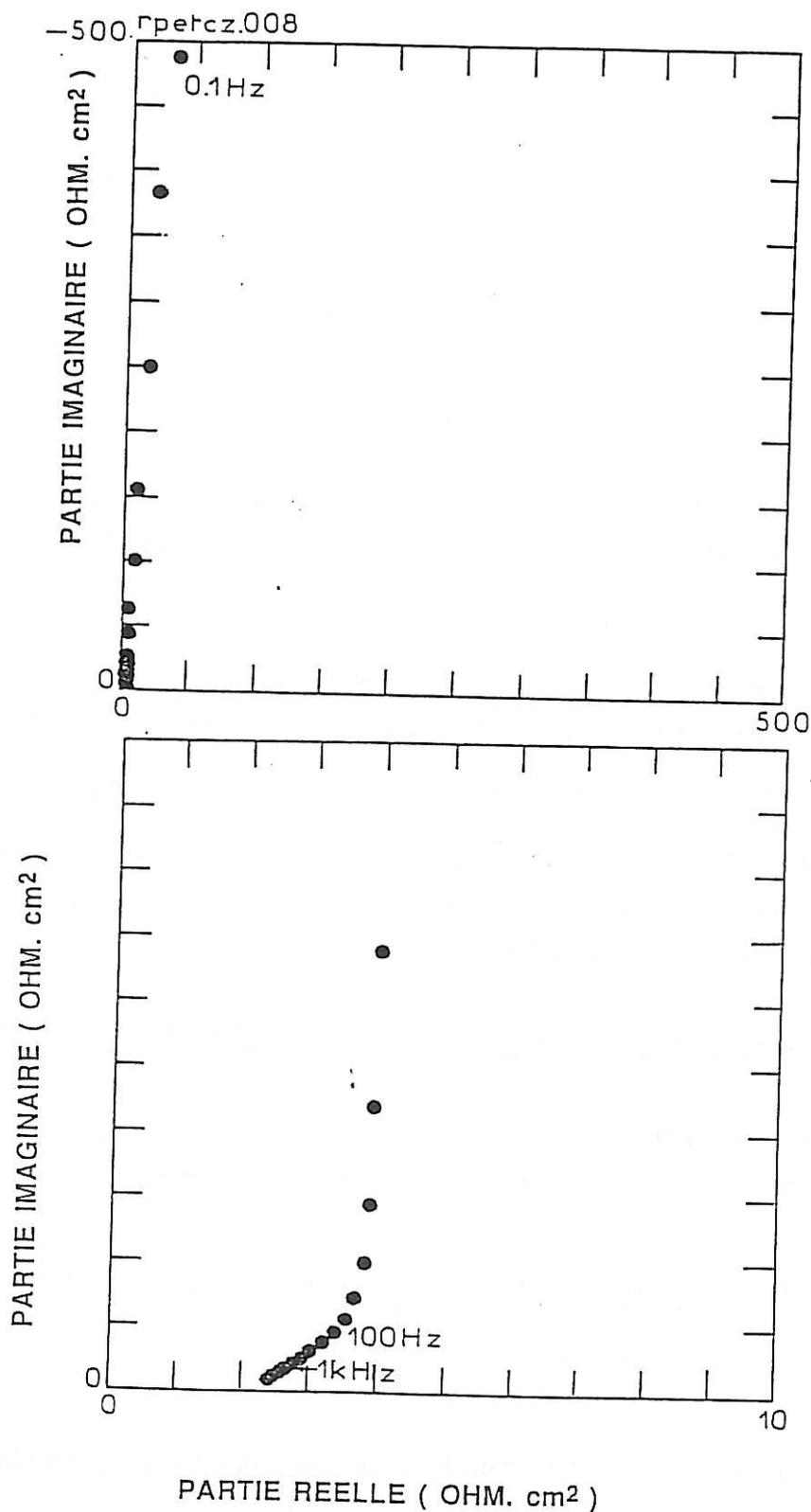


Figure V.14: a- Diagramme d'impédance ac représenté dans le plan de Nyquist pour une couche de PECZ polarisée à 700 mV/ECS dans HClO_4 5M.
b- agrandissement de la partie haute fréquence.

b) Impédance électrogravimétrique

(i) Dans le sens des potentiels croissants:

Les figures (V.15a-c) représentent respectivement les fonctions de transfert masse / potentiel ($\frac{\Delta m}{\Delta E}$) obtenues à trois potentiels différents 700, 750 et 800mV/ECS. Sur une couche de PECZ synthétisé par voltamétrie cyclique et d'épaisseur 400 nm.

Bien que la dispersion des points expérimentaux soit importante en haute fréquence, le diagramme peut être représenté par un demi-cercle dont la limite à basse fréquence tend vers une valeur réelle voisine à $0.9\mu\text{g/V.cm}^2$. Cette valeur ne dépend pas du potentiel appliqué. D'autre part, le diagramme tend bien vers l'origine des axes en haute fréquence ce qui est physiquement évident.

La figure V.16 montre la fonction de transfert masse-charge calculée à partir de l'équation 19 aux mêmes potentiels. A partir de la limite basse fréquence de la fonction de transfert masse-charge $\frac{\Delta m}{\Delta Q}$, nous relevons la masse molaire apparente de l'ordre de 100 g. Cette valeur est relativement proche des valeurs moyennes calculées (§ V.4.3a). Elle correspond donc à un véritable état stationnaire du polymère alors que les valeurs de 200g/mole obtenues à partir des voltamogrammes correspondrait à un état transitoire.

(ii) Mesures effectuées dans le sens des potentiels décroissants:

Des mesures identiques ont été effectuées dans une solution HClO_4 5M sur la même couche de polyéthylcarbazole dans le sens des potentiels décroissants.

La fonction de transfert masse-potential $\frac{\Delta m}{\Delta E}$ est un demi-cercle analogue à celui trouvé en polarisation croissante (figure V.17).

La fonction de transfert de masse-charge $\frac{\Delta m}{\Delta Q}$ calculée à partir de l'impédance électrochimique et électrogravimétrique est représentée sur la figure V.18 Nous retrouvons la même valeur que celle déterminée en polarisation anodique c'est à dire un masse molaire de 100g, cependant les résultats (figure V.18) sont beaucoup moins dispersée que ceux obtenues en polarisation croissante (figure V.16).

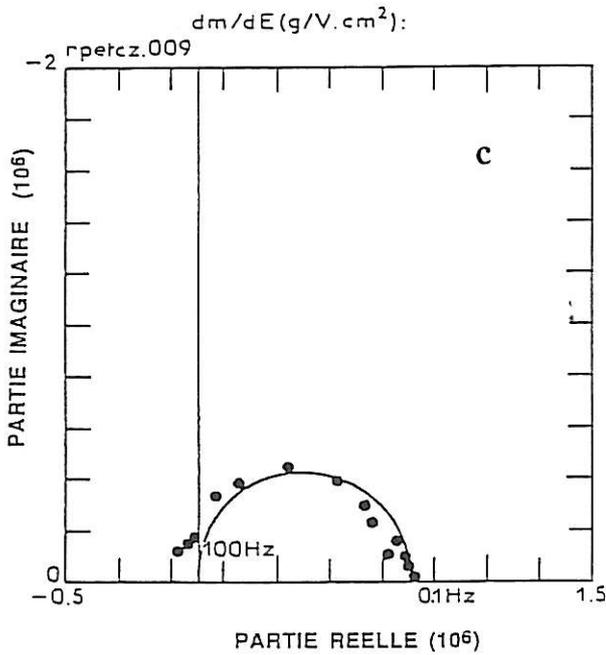
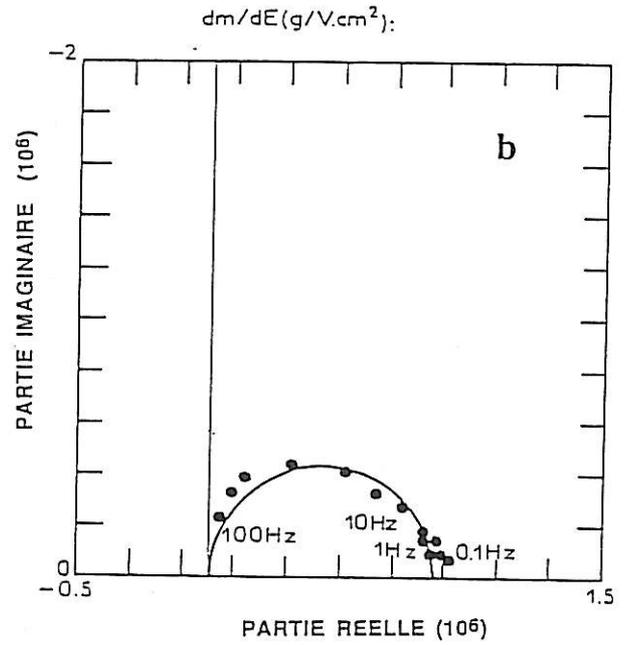
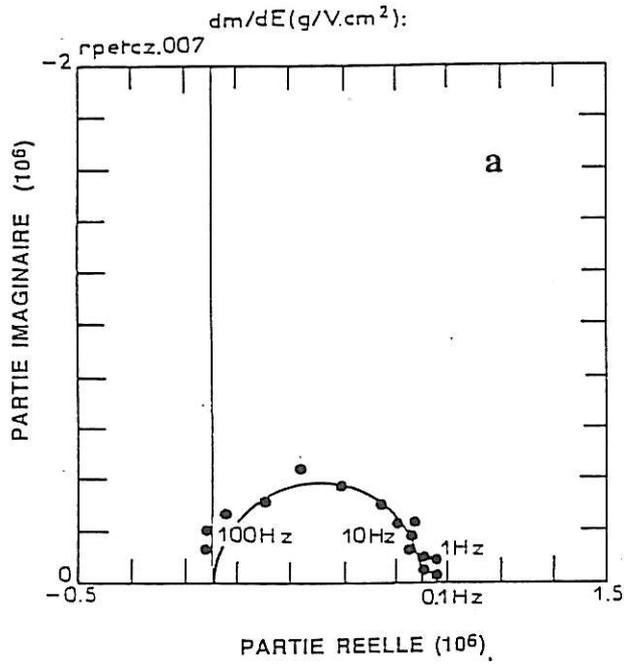


Figure V. 15: a- la fonction de transfert de masse-potentiel $\frac{\Delta m}{\Delta E}$ enregistrée à 700mV/ECS sur un film d'épaisseur 400 nm.
 b - 750mV.
 c - 800mV.

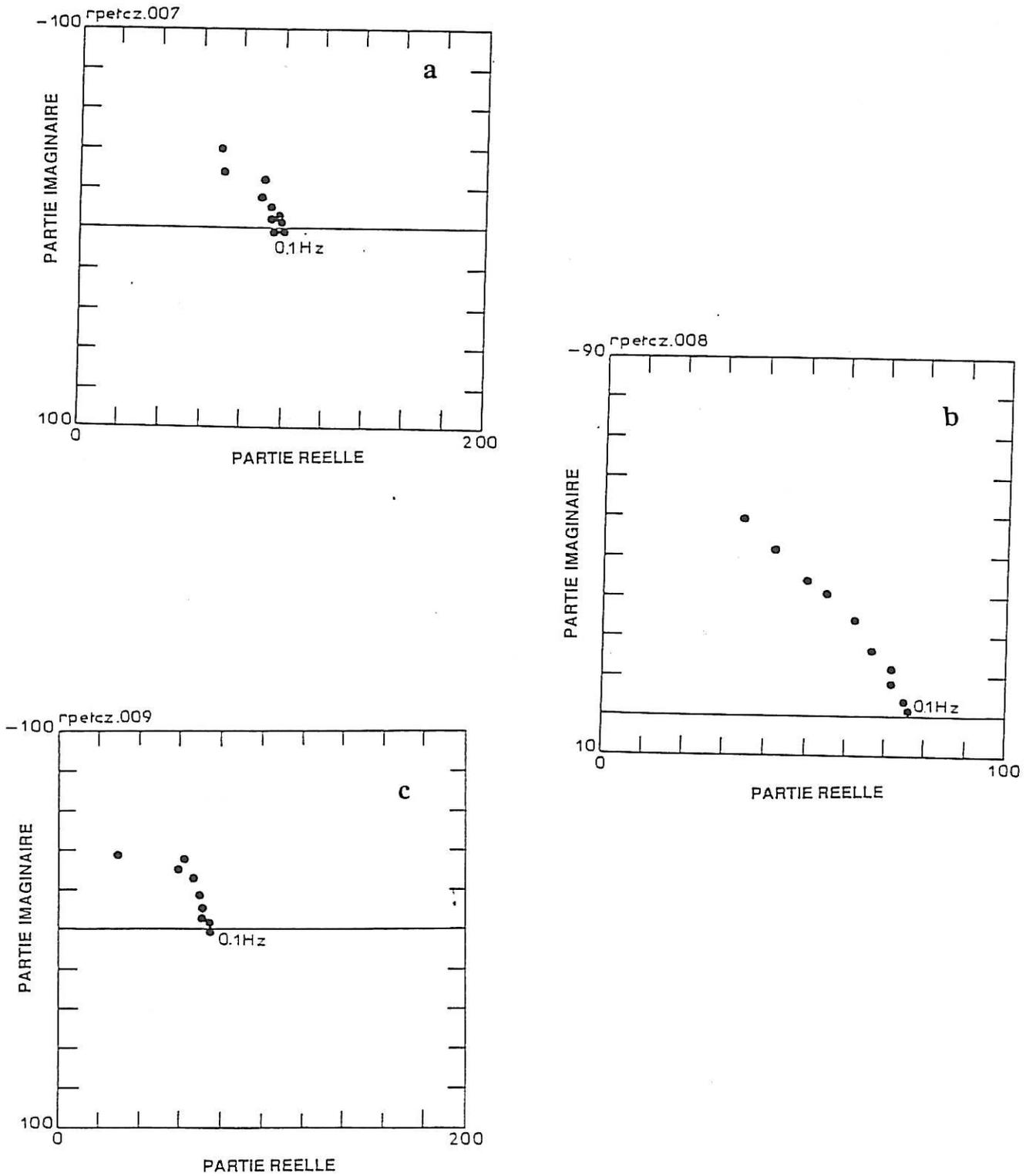


Figure V.16: Diagramme de transfert masse-charge $\frac{\Delta m}{\Delta Q}$ enregistré à trois potentiels anodiques (a-700mv ; b- 750mv ; c-800mv)

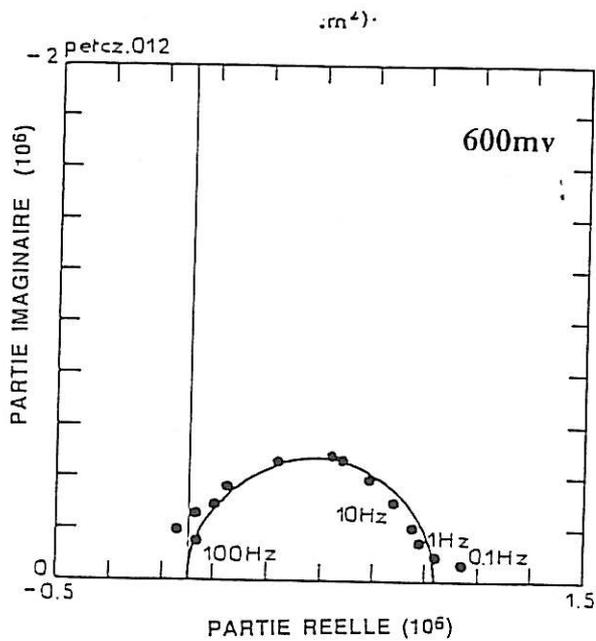
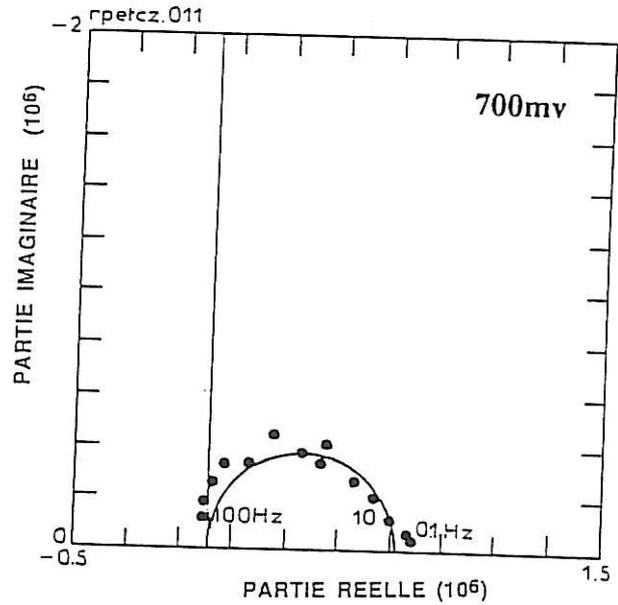
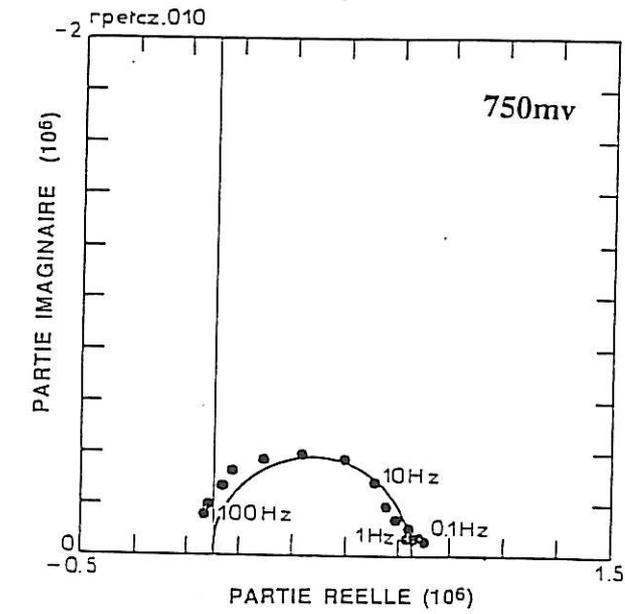


Figure V.17: Diagramme de transfert de masse $\frac{\Delta m}{\Delta E}$ enregistré en balayage retour (dans le sens de réduction) à 600, 700 et 750 mV/ECS.

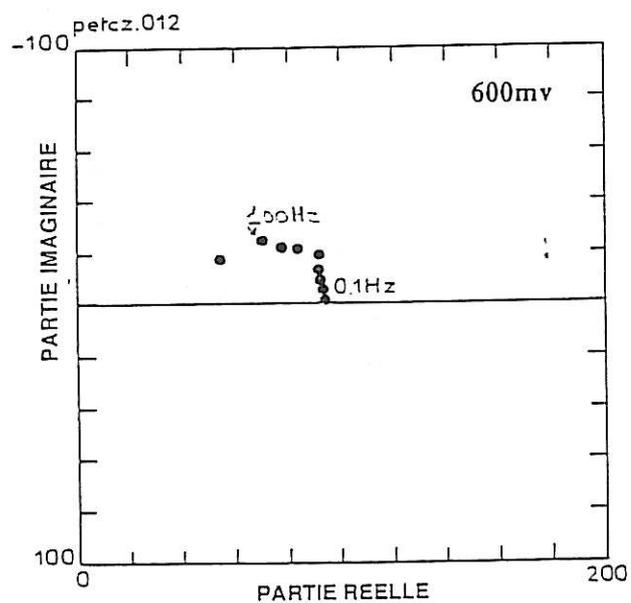
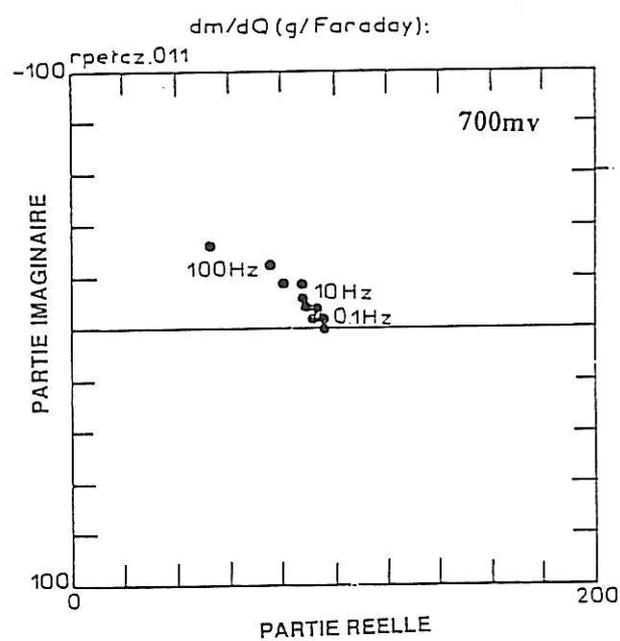
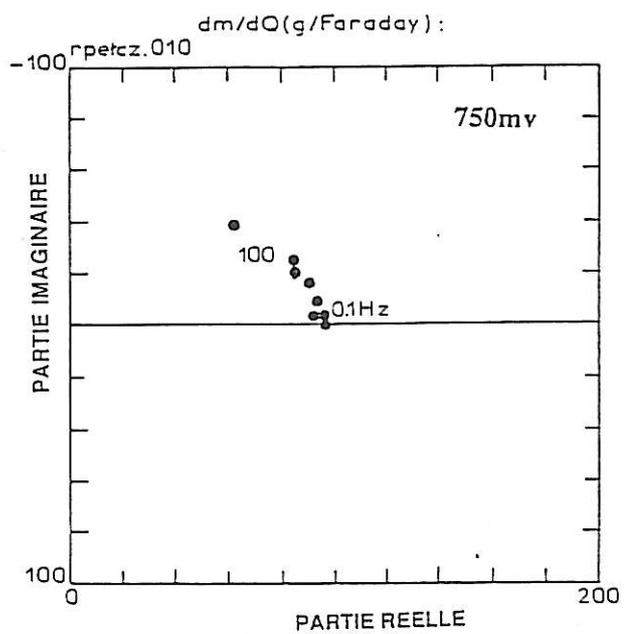
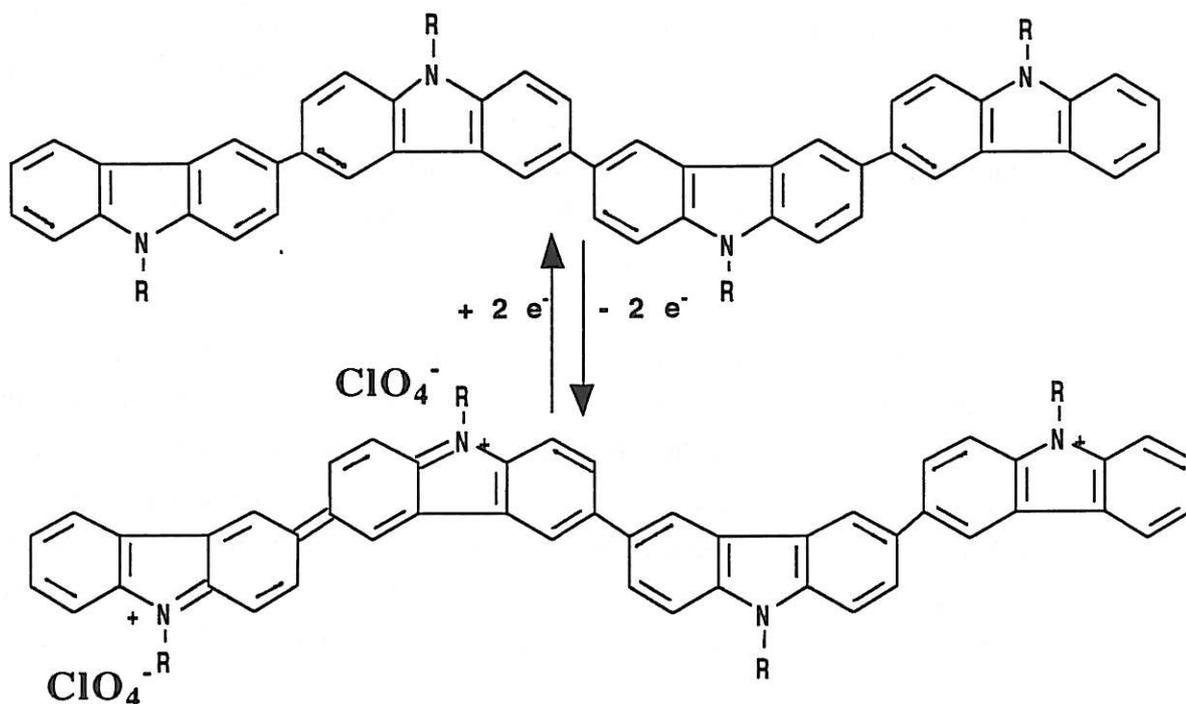


Figure V.18: Diagramme de transfert $\Delta m/\Delta Q$ calculé à trois potentiels différents 600, 700 et 750 mV/ECS (dans le sens des potentiels décroissants)

V.4.6. Conclusion :

La combinaison des impédances électrochimiques et électrogravimétriques montrent que nous avons en régime parfaitement stationnaire une insertion d'anions lors de l'oxydation et une expulsion lors de la réduction suivant le mécanisme suivant :



Le diagramme d'impédance électrochimique (figure.14) fait apparaître une fréquence critique de l'ordre de 100 Hz, soit une constante de temps proche de 10 ms. Nous avons attribué le comportement en haute fréquence à la diffusion du porteur de charge. Si celle-ci est due au proton, alors la valeur de D déterminé par $D_E = \omega \phi^2$ (avec $\frac{\omega}{2\pi} = 10^2$) serait de $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, et pourrait donc correspondre à la diffusion des protons. Cette valeur ne permet pas d'exclure l'électron comme porteur de charge. Pour des fréquences inférieures, l'impédance ne fait pas apparaître le processus de diffusion, le diagramme d'impédance est une droite parallèle à l'axe imaginaire.

Les points expérimentaux des diagrammes $\Delta m/\Delta E$ et $\Delta m/\Delta Q$ en potentiel décroissant sont moins dispersés qu'à potentiel croissant et seule l'extrapolation de la limite basse fréquence a été analysée.

Les valeurs que nous trouvons en voltmétrie cyclique en polarisation anodique diffèrent des valeurs trouvées en impédance à basse fréquence du fait que la mesure effectuée en voltamétrie est une réponse dynamique du système et que les mesures d'impédances sont effectuées réellement à l'état stationnaire du polymère.

V.6. Conclusion générale

Nous avons étudié le mode d'insertion de charge dans la polyaniline et le polyéthylcarbazole par microbalance à quartz en régime stationnaire et en régime transitoire. Dans le cas de la polyaniline, nous avons montré l'existence de l'équilibre de protonation de la forme imine de l'émeraaldine à pH voisin de 3 grâce au voltamassogramme enregistré en régime stationnaire. Cette équilibre a été mis en évidence par impédance ac et EHD. De même, nous avons confirmé les résultats obtenus dans la littérature, soit une sortie de proton préalable à l'entrée du contre ion quelque soit la solution d'acide utilisée.

Dans le cas du polyéthylcarbazole (polymère moins conducteur que la polyaniline) étudié en milieu très acide, la sortie de proton est toujours préalable à l'entrée du contre ion. Nous montrons, néanmoins que la voltamétrie cyclique couplée avec les mesures des courbes masse-tension (voltamassogramme) nous donnent une réponse dynamique du système. La combinaison des impédances électrochimiques et électrogravimétriques montrent contrairement à la voltamétrie cyclique que nous avons un régime parfaitement stationnaire qui correspond à une insertion d'anions au cours de l'oxydation et une expulsion d'anions au cours de la réduction.

REFERENCES

- [1] J.H. KAUFMAN, K.K. KANAZAWA et G.B. STREET, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 2461.
- [2] K. NAOI, M. LIEN et W.H. SMYRL, *J. Electroanal. Chem.*, 272 (1989) 273.
- [3] K. NAOI, M. LIEN et W.H. SMYRL, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991), 440.
- [4] M. M. LIEN, W.H. SMYRL et M. MORITA, *J. Electroanal. Chem.*, 309 (1991), 333.
- [5] C.H. BAKER et J.R. REYNOLDS, *J. Electroanal. Chem.*, 251 (1988) 307.
- [6] A.R. HILLMAN, D.C. LOVEDAY et S. BRUCKENSTEIN, *J. Electroanal. Chem.*, 274 (1989) 157.
- [7] A.R. HILLMAN et D.C. LOVEDAY, *Langmuir*, 17 (1991) 191.
- [8] S. SERVAGENT et E. VIEIL, *J. Electroanal. Chem.*, 280 (1990) 227.
- [9] J. RISHPON, A. REDENDO, C. DEROUIN et S. GOTTESFELD, *J. Electroanal. Chem.*, 294 (1990) 73.
- [10] D. ORATA et D.A. BUTTRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3574.
- [11] H. DAIFUKU, T. KAWAGOE, N. YAMAMATO, T. OHSAKA et N. OYAMA, *J. Electroanal. Chem.*, 274 (1989) 313.
- [12] G. SAUERBREY, *Z. Phys.*, 155 (1959) 206.
- [13] C. LU et A.W. CZANDERNA, *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances Methodes and Phenomena.*, Elsevier, New York, 7, 1984.
- [14] T. NOMURA, T. MINEMURA, *Nippon Kagaku.*, 198 (1981) 1621.
- [15] K. KANAZAWA et J. G. GORDON II, *Anal. Chimica. Acta.*, 175 (1985) 99.

- [16] S. BRUCKENSTEIN et M. SHAY, *Electrochim. Acta.*, 30 (1985) 129.
- [17] S. BRUCKENSTEIN et M. SHAY, *J. Electroanal. Chem.*, 188 (1985) 131.
- [18] C. GABRIELLI, M. KEDDAM et R. TORRESI, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2657.
- [19] E. VIEIL, Communication orale, Journées d'électrochimie, Brest 27-30 Mai (1991).
- [20] C. BARBERO, M.C. MIRAS, O. HAAS et R. KÖTZ, *J. Electroanal. Chem.*, 310 (1991) 437.
- [21] S. CATTARIN, G. MENGOLI, M.M. MUSIANI, B. SCHRECK et S. ZECCHIN, *J. Chim. Phys.*, 86 (1989) 163.
- [22] G. MENGOLI, M.M. MUSIANI, B. SCHRECK, S. ZECCHIN, *J. Electroanal. Chem.*, 246 (1988) 73.
- [23] S. GATTARIN, G. MENGOLI, M.M. MUSIANI, B. SCHRECK, *J. Electroanal. Chem.*, 246 (1988) 87.
- [24] A.J. KELLY, T. OHSAKA, N. OYAMA, R.J. FOSTER et J.G. VOS, *J. Electroanal. Chem.*, 287 (1990) 185.
- [25] P. BURGMAYER et R. MURRAY, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 2515.
- [26] X. REN et P. G. PICKUP, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 2097.
- [27] P. BERNARD, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI, 5ème Forum Impédance Montrouge (1991) 215.
- [28] S. GORDOBA-TORRESI, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI et R. TORRESI, *J. Electroanal. Chem.*, 290 (1990) 269.
- [29] Thèse Soumia BOURKANE Paris VI. (1989).

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié le comportement de la polyaniline dans un domaine de plusieurs unités de pH où ce polymère est conducteur.

Nous avons mis en évidence, en présence d'une réaction d'échange, un processus de relaxation basse fréquence en impédance EHD qui apparaît vers $\text{pH}=3$ et n'est lié ni au transport de matière en solution, ni au transport de charge intrafilm, ni à la constante de temps de dopage / dédopage (capacité "redox" du film) comme le prévoit un modèle établi au laboratoire pour un polymère redox. Par ailleurs, ce processus ne se manifeste que lors de l'oxydation du film. Parallèlement, l'impédance ac présente dans le même domaine de fréquence, une relaxation qui se caractérise par une "passivation dynamique" c'est à dire une décroissance de la partie réelle dans un domaine limité de fréquence quand cette dernière décroît. La fréquence caractéristique du phénomène est indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode, du potentiel appliqué et de la concentration en substrat redox mais dépend étroitement du pH et de l'épaisseur du film (translation vers les basses fréquences quand le pH de la solution augmente et quand l'épaisseur du film augmente).

Nous avons vérifié expérimentalement que cet effet disparaît lorsque nous substituons la poly-N-méthylaniline à la polyaniline. De même, aucun phénomène de relaxation n'est visible sur le palier de réduction du ferricyanure. Nous avons donc attribué cet effet à un couplage de type EC entre la réaction d'oxydo-réduction du couple leucoéméraldine / éméraldine protonée et la réaction de déprotonation de la forme imine de l'éméraldine protonée.

L'introduction de ce couplage dans le modèle développé précédemment pour un polymère redox a permis de simuler les impédance ac et EHD et de rendre compte des effets expérimentaux observés. L'influence des différents paramètres a pu être qualitativement retrouvée notamment l'indépendance de la fréquence caractéristique avec la vitesse de rotation de l'électrode à disque, le potentiel ou le courant moyen et la dépendance de cette fréquence avec le pH. Par ailleurs, l'absence d'effet dans le domaine cathodique est cohérent avec un pK négatif pour la réaction de protonation de la leucoéméraldine base.

L'accord satisfaisant entre théorie et expérience à un pH voisin de 3 justifie également à posteriori le choix d'un modèle caractéristique d'un polymère redox pour lequel le transport de charge s'effectue par hopping d'électrons, pour expliquer les propriétés électrochimiques d'un polymère conducteur à conductivité moyenne ou même élevée. On peut en trouver la raison dans l'imperfection du réseau polymérique dont les domaines de conjugaison sont limités en taille et entre lesquels le mode de conduction pourrait être le hopping d'électron.

Par ailleurs, nous avons appliqué la technique de microbalance à quartz pour suivre les variations de masse à l'électrode. Nous avons suivi dans le cas de la polyaniline les variations de masse en fonction du potentiel en milieu acide ($\text{pH}=0,6$) et moins acide ($\text{pH}=3$). En milieu acide, nous avons montré, en balayage anodique croissant que les résultats s'interprètent en accord avec les données de la littérature par une sortie de protons préalable pour les différents anions étudiés chlorures, perchlorates et nitrates et une libération d'anions en réduction. En milieu moins acide ($\text{pH}\approx 3$), nous observons une perte de masse à un potentiel $\geq 300\text{mV/ECS}$. Cette perte de masse est sans doute due à une sortie de protons (liée à l'équilibre de protonation de la forme oxydée de la polyaniline) accompagnée d'une sortie d'anions pour rétablir l'électroneutralité du système.

Dans la dernière partie du travail, nous avons comparé le comportement de la PANI à un autre polymère moins conducteur, le polyéthylcarbazole.

Les voltamassogrammes montrent dans le cas du polyéthylcarbazole qu'une quantité significative de charge est passée durant le premier processus redox sans variation de masse notable pour des potentiels inférieurs à $0,6\text{V/ECS}$. Ceci peut être interprété par une sortie de protons suivie d'une entrée du contre ion (ClO_4^-). En établissant une relation masse-charge dans un domaine de potentiel plus large ($0-1.1\text{V/ECS}$), nous avons montré qu'au cours de l'oxydation du polyéthylcarbazole nous avons une insertion d'un ion perchlorate, et que la réduction se traduisait, par l'expulsion de cet ion.

Des mesures d'impédance électrochimique combinées avec des mesures de fonction de transfert de masse confirment ce résultat. En effet, la fonction de transfert de masse $\Delta m/\Delta Q$ indique d'une façon précise l'insertion d'un ion perchlorate en basse fréquence (100g/Faraday) au cours de l'oxydation du polymère et l'expulsion de cet ion en réduction à des potentiels supérieurs à 600mV/ECS . Malheureusement, l'utilisation de la microbalance à quartz ne permet pas de trancher sur une expulsion du proton à fréquences élevées.

On peut envisager enfin deux orientations ultérieures de ce travail. La première serait de rechercher une plus grande généralité au résultat établi ici pour la polyaniline en vérifiant que ce comportement existe pour d'autres polymères possédant la même fonction imine.

la seconde consisterait à effectuer un traitement quantitatif par intégration numérique des équations cinétiques, puis par ajustement des paramètres avec les données expérimentales, de calculer le pK effectif de la réaction de protonation.