HAL
open science

Etude de films électroactifs par couplage de techniques électrochimique et gravimétrique. Application à la caractérisation de membranes à conduction protonique.

Loan To Thi Kim

To cite this version:

Loan To Thi Kim. Etude de films électroactifs par couplage de techniques électrochimique et gravimétrique. Application à la caractérisation de membranes à conduction protonique.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie, 2009. Français. NNT : . tel-01086589

HAL Id: tel-01086589

https://hal.science/tel-01086589v1

Submitted on 24 Nov 2014

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.

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique

Présentée par

Mlle TO THI KIM Loan

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Etude de films électroactifs par couplage de techniques électrochimique et gravimétrique. Application à la caractérisation de membranes à conduction protonique.

Soutenue le 20 novembre 2009 devant le jury composé de :

Mr PERROT Hubert	Directeur de recherche CNRS	Directeur de thèse
Mme. KORRI Hafsa	Chargée de Recherches, Paris XI	Rapporteur
Mr. NOGUEIRA Ricardo	Professeur, Université Grenoble	Rapporteur
Mr GABRIELLI Claude	Directeur de recherche CNRS	Codirecteur de thèse
Mr SANCHEZ Clément	Directeur de recherche CNRS	Président du jury
Mr VICENTE Francisco	Professeur, Université Valencia	Examinateur
Mr JOUINI Mohammed	Professeur, Paris VII	Examinateur

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des doctorants et base de données
Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35
Fax : 01 42 34 68 40
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54
Tél. pour les étudiants de EM à ME : 01 42 34 68 41
Tél. pour les étudiants de MF à Z : 01 42 34 68 51
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques du CNRS. Je tiens tout d'abord à remercier M. Claude Deslouis et M. François Huet, de m'avoir ouvert la porte du laboratoire. Grâce à eux, j'ai pu être dans une très bonne ambiance de travail et d'humanité.

Je remercie tout particulièrement M. Claude Gabrielli et M. Hubert Perrot, sans qui le travail ne serait pas ce qu'il est. Je souhaite leur exprimer mon admiration pour la pédagogie, la gentillesse, la patience qu'ils m'ont toujours réservées. J'ai eu énormément de chance de travailler avec eux qui ont à la fois des qualités scientifiques et humaines. Je tiens à vous remercier profondément de votre soutien permanent, de votre disponibilité, de votre aide précieuse, de vos encouragements tout au long de ces trois années de thèse.

Je remercie également Mme Suzanne Joiret, Mme Catherine Debiemme-Chouvy, M Vincent Vivier, M Alain Pailleret, Mlle Ozlem Sel et Mme Christel Laberty pour leur disponibilité, leur enthousiasme et leurs conseils scientifiques qu'ils ont apportés à ce travail.

Mes remerciements vont aussi aux membres du laboratoires M Daniel Rose, M Jean Pierre Toqué, M Guy Folcher, M Stephan Borensztajn, Mme Françoise Pillier, Mme Véronique Martin, Mme Isabelle Lefèbvre, Mme Martine Chaduc et Mme Marie Claude Bernard qui sont toujours présents dès que l'on a besoin d'eux.

Je voudrais dire de bonnes paroles à mes camarades du Lise pour leur bonne humeur et leur gentillesse. Les trois années de thèse me donnent la chance de trouver ma copine française Sandrine Jakab, mon cher ami Xiao Dong Wang, mon «méchant » ami Nizar Aouina, ma « grande » sœur Priscila, mon « petit » frère Quang Dao Trinh et mon « papi » Kamal Rahmouni.

Je n'oublie pas les derniers arrivés au laboratoire dont j'ai pu découvrir la grande gentillesse. Un grand merci à ma collègue de bureau Myriam Nobial pour son soutien moral au dernier moment de ma thèse. Je remercie chaleureusement Mai Tran, Huong Ho Thi Thu, Anh Tuan Tran, Kieu An Ngo, Peng Pu, Jean Ferrari, Ronny Lange et Marina Mennuci pour les discussions et les pauses cafés à toutes heures …

Enfin, ce n'est jamais suffisant de remercier ma famille et mon mari, sans qui je ne serais jamais comme je suis.

***À** mes parents,*

***À** mon mari,*

***À** mon petit frère.*

Tôi dành tặng luận án tiến sỹ của mình cho:

***Bố mẹ** kính yêu, những người đã cho tôi may mắn sinh ra trên thế giới này và mãi mãi là động lực giúp tôi vươn lên thành đạt trong cuộc sống.*

***Anh**, tình yêu và điểm tựa vững chắc của cuộc đời tôi.*

***Em trai**, niềm tin yêu hi vọng của tương lai.*

SOMMAIRE

Introduction 4

Chapitre I : Bibliographie générale 6
1 Classification et préparation des films électroactifs 8
1.1 Films inorganiques 8
1.1.1 Oxydes de métaux de transition 8
1.1.2 Polyoxométallates 9
1.1.3 Hexacyanoferrate de fer 10
1.2 Films polymères organiques 10
1.2.1 Polymères redox 10
1.2.2 Polymères conducteurs électroniques 12
2 Applications des films électroactifs 19
2.1 Matériaux électrochromes 19
2.2 Electrocatalyseurs et photocatalyseurs 20
2.3 Composants électroniques 21
2.4 Capteurs et actionneurs 22
2.5 Revêtement contre la corrosion 22
3 Caractérisation de la conduction mixte des films électroactifs 23
3.1 Considérations générales 23
3.1.1 Thermodynamique 23
3.1.2 Phénomènes de gonflement 25
3.1.3 Conductivité 26
3.2 Impédance électrochimique : Modèle du transfert de charge 27
3.2.1 Modèle compact ou de diffusion-migration 27
3.2.2 Modèle poreux ou modèle de lignes de transmissions 31
3.3 Electrogravimétrie cyclique 33
3.4 Ac-électrogravimétrie 38

Chapitre II : Partie théorique 41
1 Impédance d'une électrode poreuse 42
2 Modèle reposant sur le transfert ionique 44
2.1 Conditions aux limites 46
2.2 Etat stationnaire 46
2.3 Régime dynamique 46
3 Modèle des films électroactifs poreux 47
3.1 Impédance électrochimique $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ 48
3.1.1 Impédance faradique relative au transfert électronique 48
3.1.2 Impédance faradique relative au transfert ionique 48
3.1.3 Impédance électrochimique d'un film poreux 49
3.1.4 Impédance électrochimique globale 49
3.2 Fonction de transfert charge/potentiel, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ 50
3.3 Fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ 50
3.4 Simulation de différentes fonctions de transfert 51
3.4.1 Impédance électrochimique 51
3.4.2 Autres fonctions de transfert 53

Chapitre III : Partie expérimentale 56
1 Microbalance à quartz 57
1.1 Rappels sur la piézoélectricité 57
1.2 Microbalance à quartz 59
1.3 Dispositif expérimental 60
2 Electrogravimétrie cyclique 61
2.1 Principe 61
2.2 Montage 62
3 Impédance électrochimique 63
3.1. Principe 63
3.2 Montage 65
4 *Ac*-électrogravimétrie 66
4.1 Principe 66
4.2 Méthode expérimentale : $\frac{\Delta V_f}{\Delta V}$ 69
4.3 Calibration et correction du système 70
4.3.1 Fonction de transfert du convertisseur $\frac{\Delta V_f}{\Delta e}(\omega)$ 71
4.3.2 Calibration du synthétiseur : $\frac{\Delta f_s}{\Delta e}$ 73
5 Protocoles de dépôts des films électroactifs 75
5.1 Préparation de films de Bleu de Prusse 75
5.2 Préparation de films de Polyaniline (Pani-ClO_4 et Pani-SO_4) 75
5.3 Préparation de films de Polypyrrole-HPA 76
5.4 Elaboration de la structure bicouches 77
5.4.1 PB/Nafion 77
5.4.2 Ppy-HPA/MH et Ppy-HPA/MH-SO_3H 77
6 Traitement des données d'*ac*-électrogravimétrie 78
6.1 Ajustements par simulation sous Mathcad 78
6.2 Ajustement numérique sous WINCLSF 80
6.2.1 Impédance électrochimique 80
6.2.2 Fonction de transfert charge/potentiel 82
6.2.3 Fonction de transfert électrogravimétrique 82

Chapitre IV : Résultats et Discussions 84
1 Film électroactif inorganique : Bleu de Prusse 85
1.1 Introduction 85
1.2 Influence du potentiel sur la réponse électrochimique de PB 87
1.2.1 Etude dans KCl 0,5M - pH 2,5 87
1.2.2 Etude dans KCl 0,05M - pH 5,4 94
1.3 Influence de la concentration de KCl à pH 5,4 99
1.3.1 Etude par électrogravimétrie cyclique 100
1.3.2 Etude par ac-électrogravimétrie 102
1.4 Conclusion 106
2 Films conducteurs électroniques : Polyaniline 107
2.1 Etude par électrogravimétrie cyclique 108
2.2 Etude par ac-électrogravimétrie 111
2.2.1 Polyaniline formée en milieu $HClO_4$ (Pani-ClO_4) 111
2.2.2 Polyaniline formée en milieu H_2SO_4 (Pani-SO_4) 116

2.2 Influence de la nature de l'anion de l'électrolyte du dépôt 119
2.3 Conclusion 121
3 Films de structure hybride : Polypyrrole dopé avec des hétéropolyanions 122
3.1 Etude par électrogravimétrie cyclique 123
3.2 Etude par *ac*-électrogravimétrie 124
3.3 Conclusion 128
4 Structure bicouche : Film électroactif/Membrane échangeuse de proton 129
4.1 Bleu de Prusse/Nafion 129
4.1.1 Electrogravimétrie cyclique 130
4.1.2 Ac-électrogravimétrie 131
4.1.3 Conclusion 135
4.2 Ppy-HPA/MH 137
4.2.1 Electrogravimétrie cyclique 137
4.2.2 Ac-électrogravimétrie 139
4.2.3 Conclusion 144

Conclusions et perspectives 146
ANNEXE-Symboles 150
Réferences 153

Introduction

Au cours de ces dernières décennies, les matériaux électroactifs à conduction mixte électronique et ionique ont suscité beaucoup d'intérêt à cause de leurs nombreuses applications potentielles dans le domaine des électrocatalyseurs, des capteurs ioniques, des biocapteurs, des dispositifs utilisables en microélectronique, des systèmes électrochromes, des films anti-corrosion. Pour leur mise en pratique, ces matériaux sont généralement fabriqués à la surface d'une électrode métallique ainsi nous parlons d'une électrode modifiée par un film électroactif. Ceux-ci induisent aussi des sujets très intéressants au niveau de la recherche fondamentale afin de mieux connaître non seulement leurs propriétés électrochimiques mais également les relations entres leur structure et celles-ci. Cependant, malgré de nombre travaux rapportés dans la littérature, il reste encore des points mé-connus. Ils concernent surtout les mécanismes de transport et de transfert de matière à travers ces films et aux différentes interfaces électrode/film/électrolyte. Ce dernier point est capital pour maîtriser et améliorer la performance des systèmes basés sur ces matériaux électroactifs.

L'objet de cette thèse fut donc d'étudier plusieurs types de films électroactifs tels que le Bleu de Prusse, la polyaniline, le polypyrrole dopé avec des hétéropolyanions en utilisant l'*ac*-électrogravimétrie. Celle technique consiste à coupler simultanément deux mesures de fonctions de transfert, l'impédance électrochimique et l'électrogravimétrie en régime sinusoïdal. Les films électroactifs électrogénérés à la surface d'une électrode d'or ont été étudiés dans différents électrolytes afin de mettre en évidence les différents phénomènes de transfert aux interfaces et de séparer la contribution d'espèces intervenant dans les phénomènes de compensation de charge. Pour ce faire, un nouveau modèle théorique a dû être développé afin d'obtenir des informations supplémentaires par rapport à un ancien modèle, utilisé au laboratoire depuis une dizaine d'année, qui ne tenait compte que du transfert ionique à l'interface film/électrolyte. Le nouveau modèle considère que les films électroactifs ont une nature poreuse et permet de séparer le transfert électronique à l'interface électrode/film et le transfert ionique à l'interface film/électrolyte. Le modèle sera ensuite appliqué aux données expérimentales obtenues dans ce travail sur divers films électroactifs. Le modèle sera validé en comparant les mesures expérimentales aux données ajustées. La valeur des différents paramètres du modèle seront déterminées par un programme d'ajustement numérique de type moindres carrés.

Dans ce cadre, et pour la première fois, nous nous somme intéressés à l'étude des phénomènes d'échanges d'espèces pour une membrane échangeuse de proton (PEM) utilisable dans les piles à combustible (PEMFC). Dans ce cas, un film électroactif médiateur

est utilisé pour former une structure bicouche film électroactif/PEM qui est étudiée en présence d'une solution aqueuse par notre technique d'*ac*-électrogravimétrie.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres :

- Le premier chapitre se concentre sur une étude bibliographique générale sur les différents types de matériaux électroactifs ainsi que sur les techniques permettant l'étude des phénomènes de transfert et de transport relatifs à ces films minces.
- Le deuxième chapitre présente un nouveau modèle basé sur le transfert électronique et ionique au sein de ces films électroactifs en les considérant comme un ensemble de pores cylindriques remplis d'électrolyte. Différentes configurations sont modélisées et leurs réponses en terme de fonctions de transfert électrogravimétrique et d'impédance électrochimique sont examinées.
- Le troisième chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales, aux protocoles de dépôt des films électroactifs et aux traitements des données expérimentales que nous avons utilisés au cours de ce travail.
- Le dernier chapitre qui présente les résultats expérimentaux s'articule en quatre parties. Tout d'abord, l'étude de films de Bleu de Prusse, de polyaniline et de polypyrrole dopé avec des hétéropolyanions est détaillée. Enfin, la dernière partie est consacrée à la caractérisation de membranes PEM : membrane classique de Nafion® et nouvelle membrane hybride synthétisée au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP). Le modèle développé dans le chapitre II permet alors une analyse fine des différents processus et une identification de toutes les espèces impliquées dans les processus électrochimiques relatifs aux films étudiés.

Chapitre I : Bibliographie générale

Les films électroactifs peuvent être distinguées en deux grandes familles : les films inorganiques et les films polymères organiques. Différents types de matériaux inorganiques peuvent être cités tels que les oxydes métalliques, les hexacyanures de métaux de transition. Ces films, ayant une structure bien définie, sont non seulement thermiquement et chimiquement très stables, mais sont aussi généralement peu coûteux. Plusieurs techniques de préparation sont disponibles pour réaliser ces oxydes métalliques comme le dépôt chimique à en phase vapeur, l'évaporation sous vide et le dépôt électrochimique. Quant aux polymères organiques, ce sont les matériaux les plus utilisés depuis la découverte de la forte conductivité du polyacétylène en 1970 par Macdiarmid.[1] Cette découverte est extrêmement importante car de nombreuses recherches ont débouché par la suite sur la synthèse de nouveaux polymères conducteurs correspondant pour la plupart à des polymères de type aromatique ou hétérocyclique. Deux familles de polymères organiques à conduction mixte sont distinguées: les polymères conducteurs électroniques et les polymères redox. Ils peuvent être formés à la surface d'une électrode par électrodéposition, par attachement covalent de groupes fonctionnels, par voie thermique, par polymérisation photochimique ou tout simplement par technique de centrifugation « *spin-coating* » ou de trempage « *deep-coating* » à partir d'une solution contenant le polymère ou le monomère.

Les films électroactifs formés à la surface d'une électrode sont bien évidemment des conducteurs mixtes : conducteurs électronique et ionique. La conductivité électronique est due à un processus séquentiel, dit de « *hopping* » des électrons entre des sites redox situés dans le film inorganique ou le polymère redox. Au contraire, dans le cas des polymères conducteurs électroniques, les chaînes de polymère sont largement conjuguées, ce qui favorisent la délocalisation des électrons. Le transport de charge, via les polarons et les bipolarons le long de la chaîne polymère, est rapide alors que le transport de charge interchaîne est plus lent. Ce processus est donc considéré comme l'étape limitante de la conductivité.[2,3] Par ailleurs, dans tous les cas, la propagation des électrons est toujours accompagnée non seulement par le mouvement des contre-ions afin de maintenir l'électroneutralité lors du processus redox, mais aussi parfois par un mouvement du solvant. Par conséquent, le transport de matière dans ces films, le transfert de charge (électrons) et le transfert des espèces (ions et solvant) à l'interface métal/film et film/électrolyte jouent un rôle primordial dans la réduction et l'oxydation de ces films électroactifs. Afin de mettre en évidence ces phénomènes, plusieurs techniques électrochimiques ont été envisagées. Ce sont des techniques de type cyclique comme la voltammétrie, qui peut être associée à des mesures de microbalance à quartz

(électrogravimétrie cyclique), et de type dynamique comme l'impédance électrochimique et l'électrogravimétrie en régime alternatif.

1 Classification et préparation des films électroactifs

1.1 Films inorganiques

Les matériaux inorganiques offrent certains avantages par rapport aux polymères organiques. Ils sont peu coûteux, thermiquement et chimiquement très stables et surtout facilement déposés en couche mince. Les films inorganiques électroactifs sont normalement des composés à base de métaux de transition : oxydes métalliques, polyoxométallates et hexacyanoferrates de fer. Ce type de films électroactifs est généralement utilisé comme matériaux électrochromes ou électrocatalytiques grâce notamment à leur processus redox réversible accompagné de coloration.

1.1.1 Oxydes de métaux de transition

Les oxydes métalliques tels que IrO_2, V_2O_5, WO_3 peuvent être préparés en couche mince par évaporation thermique[4], par pulvérisation cathodique[5-8] en courant continu ou en courant radio-fréquence, par voie chimique comme dépôt chimique en phase vapeur (CVD)[9,10] ou sol-gel[11,12] et par voie électrochimique.[13-15] Chaque mode de préparation a des avantages et des inconvénients. En général, la meilleure adhérence des films d'oxydes est obtenue par pulvérisation cathodique, comparativement aux autres méthodes (évaporation thermique, chimique). De plus, les techniques d'évaporation thermique et chimique en phase vapeur nécessitent de hautes températures de dépôt qui sont incompatibles avec l'utilisation de substrats plastiques. Le choix du mode de préparation influence directement la morphologie des films. Les films de WO_3 formés par électrodéposition[4] (oxydation de poudres métalliques de tungstène dissoutes dans H_2O_2) ou évaporation thermique ont une structure amorphe, tandis que les structures cristallines sont obtenues par pulvérisation cathodique[5,8] magnétron, à température ambiante dans une atmosphère oxydante composée d'argon et d'oxygène, à partir d'une cible métallique en tungstène. La structure amorphe présente une meilleure absorption optique dans le visible et une conductivité élevée par rapport à la structure cristalline. Des films amorphes[13] de V_2O_5 peuvent également être formés sur un substrat de verre recouvert d'oxyde d'étain-indium et à partir d'une solution aqueuse de $VO.SO_4$. D'un point de vue électrochimique, lorsqu'un film, déposé sur la surface d'une électrode, est en contact avec un électrolyte, les électrons entrent dans le film via l'interface électrode/film et les contre-ions entrent dans le film via l'interface film/électrolyte pour compenser la charge créée pendant le processus d'électro-coloration. En réalité, la conductivité électronique des films de type WO_3 ou V_2O_5 est extrêmement basse à l'état

oxydé. L'incorporation de contre-ions tels que des cations alcalins (H^+, K^+, Na^+, Li^+) lors de la réduction du film, appelée souvent 'insertion' ou 'injection' ou même 'intercalation', entraîne une augmentation de la conductivité électrique du film. D'ailleurs, pour les films d'oxyde d'Iridium, IrO_2, formés à la surface du même métal dans une solution de H_2SO_4, la conductivité est amplement améliorée par l'insertion et l'expulsion de différents ions lors de la réduction du film. L'insertion de H^+, de SO_4^{2-} et l'expulsion du solvant ont été observées en milieu H_2SO_4, tandis que dans une solution KOH, l'expulsion de OH^-, de K^+ accompagnée par l'insertion du solvant ont été montrées[16-18].

1.1.2 Polyoxométallates

Les polyoxométallates[19-22] (POMs) sont des clusters anioniques à base de complexes oxo de métaux de transition (W,V,Mo). En raison de la diversité de leur structure, de leurs propriétés et de leurs applications, les polyoxométallates ou polyoxoanions, suscitent beaucoup d'intérêt depuis les années 80. Leurs propriétés électrochimiques sont proches de celles des oxydes de métaux de transition. Possédant une forte acidité (Bronsted), les POMs sont non seulement des catalyseurs oxydants mais aussi des catalyseurs acides, grâce à des sites acides uniformes et un transfert de protons rapide[23]. La figure 1 présente les deux structures les plus étudiées : la structure de type Keggin de formule $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ et la structure de type Dawson de formule $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ où X est un hétéro-ion (H^+, P^{+5}, Si^{+4}) et M est un ion de métal de transition (W^{+6}, V^{+5}, Mo^{+6}). Les polyoxométallates peuvent être aussi appelés isopolyanions ($X=H^+$) ou hétéropolyanions ($X=P^{+5}$, Si^{+4}). Un cluster forme un (type Keggin) ou deux (type Dawson) tétraèdres centraux XO_4 entourés d'octaèdres MO_6 (figure I-1). La taille des clusters varie selon le nombre d'atomes M existants : le diamètre est de 10 Å pour la structure de type Keggin (nombre de M=12) et de 25 Å pour la structure de Dawson (nombre de M =18).

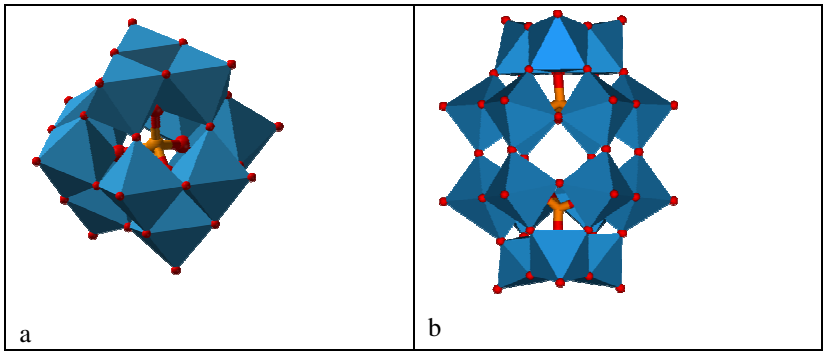


Figure I-1 : Deux structures classiques de polyoxométallate : structure de type Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (a) et structure de type Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (b).

Keita[20,22] a été le premier à montrer que les hétéropolyanions (HPAs) peuvent être déposés sur la surface de différents matériaux tels que l'or, le mercure, le carbone vitreux ou le graphite. A la suite de cette modification de la surface de l'électrode, la densité de courant

mesurée est augmentée via la réaction électrochimique avec le H^+ (*hydrogen evolution reaction*). Plusieurs façons d'immobiliser les HPAs à la surface de l'électrode ont été proposées telles que l'adsorption, [24,25] le dépôt électrochimique[26,27] ou l'incorporation dans un polymère. Le film Dawson $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ est formé sur une surface de graphite par la réduction des espèces $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ dans une solution de 0,16 mM de $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ + 0,5M de Na_2SO_4 (pH=4,5). Le dépôt est très bon lorsque les six électrons sont consommés dans un domaine de potentiel correspondant aux trois vagues d'oxydoréduction de l'ion $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$. Il est noté que l'utilisation de supports polymères tels que la polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène, le polyvinylpyridine augmente largement la stabilité des HPAs.[28-30] Les polymères modifiés par les HPAs se comportent comme des matériaux hybrides bénéficiant à la fois des propriétés des matériaux organiques et de celles des matériaux inorganiques. Bidan et Lapkowski[31] ont été les premiers à montrer qu'une étape électrochimique est nécessaire pour immobiliser des HPAs dans un film de poly(3-methylthiophene). Un peu plus tard, Wang et Li[32] ont réussi à immobiliser des HPAs $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ dans un film de polypyrrole. Les films polypyrrole-HPA (Ppy-HPA) se sont révélés être des structures hybrides intéressantes dont les propriétés d'oxydoréduction et acido-basique sont bien définies. Ces structures seront utilisées dans ce travail de thèse. Nous reviendrons sur ce sujet dans le chapitre IV.

1.1.3 Hexacyanoferrate de fer

Parmi les matériaux inorganiques électroactifs, l'hexacyanoferrate de fer, appelé aussi Bleu de Prusse[33] (PB) a été considéré comme le premier composé de coordination synthétisé. Les films de PB peuvent être générés de façon chimique[34,35] ou par voie électrochimique,[36,37] souvent à partir d'une solution aqueuse d'un mélange de $FeCl_3$ et $K_3Fe(CN)_6$. Le film de Bleu de Prusse formé a une couleur bleue et il est capable de changer de couleur lors de sa réduction et de son oxydation.

1.2 Films polymères organiques

1.2.1 Polymères redox

Les polymères redox (PR) sont formés de sites accepteurs et donneurs d'électrons attachés de façon covalente aux chaînes polymères. Elles sont électrochimiquement in-actives. Les polymères redox tels que le poly(vinylferrocène),[38] le poly(xylyviologène), le polymère complexe basé sur un métal de transition[39,40] $[M(bpy)_2(PVP)Cl]^+$ (M : Os ou Ru, bpy : 2,2'-bipyridine et PVP : poly(4-vinylpyridine)) (figure I-2) sont des métiériaux présentant des propriétés conductrices dans une gamme limitée de potentiel. La conductivité maximale est atteinte lorsque les concentrations des sites oxydants et des sites réduits sont égales. Ce phénomène a lieu au potentiel standard du centre redox dans le polymère. De plus, la conduction est assurée par la propagation des électrons via un processus dit de *hopping*

entre les sites accepteurs et donneurs d'électrons. Les polymères redox sont largement étudiés en raison de leurs propriétés redox et leurs capacités de transfert des électrons pour des applications dans le domaine de l'électrocatalyse, la photocatalyse et de la conversion de l'énergie solaire.

Les polymères sont souvent pré-synthétisés avant d'être déposés en couche mince à la surface d'une électrode via une technique de trempage (*deep-coating*) ou de centrifugation (*spin-coating*) de la solution du polymère dissout en solvant organique. Par ailleurs, l'électropolymérisation est aussi proposée pour former les polymères à la surface d'une électrode via la réduction ou l'oxydation de monomères redox en solution.

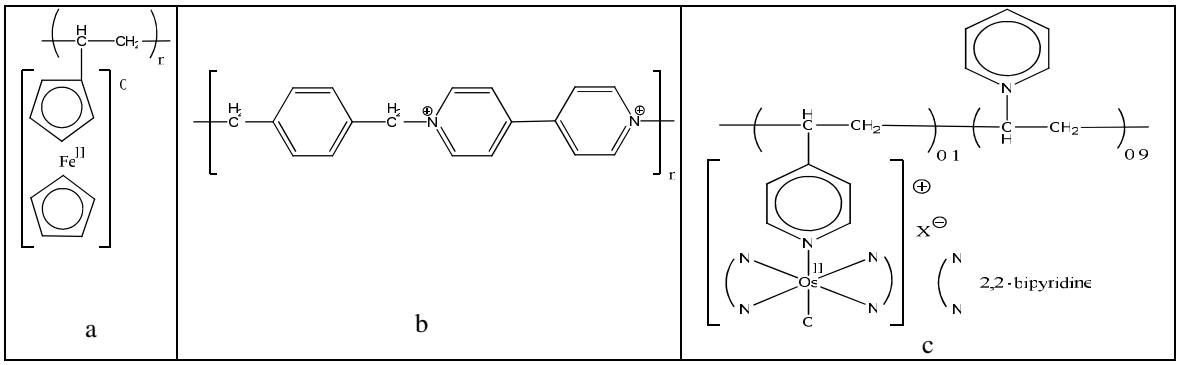


Figure I-2 : Formules de différents polymères redox : poly(vinylferrocène) (a), poly(xylyviologène) (b) et$[Os(bpy)_2(PVP)Cl]^+$(c).

Les sites redox peuvent également être retenus dans la matrice polymère par des interactions ioniques. Dans ce cas, on parle d'un polymère redox ou d'un ionomère chargé (*loaded ionomers*). Ces derniers sont en général des polymères échangeurs d'ions ou polyioniques (cationique ou anionique) dans lesquels les sites redox sont incorporés comme des contre-ions. Les ionomères les plus connus sont le Nafion[41-44], la polyvinylpyridine[45,46] et sont présentés dans la figure I-3. En effet, l'ionomère est tout d'abord formé à la surface d'une électrode par trempage ou centrifugation via une absorption chimique à partir d'une solution contenant l'ionomère. Les espèces redox sont ensuite incorporées dans la matrice polymère grâce à un cyclage voltammétrique de l'électrode modifiée par l'ionomère dans un milieu contenant l'espèce redox. Par exemple, ce procédé a été retenu pour protéger la surface d'un acier inoxydable contre la corrosion en milieu acide agressif. En effet, la polyvinylpyridine dopée avec des $Fe^{III}(CN)_6$ est déposée sur la surface de l'acier par modification chimique (absorption).[47] Li et Wang[46] ont montré que la polyvinylpyridine électrogénérée possède une excellente adhérence, une bonne stabilité chimique et une excellente résistance à la corrosion.

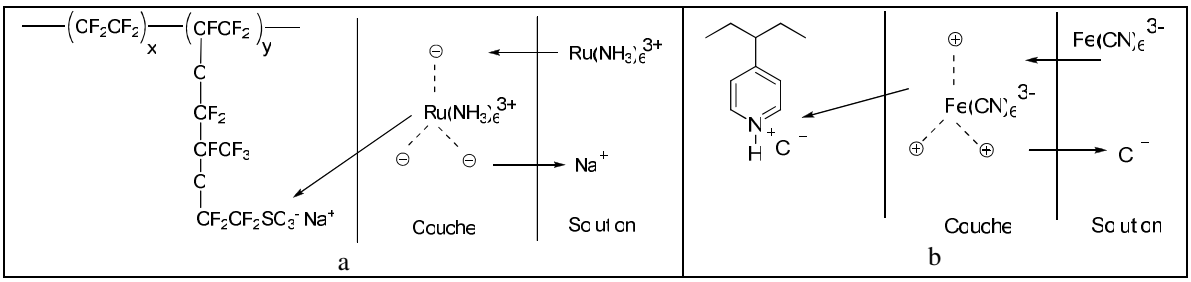


Figure I-3 : Principe de formation des ionomères chargés :
Nafion-$Ru(NH_3)^{3+}$ (a), Polyvinylyridine-$Fe(CN)_6^{3-}$ (b).

D'autres contre-ions basés sur des polymères redox tels que le poly(xylyviologène et $[M(bpy)_2(PVP)Cl]^+$ peuvent également être incorporés dans des matrices polyanioniques comme le Nafion[41,44] et le poly (styrènesulfonate de sodium)[42,48] (figure I-3). Le transport et transfert des électrons et des ions dans ces derniers sont modifiés par rapport aux polymères redox classiques. La conduction électronique est non seulement due au processus de *hopping* des électrons entre les sites redox voisins (comme dans les polymères redox attachés covalents) mais aussi à la diffusion physique des sites redox incorporés. Dans ce type de polymères redox, la conductivité ionique est normalement plus importante que la conductivité électronique. Ceci veut dire que lors d'un processus électrochimique d'oxydation/réduction le courant est déterminé par l'étape limitante constituée par le flux d'électrons. Pour être utilisée convenablement, une électrode modifiée par un polymère redox nécessite d'être très stable, perméable aux ions et également d'avoir un transfert de charge rapide. Ce dernier point est capital pour les films utilisés en électrocatalyse et pour des applications électrochromes. La matrice polyionique est en général très sensible à la température et à son environnement. Elle joue un rôle important dans la stabilité d'une structure multicouches.[49] Les interactions entre les groupes ionisés, les contre-ions (sites redox), le solvant sont amplifiées par la haute densité de charge de la macro-ion (la concentration des sites redox dans le film est généralement supérieure à 1 mole.l^{-1}).

1.2.2 Polymères conducteurs électroniques

Les polymères conducteurs électroniques (PCE) sont des macromolécules conjuguées dans lesquelles les monomères contiennent des électrons π avec une alternance régulière de simple liaison et double liaison. Les polymères de type cycles conjugués comme la polyaniline ou de type hétérocycles aromatiques comme le polypyrrole et le polythiophène sont présentés dans la figure I-4. Ces polymères et leurs dérivés sont les plus étudiés d'une part en raison de leur grand nombre d'applications et, d'autre part, en raison de leur stabilité dans l'air.[50] Grâce à l'état délocalisé des électrons le long de la chaîne polymère, ils présentent une conductivité quasi-métallique assez élevée. Celle-ci est plus grande que celle des polymères redox et surtout elle peut être maintenue dans une large gamme de potentiel.

La gamme de conductivité est en général gouvernée par la nature chimique des polymères, qui peut être elle-même contrôlée par la synthèse des polymères.

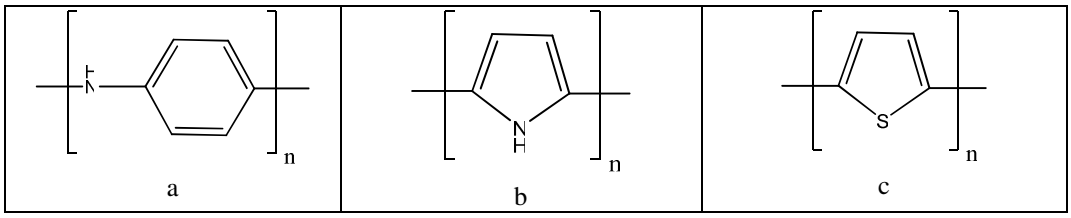


Figure I-4 : Polymères conducteurs électroniques : Polyaniline (a), Polypyrrole (b) et Polythiophène (c).

a) Processus de dopage/dédopage

De façon générale, la conduction électronique et le transport de charges dans le cas des PCEs nécessitent la possibilité de création de porteurs de charges libres. Les PCEs possèdent, comme les métaux, un nombre constant de porteurs de charges (indépendant de la température) et doivent être dopés, comme les semi-conducteurs, pour présenter des valeurs de conductivité élevée. Normalement, le dopage d'un polymère a lieu via l'introduction de contre-ions dans la matrice de celui-ci à l'issue d'une réaction d'oxydation ou de réduction partielle du polymère. Afin de compenser une charge positive ou négative créée par l'oxydation ou la réduction du polymère, un anion ou un cation doit s'insérer respectivement dans celui-ci. Comme pour les semi-conducteurs, il existe deux types de polymères : les polymères dopés de type n (par un cation) et les polymères dopés de type p (par un anion) (figure I-5). La conductivité de ce type de polymère augmente en fonction du niveau de dopage de la matrice du polymère par les contre-ions. Par conséquent, le polymère passe de l'état neutre à l'état conducteur par dopage et de l'état conducteur à neutre par dédopage, ce processus étant réversible. Ce dernier peut également se produire par un équilibre acido-basique comme dans le cas de la polyaniline (figure I-5).

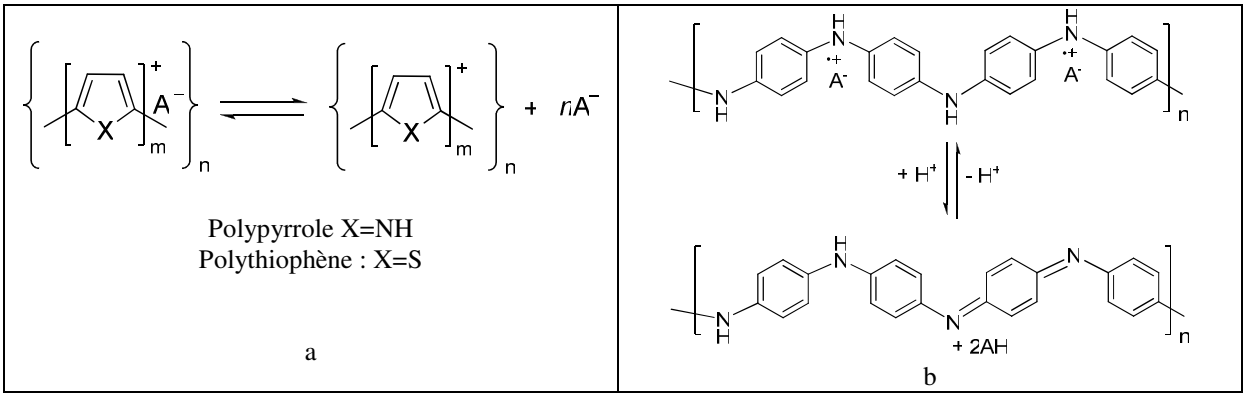


Figure I-5 : Processus de dopage/dédopage au sein de polymères conjugués : par dopageélectrochimique dans le cas d'un polymère dopé type p (a) et par équilibre acido-basique dans le cas de la polyaniline (b).

b) Nature des porteurs de charges

Les PCEs diffèrent des métaux et des semi-conducteurs par la nature des porteurs de charges qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés dans les bandes de conduction

ou de valence. Ce sont des défauts chargés associés à une déformation locale de la chaîne polymère et résultant d'un état énergétique favorable. Les défauts prévus par les calculs de Brédas[51-54] sont de deux types :

- polaron : est le défaut chargé qui possède une charge et un spin (*radical cation),*
- bipolaron : est le défaut chargé qui possède une charge double sans spin (*dication*).

La figure I-6 présente l'apparition des défauts chargés dans le cas de polythiophène au cours du dopage.

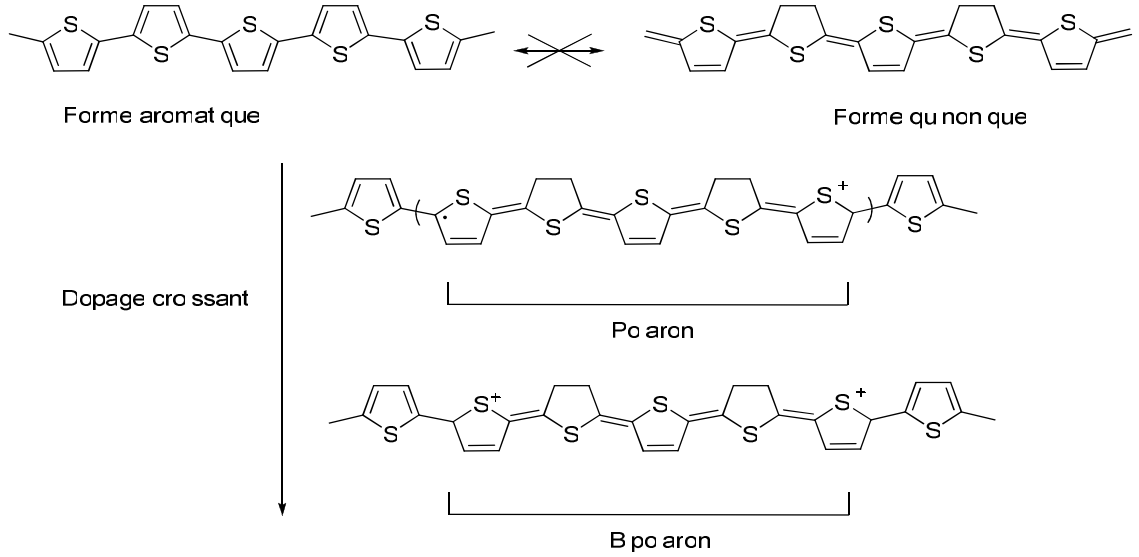


Figure I-6 : Description de l'apparition de défauts chargés dans le polythiophène au cours du processus de dopage.

c) <u>Mécanisme de transport de charge</u>

Roth *et al.*[55] ont montré que le transport de charge dans la matrice des PCEs repose sur la superposition de mécanismes de transport locaux : dans la chaîne conjuguée (intra-chaîne), d'une chaîne à l'autre (inter-chaîne) et d'une fibre à l'autre (inter-fibre) dans le cas des polymères possédant une morphologie de fibre (figure I-7).

La conduction électronique le long de la chaîne conjuguée (intra-chaîne) est définie comme la conduction intrinsèque unidimensionnelle. Cette dernière est élevée grâce au transport de charge rapide qui est assuré lorsque les chaînes de polymères sont bien alignées et contiennent un minimum de défauts. Pour décrire la conduction non-intrinsèque (inter-chaîne et inter-fibre), le modèle de *hopping* et tunnel a été proposé par Mott *et al.*[56] En effet, les porteurs de charge peuvent sauter via des tunnels d'un état localisé à l'autre. A l'échelle macroscopique, le transport de charge s'effectue via un mécanisme de *hopping* aléatoire des porteurs de charge entre les états localisés des centres adjacents des différentes chaînes polymères.

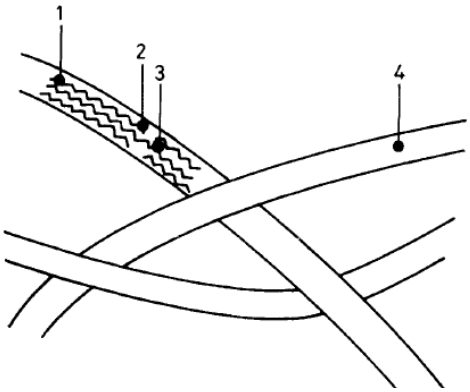


Figure I-7 : Processus de transport de charge dans les PDEs à l'échelle microscopique (1-2 = intra-chaîne, 2-3 = inter-chaîne, 3-4 = inter-fibre) et à l'échelle macroscopique (1-4).

d) Synthèse de PCEs

Au cours des dernières décennies, les efforts de recherche ont porté non seulement sur la compréhension des mécanismes de conduction, mais aussi sur la synthèse de polymères en vue d'accroître la conductivité, de faciliter la mise en œuvre (solubilité en particulier) et d'améliorer la tenue au vieillissement de ces films. Selon la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole…) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère directement sous une forme non dopée (neutre), ou directement sous la forme dopée (conductrice). Les deux voies chimique et électrochimique sont en général utilisées pour la synthèse de PCEs. La première méthode consiste en général à effectuer une oxydation chimique des monomères en solution aqueuse ou dans un solvant organique. La polyaniline[57] (sel de l'éméraldine) formée par voie chimique est généralement précipitée à partir d'une solution acide (HCl, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4) en présence d'un agent oxydant de type peroxydisulfate d'ammonium $(NH_4)S_2O_8$. Plusieurs oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ou le chlorure de fer sont utilisés pour la synthèse chimique du polypyrrole dans l'acétonitrile ou dans l'eau en présence de pyrrole.[58] La voie chimique permet de préparer des quantités importantes de produit sous forme de poudres avec un niveau de dopage élevé. Cependant, cette méthode est limitée par l'utilisation de solvants toxiques et par la multiplication des étapes de synthèse. Les polymères préparés par voie chimique ont souvent un degré de réticulation élevé, ceci conduit à la création de défauts dans la chaîne de polymère et par conséquent à une diminution de la conductivité. La polymérisation des PCEs par voie électrochimique offre des avantages par rapport à l'approche précédente. Elle permet de bien contrôler, d'une part, la vitesse de dépôt et la structure des films résultants, et d'autre part, l'état d'oxydation du polymère et le niveau de dopage du film relatif aux contre-ions présents dans la solution de dépôt. De plus, elle permet de produire des films des PCEs insolubles et bien adhérents sur des substrats tels que les métaux (Au, Pt, Fe, Cu, Pd….) et les semi-conducteurs (SnO_2) et avec une épaisseur bien définie. Les méthodes de dépôt

électrochimique utilisées peuvent être galvanostatique (polymérisation à courant constant), potentiostastique (polymérisation à potentiel constant) ou potentiodynamique (polymérisation par balayage de potentiel). Les films électrogénérés par la méthode potentiostatique permettent d'éviter les effets de suroxydation, car le potentiel d'oxydation est parfaitement contrôlé. Elle est également très efficace pour préparer des films épais pendant une courte période. La méthode galvanostatique fournit des dépôts bien homogènes en contrôlant la vitesse de dépôt via un courant constant. La méthode potentiodynamique permet de suivre l'activité redox du polymère formé sur l'électrode qui est constamment contrôlé pendant le cyclage. Par conséquent, la polymérisation peut être arrêtée au moment où les caractéristiques électrochimiques du polymère formé sont optimales. Dans le cas du dépôt de polyaniline, l'inconvénient de cette dernière technique a été montré. En effet, une grande partie du temps de dépôt correspond à des potentiels où il n'y a pas de polymérisation. Ceci explique un rendement moindre par rapport à celui des deux autres méthodes de dépôt.

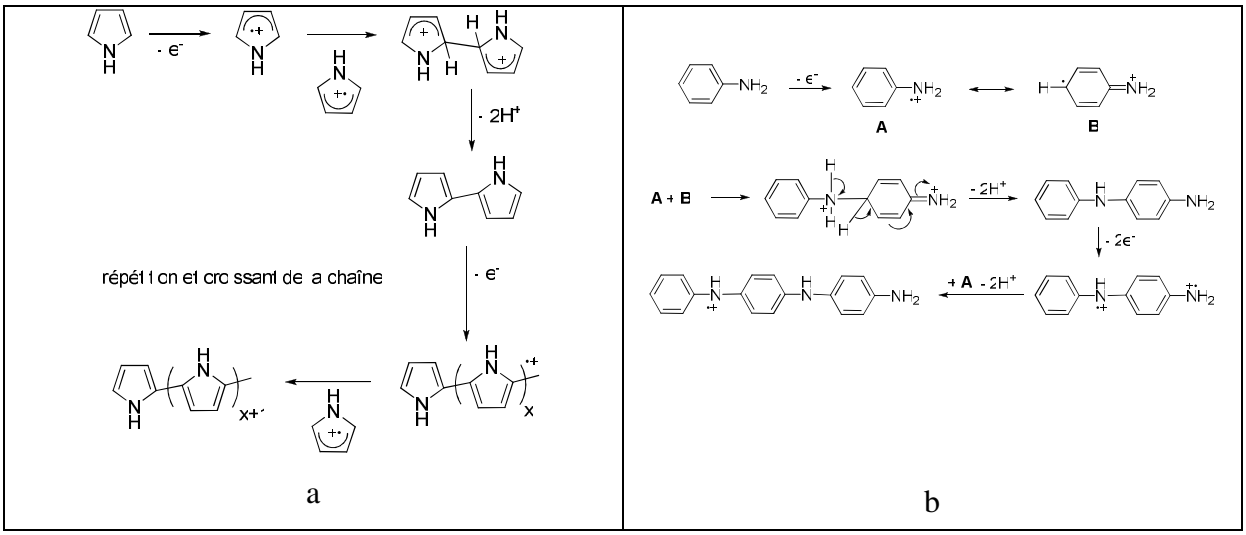


Figure I-8 : Mécanisme de l'électropolymérisation des PCEs : Polypyrrole (a), Polyaniline (b).

Un mécanisme d'électropolymérisation (figure I-8) est proposé pour les PCEs les plus connus dans la littérature tels que le polypyrrole[59], le polythiophène[60,61] et la polyaniline.[62] La première étape consiste en une oxydation des monomères sous forme de cations radicaux. La deuxième étape est la dimérisation des monomères par couplage radical-radical, l'élimination des deux protons de dihyro-dimère chargé et la formation d'une espèce neutre. Comme le dimère est plus facilement oxydé que le monomère en raison de la stabilité de la forme du cation radical, il est réoxydé sous forme cationique. Puis un couplage a lieu entre celui-ci et un autre cation radical monomérique. L'électropolymérisation est constituée d'étapes chimiques et électrochimiques successives, de telle manière que les chaînes du polymère se propagent. La croissance sera terminée lorsque le cation radical devient non-actif ou, plus

fréquemment, quand la dernière chaîne réactive sera bloquée par un effet stérique de la réaction suivante.[58]

e) Influence des paramètres de dépôt

Plusieurs paramètres expérimentaux peuvent influencer la vitesse de dépôt, la structure finale et les propriétés physicochimiques du polymère. Les paramètres tels que la nature du substrat électrode, le potentiel de synthèse, la nature de l'électrolyte et la température sont listés ci-dessous :

- *Substrat* : L'adhérence des dépôts est affectée par la nature de l'électrode. Comme les films sont produits par oxydation, il est très important que l'électrode ne soit pas oxydée en même temps que les monomères. Pour cette raison, la plupart des films PCEs sont préparés en utilisant des substrats inertes tels que le platine, l'or ou le carbone amorphe. Cependant, d'un point de vue technologique, d'autres substrats moins coûteux tels que le fer et l'aluminium sont utilisés notamment pour la construction de dispositifs électroniques. Lors de l'oxydation du monomère, la densité de courant diminue en utilisant un substrat non-inerte tels que Ti, Fe, Al. Ce phénomène est dû à la formation d'un film d'oxyde métallique. Cela complique le transfert de charge pendant l'électropolymérisation. Par contre, ce dernier ne change pas significativement quand le substrat est inerte[58].

- *Potentiel de synthèse* : Le choix du potentiel affecte non seulement la structure et les propriétés du film généré mais aussi la vitesse de formation du polymère. Quand la polymérisation est initiée, la croissance du polymère entraîne l'apparition de plusieurs réactions telles que la polymérisation chimique, la dégradation et la réticulation du polymère. Diaz et al[63] ont trouvé qu'un film régulier et bien adhérent de polypyrrole est obtenu à une faible densité de courant. Une morphologie régulière résulte de l'utilisation de potentiels peu élevés[64] et le module d'Young diminue avec le potentiel en supposant que la réticulation n'a pas lieu.[65] La préparation des films à des potentiels faibles améliore la meilleure conductivité, grâce à une meilleure morphologie, une structure linéaire, un dégré de réticulation moindre et un minimum de défauts formés. Dans le cas de la polyaniline, Lapkowski[66] souligne que dans des conditions de potentiel appliqué convenables, la dimérisation et la réaction ultérieure de formation du radical cation $(C_6H_5)NH_2^{\cdot +}$ donnent au film ayant une structure linéaire avec un couplage en position para ; par contre, les cations nitrénium $(C_6H_5)NH^+$ formés à des potentiels élevés favorisent la réaction avec l'aniline en position ortho. Cela entraîne des défauts de réticulation sur la chaîne de polyaniline.

- *Electrolyte* : La nature et la concentration de l'électrolyte sont également des paramètres importants. En général, l'anion de l'électrolyte joue un rôle clé pour les propriétés électroactives et structurales du polymère formé. Les anions sont souvent introduits dans la

matrice du polymère lors de la synthèse, soit par dopage électrochimique, soit par greffage covalent. Smyrl *et al*[67] ont montré que le mouvement des ions (anions et/ou cations) pendant le processus redox d'un film de Ppy dépend fortement de la taille de l'anion employé. Les films de Ppy préparés avec de petits anions comme ClO_4^- ou BF_4^- permettent seulement aux anions de participer à la compensation de charge lors de l'oxydation de films. Pour les films préparés avec de gros anions polymériques tels que les poly(4-styrènesulfonates) et les poly(vinylsulfonates), l'électroneutralité dans ces films est essentiellement maintenue par l'insertion ou l'expulsion des cations et du solvant. Les films préparés avec des anions de taille moyenne comme les para-toluènesulfonates ont un comportement intermédiaire, le mouvement des deux ions, cations et anions, a été observé pendant le processus électrochimique.[68]

Dans certain cas, l'électrolyte joue un rôle décisif lors de l'électrogénération des films. Shirmeisen *et al*[69] ont montré qu'un film de Ppy est obtenu sur un substrat de fer uniquement dans une solution contenant des anions nitrates. Huelser et al[70] ont aussi montré que des films de Ppy de bonne qualité et adhérent ne sont obtenus que dans un électrolyte acide.

L'anion de l'électrolyte a une influence sur la vitesse de polymérisation ainsi que sur la conductivité du polymère. Un film de Pani[71] formé dans un électrolyte contenant l'ion nitrate possède une conductivité plus élevée et une réponse électrochimique plus rapide que le film de Pani formé avec d'autres anions tels que ClO_4^-, Cl^- ou SO_4^-. La meilleure conductivité de Ppy est obtenue en utilisant l'anion toluensulfonate comme groupe fonctionnel attaché de façon covalente aux monomères.[65] En ce qui concerne la cinétique de dépôt, Kitani *et al*[72] rapportent que la vitesse de croissance du film Pani est 2,7-2,8 fois plus rapide dans l'acide sulfurique que dans l'acide perchlorique, nitrique ou chlorhydrique. Ce phénomène est dû à une structure poreuse et granulaire, plus facilement accessible à l'électrolyte, du polymère synthétisé en milieu sulfurique, par rapport à la structure compacte formée en milieu perchlorique[73]. L'impact de la nature de l'anion de l'électrolyte de dépôt sur la réponse électrochimique de films Pani sera abordé ultérieurement dans le chapitre IV de ce mémoire.

- *Température* : La température de polymérisation influence la cinétique de polymérisation ainsi que la conductivité. Normalement, les polymères PCEs préparés à basse température présentent une meilleure conductivité. Ce phénomène est dû au potentiel de polymérisation moins important. La conductivité d'un film de Ppy électrogéneré[58] sur une électrode d'oxyde de titane et d'indium (ITO) varie de 10 S cm^{-1} à 10^{-3} S cm^{-1} quand la

température de dépôt change de 2°C à 75°C. La préparation des films de Pani à 10°C permet une vitesse de dépôt régulière et une bonne conductivité.[74]

2 Applications des films électroactifs

2.1 Matériaux électrochromes

Etant capables de changer de couleur de façon réversible pendant le processus redox, certains matériaux électroactifs sont alors dits matériaux électrochromes. Ces derniers sont en général constitués d'un empilement de couches minces comme le montre la figure I-9. Lorsqu'un potentiel électrique est appliqué aux bornes de cette structure, les électrons migrent d'une couche électrochrome (EC) à l'autre (CE) via les couches conductrices transparentes (TEC). Les ions mobiles migrent d'une couche EC à l'autre via un conducteur ionique transparent (CI). La coloration est donc fonction de l'état de charge et est donc modifiable réversiblement en fonction de la tension appliquée.

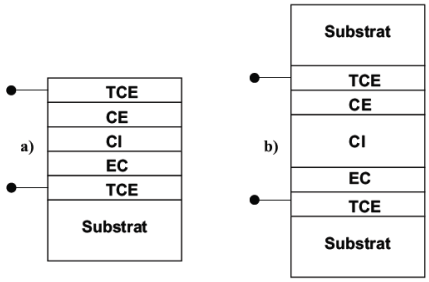


Figure I-9 : Schéma de différents dispositifs électrochromes: structure monolithique (a) et structure laminé (b).

Ces dispositifs suscitent un grand intérêt pour le bâtiment (vitrages électrochromes), l'industrie aérospatiale et l'automobile (rétroviseurs électrochromes: panneaux d'affichage de départ et d'arrivée d'avion ou de train).[75] Parmi les matériaux électroactifs présentés dans le tableau I-1, l'oxyde de tungstène est celui qui est le plus utilisé.[76] Les systèmes électrochromes ont la particularité, dans l'état coloré, de conserver leur coloration même lorsqu'aucune sollicitation électrique n'est appliquée sauf dans le cas du viologène qui nécessite une alimentation électrique permanente. Les films organiques tels que la polyaniline, le polyviologène et le poly(éthylènedioxythiophène) (PEDOT) sont également utilisés pour réaliser ces dispositifs électrochromes. Akhtar *et al*[77] ont montré que les dispositifs à base de polyaniline peuvent rapidement se colorer en passant du transparent au vert entre -3V et +3V. Ils restent stables pendant 1000 cycles de coloration/décoloration. Afin d'améliorer le contraste des dispositifs, la combinaison de plusieurs types de matériaux est proposée. Les oxydes métalliques tels que WO_3 ou TiO_2 et les polymères conjugués comme la polyaniline, le polypyrrole peuvent se combiner avec le Bleu de Prusse dans les dispositifs. L'avantage de l'introduction de TiO_2 dans ces derniers est que la coloration est due au transfert de charge photoexcité des particules semiconductrices de TiO_2, on parle alors de

fonctionnement photoélectrochrome.[78] Un électrochrome à cinq couleurs a été obtenu par la combinaison de Bleu de Prusse avec des films de Nafion/methylcyologène.

Nom	Réaction redox-Coloration
Oxyde de tungstène	$W^{6+}O_3 + xe^- + xM^+ \leftrightarrow M_xW_x^{5+}W_{1-x}^{6+}O_3$ incolore bleu foncé ($M^+ : H^+, Li^+, Na^+, K^+$)
Oxyde d'iridium	$Ir^{3+}(OH)_3 \leftrightarrow Ir^{4+}O_2.H_2O + H^+ + e^-$ incolore gris-bleu
Oxyde de vanadium	$V_2^{5+}O_5 + xe^- + xM^+ \leftrightarrow M_xV_x^{4+}V_{1-x}^{5+}O_5$ jaune clair gris clair ($M^+ : H^+, Li^+, Na^+, K^+$)
Complexe métallique Bleu de Prusse	$KFe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6 + e^- + K^+ \leftrightarrow K_2Fe^{2+}Fe^{2+}(CN)_6$ Bleu de Prusse Sel d'Everitt $KFe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6 + Cl^- \leftrightarrow KFe^{3+}Fe^{3+}(CN)_6Cl + e^-$ Bleu de Prusse Jaune de Prusse

Tableau I-1 : Matériaux électrochromes les plus utilisés.

2.2 Electrocatalyseurs et photocatalyseurs

Les matériaux électroactifs à base de composés métalliques de transition tels que les oxydes métalliques (V_2O_5, WO_3),[76] les hétéropolyanions,[19] les ionomères chargés avec des centres redox complexes[79] sont considérés comme des catalyseurs oxydants importants. Ils peuvent être utilisés dans l'industrie de la chimie analytique et de la synthèse organique : hydro-désulfurisation, hydro-dénitrification, hydro-démétalation, oxydation des oléfines, alcools, eau, glucose. Possédant une forte acidité, les POMs sont non seulement des catalyseurs oxydants mais aussi des catalyseurs acides, grâce à des sites acides uniformes qui permettent un transfert de protons rapide.[23] Une électrode de carbone modifiée[80] avec des multicouches de polymère redox Nafion-RuO_2-$Ru(bpy)_3^{2+}$ est schématisée dans la figure I-10a. Dans ce système catalytique, le rendement de l'oxydation de l'eau a été remarquablement amélioré par rapport aux deux systèmes Nafion-RuO_2 et $Ru(bpy)_3^{2+}$.

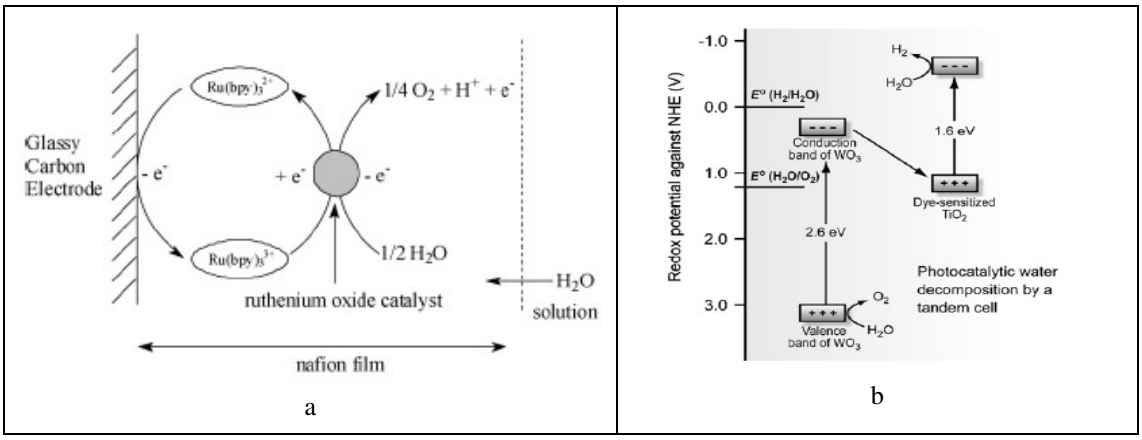


Figure I-10: Principe de fonctionnement d'un électrocatalyseur : Réaction d'oxydation de l'eau à l'électrode multicouches Nafion-RuO_2-$Ru(bpy)_3^{2+}$ (a) et cellule tandem de TiO_2-WO_3 pour la décomposition photocatalytique de l'eau(b).

Etant un semi-conducteur, l'oxyde de tungstène peut jouer le rôle d'un photocatalyseur dans la cellule « tandem »[76] à base de TiO_2-WO_3 pour la décomposition de l'eau (figure I-10b). La cellule comporte, d'une part des nanocristaux de WO_3 qui absorbent des photons près de l'UV et d'autre part des particules de TiO_2 qui absorbent des photons lisibles, la conséquence est la décomposition facilitée de l'eau en H_2 et O_2. Dans certains cas, ces composés à base de métaux de transition sont immobilisés dans une matrice de polyaniline ou de polypyrrole afin d'améliorer les performances électrocatalytiques du système.

2.3 Composants électroniques

Une autre application importante des matériaux électroactifs est leur utilisation comme matériaux d'électrodes pour les dispositifs électroniques. Burroughes et al[58] rapportent les premiers exemples telles que des diodes Schottky à hautes performances, des diodes semi-conductrices métal-isolant et des transistors à effet de champ à base de polymères conducteurs électroniques.

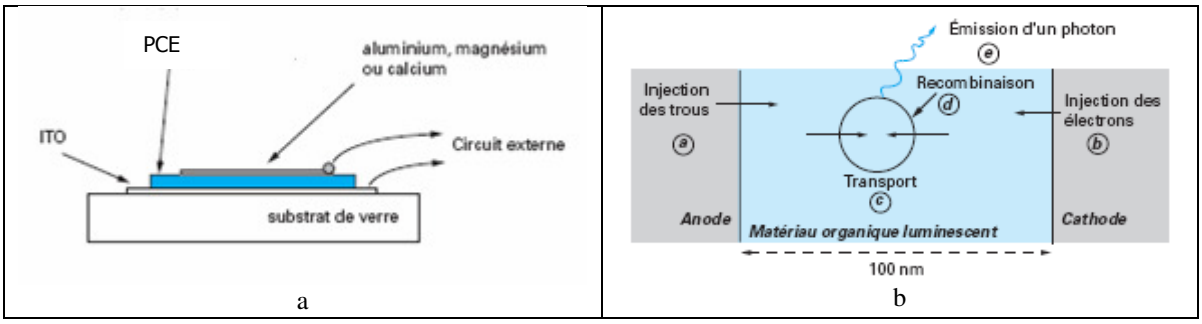


Figure I-11 : Diode électroluminescente : structure à base d'un PCE (a) et différentes étapes de son fonctionnement (b).

Les oxydes métalliques tels que WO_3 ou V_2O_5 sont considérés comme les matériaux de cathode les plus utilisés pour les batteries au lithium grâce au processus de dopage/dédopage réversible du cation Li^+ ainsi qu'à la grande capacité de charge. Les PCEs tels que la polyaniline et le polypyrrole sont également des matériaux d'électrodes (cathode ou anode) intéressants. Pourtant, le dopage électrochimique des PCEs est affecté par un contrôle diffusionnel. Ceci limite sérieusement la stabilité et la cyclabilité des cellules à base de ces polymères. Grâce à ses propriétés optiques et électriques intéressantes, la polyaniline peut être utilisée comme émetteur dans les dispositifs électroluminescents[50] (figure I-11), c'est-à-dire capables d'émettre de la lumière lorsqu'ils sont parcourus par un courant électrique, en plaçant la polyaniline entre le métal d'injection des électrons (Al, Ca) et le métal d'injection des trous (ITO). Les matériaux à base de PCEs et d'oxydes métalliques sont aussi des électrodes utilisables dans les cellules électrochimiques pour la conversion de l'énergie solaire.

2.4 Capteurs et actionneurs

La permsélectivité aux ions des matériaux électroactifs permet de les utiliser dans la fabrication de capteurs chimiques et biologiques. En utilisant les PCEs, les capteurs obtenus sont des électrodes sélectives aux cations ou aux anions dont la permsélectivité peut être modifiée lors de la synthèse des PCEs. Un biocapteur à glucose[81] est réalisé à partir d'une électrode modifiée par un polymère tels que la polyaniline, le polypyrrole, la polyvinylferrocène contenant une enzyme redox de glucose oxydase (GOD). La détection du glucose de la solution peut être basée sur la mesure de la résistance du film obtenu. Cette dernière change avec la production de peroxyde d'hydrogène via l'oxydation de glucose en glucolactone. Les réactions sont les suivantes :

$$glu\cos e + GOD(FAD^{+}) \rightarrow glucolactone + GOD(FADH_2) \qquad \text{(I-1)}$$

$$O_2 + GOD(FADH_2) \rightarrow H_2O_2 + GOD(FAD^{+}) \qquad \text{(I-2)}$$

$$H_2O \rightarrow O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \qquad \text{(I-3)}$$

Des capteurs gaz ou des séparateurs de gaz à base de PCEs ont été récemment développés. La permsélectivité est due aux pores et aux fissures de quelques Å dans la matrice des polymères. Dépendant de la microstructure du polymère, la permsélectivité du gaz peut être modifiée en changeant le type d'anion dopant et le niveau de dopage lors de la synthèse du polymère. Wudl et al[82] ont montré que pour la polyaniline, les bipolarons sont des porteurs de charge prédominants pour les niveaux de dopage inférieurs à 0,25 mole par monomère et ils sont dissociés en deux polarons via un mécanisme redox interne pour des niveaux de dopage plus élevés. Les polarons formés par oxydation de la Pani sont des sites favorables à l'absorption d'oxygène. D'autre part, les molécules de gaz de petite taille pénètrent plus rapidement dans la matrice du polymère que les molécules de taille plus important. Les PCEs sont préparés sous forme d'une membrane libre, sur un substrat tels que l'oxyde d'aluminium ou du polycarbonate afin de former des membranes permsélectives durables pour la séparation du gaz et du liquide.

Le changement de leur volume pendant le processus redox des PCEs, dans des conditions spécifiques, permet de réaliser des actionneurs.[58] Ce changement dimensionnel de l'ordre de 10%, qui peut être contrôlé par le potentiel appliqué, est nettement plus important que celui des polymères piézoélectriques de type poly(vinylidineflorure)) où une valeur de 0,1% est obtenue.

2.5 Revêtement contre la corrosion

La meilleure protection anti-corrosion des métaux tels que le fer, l'aluminium et l'acier inoxydable est de créer une barrière afin de séparer les métaux de leur environnement.

La polyaniline et le polypyrrole sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion du fer en milieu acide.[83] Les monomères s'absorbent facilement sur ces substrats métalliques. Cela facilite l'électropolymérisation du monomère sur le métal et limite l'électrodissolution du métal. Les potentiels redox des PCEs sont supérieurs aux potentiels redox du fer, de l'aluminium ou du zinc. Les PCEs à l'état dopé peuvent donc exercer une protection anodique. Les PCEs dopés interviennent dans ce processus comme électrocatalyseurs car ils sont régénérés par oxydation de l'oxygène atmosphérique ou dissous selon les équations (I-4,5). Ce mode de protection se caractérise notamment par un déplacement anodique du potentiel de corrosion vers la région des potentiels correspondant au métal passivé.

$$\frac{1}{n}PCE^{n+} + \frac{1}{m}M + \frac{x}{m}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{n}PCE^{0} + \frac{1}{m}M(OH)_x^{(m-x)+} + \frac{x}{m}H^{+} \qquad \text{(I-4)}$$

$$PCE^{0} + \frac{n}{4}O_2 + \frac{n}{2}H_2O \leftrightarrow PCE^{n+} + nOH^{-} \qquad \text{(I-5)}$$

Afin de protéger la surface d'un acier inoxydable contre la corrosion en milieu acide agressif, la polyvinylpyridine dopée avec $Fe^{III}(CN)_6$ a aussi été déposée sur l'acier par absorption.[47]

3 Caractérisation de la conduction mixte des films électroactifs

Dans ce paragraphe, après quelques généralités, les modèles et les techniques utilisés seront abordés pour étudier le transfert et le transport des espèces chargées ou non dans les matériaux électroactifs. Comme les modèles développés dépendent fortement des techniques de caractérisation utilisées, les deux approches seront décrites. Les études électrochimiques de films électroactifs en termes de voltammétrie cyclique et d'impédance électrochimique, prennent en compte uniquement les espèces chargées qui participent au processus d'oxydo-réduction du film. Une deuxième approche de type gravimétrique basé sur la microbalance à cristal de quartz permet d'atteindre les effets de solvant. Une troisième approche basée sur des techniques optiques ne sera pas traitée dans ce paragraphe.

3.1 Considérations générales

3.1.1 Thermodynamique

D'un point de vue thermodynamique, le processus d'oxydo-réduction dans un film électroactif est accompagné, non seulement par des échanges d'ions avec l'électrolyte, mais aussi par des échanges de solvant libre. [84,85] Par exemple, pour un polymère P, immergé dans une solution aqueuse d'un sel CA, un processus d'oxydo-réduction où des cations, des anions, et du solvant sont échangés avec la solution peut être représenté par la réaction globale suivante :

$$\{[P^{n+}.nA^-]\alpha[C^+A^-]\beta[H_2O]\}_p + \nu e^- \Leftrightarrow \tag{I-6}$$
$$\{[P^{(n-\nu)+}.(n-\nu)A^-](\alpha-\delta)[C^+A^-](\beta-\varepsilon)[H_2O]\}_p + \delta C_s^+ + (\delta+\nu)A_s^- + \varepsilon[H_2O]_s$$

où : $\{\ \}_p$ et $\{\ \}_s$ représentent respectivement les espèces dans le polymère et les espèces dans la solution.

En raison des contraintes de la thermodynamique et de l'électroneutralité, les coefficients δ, β, α et ε peuvent être négatifs ou positifs ou égaux à zéro et ne sont pas nécessairement des nombres entiers.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à une membrane contenant des ions, les ions se déplacent à travers la membrane via des forces électromotrices. Le solvant est transporté soit en association avec les ions dans une sphère d'hydratation, soit par un pompage hydrodynamique qui est dû à la circulation des ions qui entrainent des molécules de solvant. Ce dernier phénomène est appelé effet électro-osmotique.

Les polymères électroactifs sont un cas particulier des polymères échangeurs d'ions dont la densité de charge des sites électroactifs peut être contrôlée. Cette dernière est déterminée par le type de charge et la concentration des sites électroactifs dans le polymère. Lorsqu'un polymère contenant des sites fixes cationiques est immergé dans un électrolyte de type, C^+A^-, la partition des anions et cations (ici, contre-ions et co-ions, respectivement), entre l'électrolyte, C_s^+, A_s^-, et le polymère, C_p^+, A_p^-, peut s'écrire[86] :

$$C_s^+ + A_s^- \Leftrightarrow C_p^+ + A_p^- \tag{I-7}$$

Ce processus de partition est décrit par une constante d'équilibre qui peut s'écire :

$$K_{sel} = \frac{c^+_{C^+p}\, c^-_{A^-p}\, \gamma_p^{\pm 2}}{c_s^2\, \gamma_s^{\pm 2}} \tag{I-8}$$

avec: - K_{sel} est la constante de partition du sel

- $\gamma^{\pm}$ est le coefficient d'activité dans la phase (s : solution et p : polymère).

- c_s est la concentration du sel dans la solution d'électrolyte.

L'électroneutralité pour la concentration, $c^+_{M^+p}$, des sites cationiques fixes du polymère, M^+, et la concentration des ions mobiles (c_{A^-p}, c_{C^+p}) dans la phase du polymère, conduit à l'équation :

$$c_{A^-p} = c_{M^+p} + c_{C^+p} \tag{I-9}$$

En éliminant, c_{A^-p} entre l'équation (I-8,9), une expression introduisant un indice de permsélectivité, $R = c_{C^+p} / c_{M^+p}$ est obtenue :

$$R^2 + R - S^2T^2 = 0 \qquad \text{(I-10)}$$

d'où : $S = c_s / c_{M^+p}$ et $T = K_{sel}^{1/2} \left[\gamma_s^{\pm} \gamma_p^{\pm}\right]$

Cette expression signifie que :

- ST « 1 (soit c_s « 1) et R =0 (soit : c_{C^+p} =0) : le polymère est idéalement permsélectif, aucun cation ne peut s'insérer dans le polymère.

- ST augmente (soit c_s augmente) et R # 0, les co-ions s'insèrent dans le polymère.

Toutefois, il est à noter que l'indice de permsélectivité dépend du degré d'oxydation du polymère via la concentration, $c^+_{M^+p}$, de sites cationiques fixes.

L'approche thermodynamique d'espèces chargées et non chargées pendant le processus redox complet ou partiel du polymère a fait l'objet de recherches intéressantes notamment sur les conditions de permsélectivité et de non-permsélectivité.[87,88]

3.1.2 Phénomènes de gonflement

Parmi les propriétés physico-chimiques des films électroactifs, en particulier les polymères, les effets couplés entre l'électrochimie et la mécanique ont attiré beaucoup d'attention. Ces phénomènes mécaniques sont liés à l'expansion et à la contraction du polymère lors du processus d'oxydoréduction.

Dans le cas du polypyrrole, il a été démontré qu'une structure compacte est obtenue pour des potentiels cathodiques, seule la surface en contact directement avec l'électrolyte est électrochimiquement active, alors que pour des potentiels anodiques la structure devient poreuse et perméable aux ions. Dans ce cas, toutes les chaînes polymères réagissent comme une interface électroactive.[89-91]

Dans le cas de la polyaniline, le changement de volume peut être attribué à l'influence de plusieurs facteurs : l'échange d'ions et de solvant avec l'électrolyte, la répulsion coulombienne entre des sites chargés dans les chaînes polymères principales, les interactions anion-polymère et les changements structuraux dans le polymère.[92,93] En outre, la nature de l'anion dans l'électrolyte a une influence sur ces changements de volume du film.[94] Enfin, le degré de dopage, la nature des contre-ions et la méthode de préparation (chimique ou électrochimique) ont une influence considérable sur la structure du polymère.[95] Pour la poly(2-méthylaniline), le changement de volume est dû à deux processus différents : le plus rapide est lié aux échanges de protons, d'anions et de solvant avec l'électrolyte ; l'autre processus est lié à un changement structurel de la chaîne polymère principale, ce qui est considérablement plus important. Ces phénomènes de gonflement ont parfois une influence sur la vitesse et l'amplitude de la réponse massique durant le processus redox. Ces réponses obtenues avec ces polymères permettent de réaliser des muscles artificiels.

Ces changements de volume et de structure ont été étudiés par diverses techniques. L'observation microscopique d'une petite goutte du polymère[92-94] a été très efficaces. Des mesures de l'admittance électroacoustique[96-98] sur un cristal de quartz recouvert d'un polymère ont aussi permis de caractériser les propriétés mécaniques en mesurant le module de cisaillement en fonction du temps. Il est possible de relier ces mesures avec les effets de solvatation. Cette technique a également été utilisée pour identifier l'étape limitante du processus redox de certains polymères.[99] Les auteurs ont montré que le mouvement des espèces neutres est plus lent que celui des espèces chargées selon les conditions expérimentales. En particulier pour la polyaniline en milieu HCl, le transfert de l'eau est lent et en retard sur celui des protons à l'interface film/électrolyte. A une vitesse de balayage plus élevée, il y a moins d'eau qui pénètre dans le film. Il a également été montré que ces propriétés viscoélastiques sont fortement influencées par l'anion dopant.[100] À titre d'exemple, un film de Pani dopé avec l'anion perchlorate est compact alors que le film dopé avec l'anion sulfate a une structure poreuse.

3.1.3 Conductivité

Les polymères redox ont des propriétés conductrices dans une gamme limitée de potentiel. La conductivité maximale est atteinte lorsque la concentration en sites oxydés est égale à celle en sites réduits. Ce phénomène a lieu au potentiel standard du centre redox dans le polymère.[56] Grâce à l'état délocalisé des électrons le long de la chaîne polymère, les PCEs présentent une conductivité quasi-métallique. Celle-ci est plus grande que celle des polymères redox et peut être maintenue dans une large gamme de potentiel. La conductivité électrique des PCEs dépend fortement de leur état d'oxydation (ou du niveau de dopage). En effet, elle augmente généralement avec le potentiel appliqué à une électrode sur laquelle est déposé le PCE. C'est le cas des films de polypyrrole pur ou la conductivité électrique augmente avec le potentiel d'oxydation. La conductivité d'un film du polypyrole dopé avec du dodecylsulfate est maximale à l'état réduit et diminue de façon significative avec l'augmentation de potentiel. Pour certains polypyrroles et polythiophènes 3,4-disubstitués, l'oxydation montre classiquement une transition d'un faible état conducteur à un état conducteur fort. Tandis que dans certains dérivés de ces polymères, l'oxydation montre deux états de faible conductivité après un maximum.[101,102] La conséquence de ce changement peut être dramatique. En effet, la conductivité électronique au cours d'un processus redox peut conduire au déplacement d'un « front », qui sépare un état conducteur d'un état isolant, se propageant de l'électrode vers la solution.[103]

3.2 Impédance électrochimique : Modèle du transfert de charge

Les films électroactifs sont généralement utilisés et étudiés sous forme de films minces déposés sur une électrode métallique. Le transport de charge dans un film électroactif et le transfert de charge à l'interface métal/film et film/électrolyte jouent un rôle prédominent lors du processus électrochimique du film. L'impédance électrochimique est considérée comme une technique puissante pour caractériser et séparer les phénomènes réactionnels qui concernent l'échange de ces charges. Pour modéliser le comportement électrochimique d'un film électroactif, deux modèles sont proposés dans la littérature : l'un est un modèle compact basé sur les équations de Nernst-Planck et l'autre est un modèle poreux souvent décrit par des circuits équivalents basés sur des lignes de transmission.

3.2.1 Modèle compact ou de diffusion-migration

La géométrie d'une électrode modifiée par un film électroactif en contact avec un électrolyte est présentée dans la figure I-12. L'interface électrode/film est le lieu d'échanges électroniques alors que l'interface film/électrolyte est le lieu d'échanges ioniques.

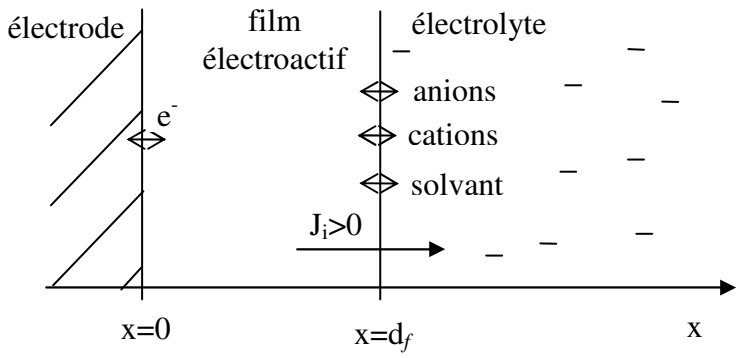


Figure I-12 : Schéma d'une électrode modifiée par un film électroactif.

Par définition, le flux de l'espèce *i (e : électron, a : anion et c : cation),* J_i, sera considéré comme positif si l'espèce est expulsée du film :

$$J_i > 0 \text{ pour } x > 0 \qquad \text{(I-11)}$$

Le potentiel global de l'ensemble de l'électrode modifiée, *E*, est la somme de trois quantités :

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \qquad \text{(I-12)}$$

où E_1 et E_3 sont des différences de potentiel aux interfaces métal/film (surtension due au transfert d'électrons) et film/électrolyte (surtension due au transfert d'ions) et E_2 est la différence de potentiel à travers le film (diffusion + surtension ohmique) d'épaisseur d_f.

Généralement, l'impédance faradique électrochimique totale, $Z_F(\omega)$, est obtenue en considérant :

$$Z_F(\omega) = Z_1(\omega) + Z_2(\omega) + Z_3(\omega) \qquad \text{(I-13)}$$

Où $Z_1(\omega) = \frac{\Delta E_1}{\Delta I_F}$: impédance faradique à l'interface métal/film,

$Z_2(\omega) = \frac{\Delta E_2}{\Delta I_F}$: impédance faradique du film,

$Z_3(\omega) = \frac{\Delta E_3}{\Delta I_F}$: impédance faradique à l'interface film/électrolyte.

Une capacité de double couche doit être ajoutée à $Z_1(\omega)$ et $Z_3(\omega)$ pour obtenir l'impédance électrochimique mesurée classiquement.[104]

Dans ce modèle, le transport de charge dans le film électroactif est pris en compte alors que le transport des espèces dans l'électrolyte est supposé être suffisamment rapide et est donc considéré comme une étape non limitante au cours du processus réactionnel.

Conditions aux limites :

- Pour x = 0, à l'interface métal/film il vient : $J_a(0) = J_c(0) = 0$ (I-14)

C'est-à-dire que l'interface métal/film est une interface bloquante pour les ions : les anions (a) et cations (b), ne peuvent pas traverser l'interface métal/film, seuls les électrons (e) peuvent traverser cette interface,

donc $J_e(0) = \frac{I_F}{F} = k - k' c_e(0)$ (I-15)

où $k = k_0 \exp bE_1$, $k' = k_0' \exp b' E_1$, I_F est la densité de courant faradique liée au transfert de charge à l'interface métal/film, k et k' sont les constantes de vitesse du transfert de charge et F est la constante de Faraday (96500 C/mole).

- Pour x = d_f à l'interface film/électrolyte $-J_a(d_f) + J_c(d_f) = \frac{I_F}{F}$ (I-16)

où $J_i(d_f) = k_i c_i(d_f) - k_i'$ avec $i=a,c$ (I-17)

et $k_i = k_{i0} \exp b_i E_3$ et $k_i' = k_{i0}' \exp b_i' E_3$

et $J_e(d_f) = 0$ (I-18)

- Pour 0<x <d_f dans le film : $J_e(x) - J_a(x) + J_c(x) = \frac{I_F}{F}$ (I-19)

Mouvements des espèces :

Dans ce modèle, il a été considéré qu'un film électroactif homogène où le mouvement des espèces est gouverné par la migration et la diffusion. Pour les PCEs, ces phénomènes sont

compréhensibles, mais ils sont moins évidents pour les polymères redox dont la conduction s'effectue par « *hopping* » des électrons. Pourtant, Savéant et al[105,106], Buck[107-109], Albery[110] ont montré que la propagation de charge dans ces derniers est non seulement due à un gradient de concentration, mais aussi à un champ électrique *(field-assisted).* Ainsi, le mouvement des électrons peut également être décrit par les équations de Nernst-Planck. Alors, le flux, J_i, de toutes les espèces dans ces films électroactifs peut être écrit par :

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i D_i \frac{F}{RT} c_i \frac{\partial E}{\partial x} \qquad i=e,a,c \qquad \text{(I-20)}$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i, z_e=1, z_a= -1, z_c=1, R est la constante des gaz parfaits (8,314570 J·mol^{-1}·K^{-1}) et T est la température, en degré de Kelvin.

Le changement de concentration suit l'équation :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} \qquad \text{(I-21)}$$

et le potentiel obéit à l'équation de Poisson :

$$\varepsilon \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \sum_i z_i c_i \qquad \text{(I-22)}$$

et le courant total est égal à :

$$I = F \sum_i z_i J_i(x) + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial^2 E}{\partial x \partial t} \qquad \text{(I-23)}$$

A l'état stationnaire, $\frac{\partial}{\partial t} = 0$, donc à partir de l'équation (I-21), $J_i(x)$ = a constant et aux conditions aux limites : $J_i(x)$= 0 et I_F = 0. A l'état d'équilibre, les $c_i(x)$ et $E(x)$ sont constants à travers le film et sont égaux à c_i et E, respectivement.

<u>*Cas particulier pour deux espèces (électron et un ion)*</u>

L'impédance électrochimique d'un film électroactif où l'insertion d'un ion, *i*, se produit à l'interface film /électrolyte, est compensée par l'insertion d'électrons, *e*, à l'interface métal /film, a été calculée pour un modèle compact. En supposant l'électroneutralité locale ($c_e(x)$ = $c_i(x)$) dans le polymère, Buck[111] et Vorotyntsev,[112] ont trouvé la solution des équations de Nernst-Planck selon les conditions aux limites :

$$x = d_f\,,\ J_e = 0 \text{ et } J_i = -\frac{I_F}{e}$$

$$x = 0\,,\ J_i = 0 \text{ et } J_e(0) = \frac{I_F}{e} = k - k' c_e(0) \qquad \text{(I-24)}$$

A l'état stationnaire, $J_e = J_i = 0$, $c_e(x) = c_i(x) = c_p$, et $\varphi(x) = \varphi_p$, ce qui signifie que les concentrations de ces espèces et le potentiel sont uniformes dans tout le film.

En régime sinusoïdal de faible amplitude, les impédances aux différentes interfaces sont calculées :

$$Z_1(\omega) = R_e + R_p \frac{D_e + D_i}{8\upsilon D_e D_i}\left[\left(D_e + D_i\right)\coth\upsilon - \left(D_e - D_i\right)\tanh\upsilon\right] \quad \text{(I-25)}$$

$$Z_2(\omega) = R_p + R_p \frac{\left(D_e - D_i\right)^2}{4\upsilon D_e D_i}\tanh\upsilon \quad \text{(I-26)}$$

$$Z_3(\omega) = R_i + R_p \frac{D_e + D_i}{8\upsilon D_e D_i}\left[\left(D_e + D_i\right)\ \coth\upsilon + (D_e - D_i)\tanh\upsilon\right] \quad \text{(I-27)}$$

et l'impédance électrochimique du film vaut alors :

$$Z_F(\omega) = R_e + R_i + R_p + R_p \frac{1}{4\upsilon D_e D_i}\left[\left(D_e + D_i\right)^2 \coth\upsilon + (D_e - D_i)^2 \tanh\upsilon\right] \quad \text{(I-28)}$$

où $\upsilon^2 = \dfrac{j\omega d_f^2 (D_e^{-1} + D_i^{-1})}{8}$, $R_p = \dfrac{d_f}{\sigma}$, $\sigma = \left(D_e + D_i\right) c_p \dfrac{F^2}{RT}$,

$R_i = \dfrac{1}{F\left(b_i k_i c_i\left(d_f\right) - b'_i k'_i\right)}$, $R_e = \dfrac{1}{F\left(b_a k_a - b_c k_c c_e\left(0\right)\right)}$

R_e et R_i sont les résistances de transfert de charges à l'interface métal/film et à l'interface film/électrolyte, R_p est la résistance dans le film polymère et σ est la conductivité du film.

Aux basses fréquences, $\omega \to 0$, l'impédance électrochimique Faradique vaut :

$$Z_F = R_e + R_i + R_P + R_P \frac{1}{4\upsilon D_e D_i}\left[\left(D_e + D_i\right)^2\left(\frac{1}{\upsilon} + \frac{\upsilon}{3}\right) + \left(D_e + D_i\right)^2 \upsilon\right] \quad \text{(I-29)}$$

Dans ce cas, l'impédance électrochimique est équivalente à un circuit électrique avec les deux composants R_{lf}, C_{lf} :

$$R_{lf} = R_e + R_i + R_p + \frac{R_p}{4D_e D_i}\left[(D_e - D_i)^2 + \frac{(D_e + D_i)^2}{3}\right] \quad \text{(I-30)}$$

$$C_{lf} = \frac{d_f^2}{2R_p\left(D_e + D_i\right)} \qquad \text{c'est-à-dire : } C_{lf} = \frac{d_f}{2} c_p \frac{F^2}{RT} \quad \text{(I-31)}$$

La figure I-13 montre les différentes allures de l'impédance calculée pour un film mince en considérant que les coefficients de diffusion sont égaux ($D_e = D_i = D$) et en prenant aussi en compte les capacités de la double couche, C_i et C_e, aux interfaces film/électrolyte et électrode/film, respectivement.

$$Z(\omega)=\frac{1}{j\omega C_i+\frac{1}{R_i}}+\frac{1}{j\omega C_e+\frac{1}{R_e}}+R_p\left(1+\frac{\coth\nu}{\nu}\right) \qquad \text{(I-32)}$$

où $\nu=(j\omega/\omega^*)^{1/2}$ et $\omega^*=4D/d_f^2$

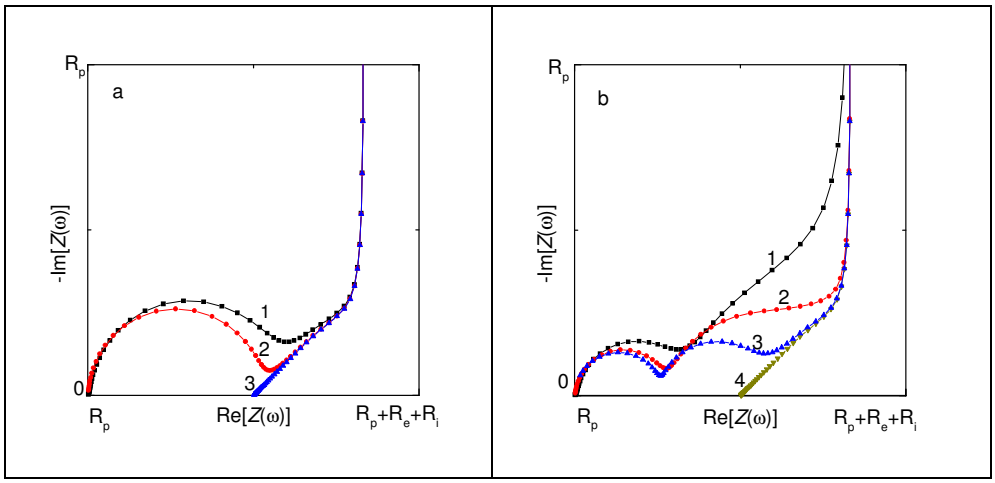


Figure I-13 : Impédance électrochimique Faradique calculée d'un film pour $D_e=D_i=D$: (a) $R_e=R_i=R_P/4$, $C_e=C_i=0{,}01R_P^{-1}\omega^{*-1}$ (courbe 1), $C_e=C_i=0{,}001R_P^{-1}\omega^{*-1}$ (courbe 2), $C_e=C_i=0$ (courbe 3) ; (b) $R_e=R_i=R_P/4$, $C_i=100C_e$, $C_e=0{,}001R_P^{-1}\omega^{*-1}$ (courbe 1), $C_e=0{,}0001R_P^{-1}\omega^{*-1}$ (courbe 2), $C_e=0{,}00001R_P^{-1}\omega^{*-1}$ (courbe 3), $C_e=0$ (courbe 4).[111]

3.2.2 Modèle poreux ou modèle de lignes de transmissions

En considérant que certains films électroactifs ont une nature poreuse, Barker[113], Albery[114], Buck[115,116] et Paasch[117-120] ont montré que pour calculer l'impédance électrochimique d'un système électrode/film/électrolyte, il existe une équivalence complète entre le transport des espèces par diffusion-migration, la distribution du potentiel de Poisson, et une ligne de transmission associée à un circuit équivalent, comme indiqué dans figure I-14. Leurs composants sont distribués tels que :

$$R_i(x)=\frac{RT}{F^2z_i^2D_ic_i(x)} \qquad \text{(I-33)}$$

$$C_i(x)=\frac{z_i^2F^2c_i(x)}{RT} \qquad \text{(I-34)}$$

$$C_p(x)=\frac{\varepsilon}{4\pi} \qquad \text{(I-35)}$$

En supposant que les concentrations sont indépendantes de la distance, l'impédance électrochimique est assez facile à obtenir. Au contraire, si les concentrations dépendent de la distance, le calcul est plus complexe et nécessite une approche numérique. La solution de ce problème de transport dans toute son intégralité est difficile, seules des solutions numériques peuvent être employées. Toutefois, en utilisant des approximations, il est possible de parvenir à des solutions analytiques dans certains cas simples. Les hypothèses principales sont souvent faites en respectant l'électroneutralté. Cela signifie que :

$$\sum_{i} z_i c_i = 0$$ dans l'approche de type transport dans le film

et qui devient alors $C_p = 0$ dans l'approche basée sur les lignes de transmission.

Cas particulier pour deux espèces

Pour un film électroactif poreux où l'insertion d'un ion, *i*, se produit à l'interface film /électrolyte, est compensée par l'insertion d'électrons, *e*, à l'interface métal /film, l'impédance électrochimique Faradique a été calculée par Paash :[121-123]

$$Z_F(\omega) = \frac{\rho_1^2 + \rho_2^2}{\rho_1 + \rho_2} \frac{\coth(d_f \beta)}{\beta} + \frac{2\rho_1\rho_2}{\rho_1 + \rho_2} \frac{d_f}{\sinh(d\beta)} + \frac{d_f \rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} \qquad \text{(I-36)}$$

où $\beta^2 = (k + i\omega) CS_c (\rho_1 + \rho_2)$, $k = \frac{g_{ct}}{CS_c}$, g_{ct} est la conductance du transfert de charge (électrons et ions), ρ_1 et ρ_2 sont les résistivités du polymère et de l'électrolyte dans le pore, respectivement, *C* est la capacité par unité de surface d'un pore et S_c est l'aire effective d'un pore.

L'équation (I-36) est de la même forme que l'équation (I-28) quand $k = g_{ct} = 0$, $R_e = R_i = 0$ en notant que :

$$\coth y = \frac{\coth\frac{y}{2} + \tanh\frac{y}{2}}{2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\sinh y} = \frac{\coth(y/2) - \tanh(y/2)}{2} \qquad \text{(I-37)}$$

Les deux modèles compact et poreux donnent donc des résultats équivalents. Ce calcul a également été donné par Buck sans l'hypothèse de l'électroneutralité (c'est-à-dire $Cp \neq 0$). L'approche type ligne de transmission est souvent appelée modèle poreux adapté aux polymères conducteurs : les électrons traversent le polymère alors que les ions entrent dans les pores, ceux-ci sont remplis par l'électrolyte, et sont représentés par la seconde branche de la ligne de transmission. Il est à noter que les lignes de transmission permettent de tester des cinétiques plus compliquées qu'un problème simple à seulement deux espèces. Par exemple, le transfert de charge en parallèle avec les capacités $C_e(x)$ et $C_i(x)$ ou la diffusion des ions dans les pores, c'est-à-dire d'introduire des impédances complexes au lieu de résistance ρ_1 et/ ou ρ_2 et des capacités pures C_1 et/ou C_2. Cela permet également d'envisager l'introduction des paramètres dépendant de la distance pour imiter des gradients de concentration dans le polymère ($c_i(x) \neq$ constant).

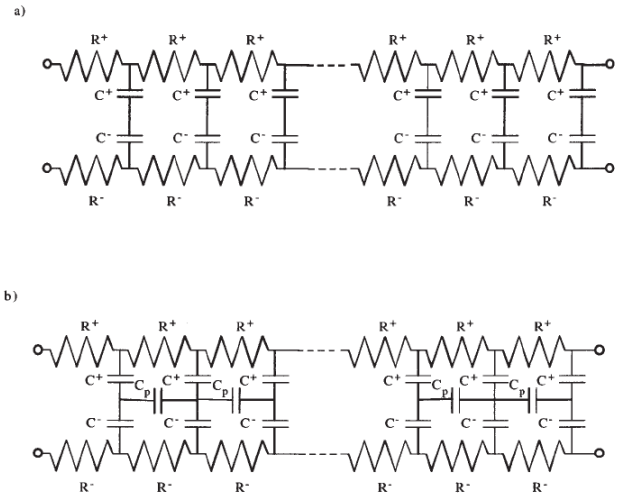


Figure I-14 : Lignes de transmission utilisées comme des circuits équivalents pour le modèle poreux du film électroactif : Ces circuits apériodiques décrivent le transport d'ions et d'électrons dans le film selon un processus du transfert de charge interfacial réversible. (a) impédance de Warburg pour deux espèces et (b) description du circuit dans le film et l'impédance de Warburg, C_P condensateurs représentent l'équation de Poisson pour trois espèces.[115]

La technique de l'impédance électrochimique a été largement appliquée pour étudier le comportement de matériaux électroactifs. Plusieurs polymères conducteurs électroniques tels que la polyaniline, le polypyrrole, la poly(o-toluidine), le poly(o-aminophénol), le polythiophène, le poly(3-méthylthiophène) ont été étudiés. Il a même été possible de séparer le transport de deux espèces différentes dans le polypyrrole/polystyrenesulphonate.[124] Pour le polypyrrole, il a été proposé que deux processus de transport de charge l'un rapide et l'autre lent existent dans le film. Le processus Faradique rapide résulterait de mouvements des ions dans le film et le plus lent serait dû aux mouvements des ions dans la double couche.[125] L'étude du transport/transfert des espèces lors de l'électrochimie de film polymère a également été fructueuse.[126] Le comportement de matériaux inorganiques électroactifs a également été examiné par la technique de l'impédance, comme l'hexacyanoferrates de potassium (Bleu de Prusse),[127-129] de cobalt,[130] de nickel,[131] de chrome,[132] et de platine.[133]

3.3 Electrogravimétrie cyclique

De nombreuses études de films minces électroactifs ont été menées grâce à la voltammétrie cyclique mais les performances de cette technique ont été largement améliorées par l'utilisation d'une vitesse de balayage plus rapide et d'ultramicroélectrodes. Pourtant, pour regarder précisément le transfert des espèces au cours de l'oxydation et de la réduction d'une couche mince électroactive, notamment en ce qui concerne le solvant libre, la microbalance à cristal de quartz (QCM) s'est révélée être indispensable. En enregistrant simultanément les changements du courant et de la masse par rapport au potentiel appliqué, deux grandeurs $i(E)$ et $m(E)$ sont mesurées. Les auteurs ont traité le plus efficacement possible ces données pour en extraire des informations sur le comportement des films

électroactifs, en particulier en ce qui concerne l'insertion et l'expulsion des espèces chargées et neutres participant au processus d'oxydo-réduction.

Depuis leurs travaux pionniers dans les années quatre-vingt, Bruckenstein et Hillman, [134-138] ont développé des études approfondies sur le mouvement des espèces impliquées dans la compensation de charge, qui se produit (dans les polymères conducteurs) au cours des processus électrochimiques. Plus récemment, ces auteurs ont proposé un nouveau modèle pour les films électroactifs dans lequel les populations des espèces mobiles, ions et solvant, sont sous conditions thermodynamiques et cinétiques contrôlées. Ce modèle permet de visualiser l'état du film en trois dimensions : le potentiel, $E(V)$, la charge $q\left(\mathrm{C\,cm^{-2}}\right)$ et paramètre Λ-espace, où Λ représente la composition du film. Cela contient la concentration de toutes les espèces mobiles Γ_i(mole.cm^{-2})[139]. Pour un film permsélectif, le processus redox est le suivant :

$$\mathrm{Red} \Leftrightarrow \mathrm{Ox} + e^- \qquad \text{(I-38)}$$

En suivant la loi cinétique classique, le changement de la population électron/ion couplée peut être décrit par :[140]

$$\frac{d\Gamma_{Ox}}{dt} = k_e\left[\Gamma_{\mathrm{Red}}\eta^{(1-\alpha)} - \Gamma_{Ox}\eta^{(-\alpha)}\right] \qquad \text{(I-39)}$$

$$\frac{d\Gamma_{Ox}}{dt} = k_e\left[\left(\Gamma_{\mathrm{T}} - \Gamma_{Ox}\right)\eta^{(1-\alpha)} - \Gamma_{Ox}\eta^{(-\alpha)}\right] \qquad \text{(I-40)}$$

où k_e(s^{-1}) est la constante de vitesse du transfert des électrons et des ions couplés insérés/expulsés du film, $\Gamma_{\mathrm{T}} = \Gamma_{\mathrm{Ox}} + \Gamma_{\mathrm{Red}}$ et $\eta = \exp\left(nF\left(E - E^0\right)/RT\right)$

Pour le transfert du solvant, un modèle de solvatation est considéré :

$$\mathrm{Ox} + x\mathrm{S} \underset{k_b}{\overset{k_f'}{\rightleftarrows}} \mathrm{Ox_S} \qquad \text{(I-41)}$$

où Ox est le site oxydé dans le film, S est le solvant dans la solution et $\mathrm{Ox_S}$ est le site oxydé solvaté dans le film.

L'équation de vitesse pour la population du solvant dans le film est alors décrite par :

$$\frac{d\Gamma_S}{dt} = k_f'\left[\Gamma_{\mathrm{Ox}}\right][S]^x - k_b\left[\Gamma_{\mathrm{Ox,S}}\right] \qquad \text{(I-42)}$$

où k_f' et k_b sont les constantes de vitesse hétérogènes pour le transfert du solvant inséré/expulsé du film défini par la réaction (I-41). Comme la quantité de solvant échangé à travers l'interface film/électrolyte est très petite par rapport à l'excès de la solution, la

variation de la concentration du solvant dans la solution est considérée comme nulle, ($[\mathrm{S}] \approx$ constante). Par conséquent, l'équation (I-42) se simplifie :

$$\frac{d\Gamma_S}{dt} = k_f\left[\Gamma_{\mathrm{Ox}}\right] - k_b\left[\Gamma_{\mathrm{Ox,S}}\right] \qquad \text{où } k_f = k_f^{'}\left[\mathrm{S}\right]^x \tag{I-43}$$

La population des sites oxydés non-solvatés, Γ_{Ox}, peut être calculée à partir de celle totale des sites oxydés (solvatés et non-solvatés), $\Gamma_{\mathrm{Ox,T}}$:

$$\frac{d\Gamma_S}{dt} = k_f\left[\Gamma_{\mathrm{Ox,T}} - \Gamma_{\mathrm{Ox,S}}\right] - k_b\left[\Gamma_{\mathrm{Ox,S}}\right] \tag{I-44}$$

La population totale du solvant est le nombre de molécules de solvant associé à tous les sites oxydés et à environnement local sans distinction entre le solvant lié et libre. En déduisant $\Gamma_{\mathrm{S}} = x\Gamma_{\mathrm{Ox,S}}$ où x est le nombre de molécules de solvant (lié ou libre) par site oxydé, l'équation (I-44) devient :

$$\frac{d\Gamma_S}{dt} = k_f\left[\Gamma_{\mathrm{Ox,T}} - \frac{\Gamma_{\mathrm{S}}}{x}\right] - k_b\left[\frac{\Gamma_{\mathrm{S}}}{x}\right] \tag{I-45}$$

La signature compositionnelle du film caractérisée par les valeurs de E, q, Λ-espace, permet un diagnostic visuel du contrôle thermodynamique ou cinétique et une identification des divers phénomènes possibles, telles que la reconfiguration du film, les échanges d'ions et de solvant, les constantes relatives au transfert ion/solvant et les constantes relatives de transfert du solvant.

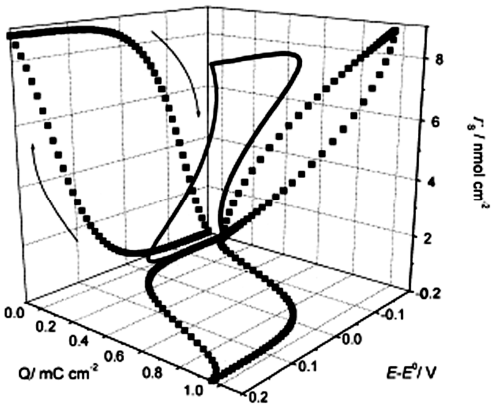


Figure I-15 : Population des ions du film (Γ_A, présenté par $Q = nF * \Gamma_A$) et population du solvant du film Γ_S pour le cas de transferts d'électron/ion et solvant suivant une cinétique lente. Les flèches indiquent le sens de balayage de potentiel.[139]

Une représentation compositionnelle en trois dimensions (E, q, Γ_S) du comportement des espèces mobiles (ions et solvant) du film est décrite dans la figure I-15. Cette représentation a été étendue à une thermodynamique non-idéale (interactions attractives ou répulsives entre solvant et sites redox) avec une cinétique lente des transferts d'électron/contre-ion et solvant. Pour la polyaniline, étudiée dans l'acide perchlorique, l'analyse du rapport des flux ion/solvant a montré que l'électroneutralité est maintenue lors de

l'oxydation du film par l'expulsion des protons dans un premier temps et ensuite par l'insertion des anions perchlorates. En changeant la vitesse de balayage, les auteurs ont montré que la population de solvant dans le film est en équilibre aux vitesses de balayage lentes, mais suit toutefois une thermodynamique non-idéale.[141]

Dans une publication récente sur les films permsélectifs, ces auteurs ont utilisé les réponses en courant et masse du film pour calculer les flux d'ions et de solvant. Le changement de la masse $m_T(t)$, est, quelque soit l'état du processus redox, la somme des contributions des transferts de l'anion et du solvant $m_A(t)+m_S(t)$. Ensuite, en appliquant les conditions d'électroneutralité et la loi de Faraday, le flux d'anion est décrit par :

$$j_A = \frac{1}{M_A}\frac{dm_A}{dt} = \frac{i}{z_A F} \tag{I-46}$$

où M_A et z_A sont la masse molaire et la charge de l'anion, respectivement.

Le flux total de matière est défini par :

$$j_T = \frac{1}{M_A}\frac{dm_T}{dt} \tag{I-47}$$

et le flux du solvant est calculé à partir du flux total et du flux de l'anion :

$$j_S = \frac{1}{M_S}\frac{dm_S}{dt} = \frac{1}{M_S}\left(\frac{dm_T}{dt} - \frac{i}{z_A F}\right) \tag{I-48}$$

Comme $m_T(E)$ et $i(E)$ sont enregistrés expérimentalement à différentes vitesses de balayage en voltammétrie, j_A, j_T, et j_S peuvent être calculés. Pour le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) caractérisé dans deux solutions $TEABF_4$-CH_3CN et $TEABF_4$-CH_2Cl_2 dans des conditions permsélectives, il a été démontré que la vitesse d'expulsion (au cours du dopage) et d'insertion (au cours du dédopage) du solvant est un élément déterminant du mécanisme redox.[142,143]

Toujours en se basant sur les données en courant et en masse selon le potentiel appliqué, Torresi *et al.*[144] ont utilisé deux équations fondamentales pour les changements de la masse et de la charge :

$$\Delta m = m_c\xi_c + m_a\xi_a + m_s\xi_s \tag{I-49}$$

$$q = -F(\xi_c - \xi_a) \tag{I-50}$$

où m_i et ξ_i sont la masse molaire et le nombre de moles de l'espèce i échangée, respectivement (où i : cation (c), anion (a) ou solvant (s)). En tenant compte de la contribution du solvant, le flux de cations et d'anions est calculé en fonction de la densité de courant et de la variation de masse par :

$$\frac{d\left(\xi_c + \frac{m_s}{m_{ca}}\xi_s\right)}{dt} = \frac{1}{W_{ca}}\frac{d\Delta m}{dt} - \frac{m_a}{m_{ca}}\frac{j}{F} \tag{I-51}$$

$$\frac{d\left(\xi_a + \frac{m_s}{m_{ca}}\xi_s\right)}{dt} = \frac{1}{W_{ca}}\frac{d\Delta m}{dt} + \frac{m_c}{m_{ca}}\frac{j}{F} \tag{I-52}$$

où m_{ca} est la masse molaire du sel présente dans la solution électrolytique.

Dans ces calculs, la contribution du solvant n'est pas déterminée quantitativement, car il n'est pas possible d'évaluer la participation de chaque espèce dans la compensation de charge. Pourtant, avec certaines hypothèses (par exemple, en supposant que les molécules de solvant sont associées à la couche d'hydratation des cations: $\xi_s = h\xi_c$), les auteurs ont été capables d'extraire des informations sur le transport des cations et sur la relation entre la participation du solvant et l'état d'oxydation du polymère.[145,146]

En mesurant simultanément les changements de courant et de masse pendant un balayage de potentiel, le rapport des variations de la masse instantanée sur la charge électrique instantanée, *Fdm/dq,* pour être estimée à chaque potentiel. Il est alors possible de déterminer la masse atomique de l'anion ou du cation échangé dans le cas où une seule espèce participe à la compensation de charge. Sinon, c'est la différence entre les masses molaires des deux espèces qui est trouvée.[147]

En considérant les mêmes équations fondamentales éq. (I-49,50) (où $\vec{n}_a = \xi_a$ et $\vec{n}_c = -\xi_c$), Ivaska *et al.*[148] ont utilisé un terme $\bar{m}_r$ qui est similaire à la grandeur Fdm/dq :

$$\bar{m}_r = \frac{\vec{n}_a m_a + \vec{n}_c m_c}{\vec{n}_c - \vec{n}_a} \tag{I-53}$$

quand $|\vec{n}_c| >> |\vec{n}_a|$, la contribution des cations est majoritaire,

et si $|\vec{n}_a| >> |\vec{n}_c|$, la contribution des anions est majoritaire.

De plus si $m_c \geq \bar{m}_r \geq -m_a$, il y a une participation simultanée de quelques molécules de solvant avec les anions et les cations. Durant le processus de dopage/dédopage du poly(3,4-éthylènedioxythiophène), ces auteurs rapportent que ce polymère a un comportement redox plutôt lent en raison de ses propriétés de surface hydrophobe.

Bund et Neubeck ont préféré analyser une fonction *dm/dt* pour un polymère permsélectif et ont montré que les échanges de solvant ne dépendent pas seulement de la taille, mais aussi de la densité de charge de l'anion.[149] En comparant également *dm/dt* (appelé la vitesse de changement de masse) avec le courant, Kwak et al. ont étudié l'influence de

solvant aprotique (l'acétonitrile et le carbonate de propylène) dans la compensation de charge au cours du processus redox du polypyrrole et d'un polypyrrole modifié.[150]

3.4 Ac-électrogravimétrie

Pour caractériser les films minces électroactifs, la technique d'impédance électrochimique, seule, n'est pas capable de discriminer entre les différents modèles proposés dans la littérature et surtout d'identifier les espèces impliquées. La mesure d'une fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta E}$, en utilisant une microbalance à cristal de quartz rapide, en parallèle avec l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}$, a été proposée pour tester différents modèles et obtenir une description complète des échanges d'ions et de solvant entre le film et la solution. Jusqu'à présent, seuls deux groupes, l'un en Corée, l'autre en France, ont utilisé cette technique.

Kwak *et al.*[151-153] ont considéré que seuls deux types d'espèces peuvent être impliqués dans le processus de compensation de charge: cation et/ou anion, solvaté ou non. Ils ont examiné la capacité électrochimique, $\frac{\Delta q}{\Delta E}$, et la fonction de transfert électrogravimétrique (qu'ils ont appelé la capacité électrogravimétrique). Ces capacités $\frac{\Delta m}{\Delta E}$ peuvent être séparées en deux parties :

$$\frac{\Delta q}{\Delta E} = \frac{\Delta q_+}{\Delta E} + \frac{\Delta q_-}{\Delta E} \qquad \text{(I- 54)}$$

et

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{\Delta m_+}{\Delta E} + \frac{\Delta m_-}{\Delta E} = -\frac{m_{i+}^{'}}{z_+ F}\frac{\Delta q_+}{\Delta E} - \frac{m_{i-}^{'}}{z_- F}\frac{\Delta q_-}{\Delta E} \qquad \text{(I-55)}$$

avec $m_i^{'} = m_i + Y m_s$ (I-56)

où les indices + et – représentent des cations et des anions, respectivement, $m_i^{'}$ est la masse molaire d'un ion et de ses molécules de solvant accompagnant, z est la charge électrique d'un ion, m_i est la masse molaire d'un ion, Y est le nombre de molécules de solvant accompagnant un ion, m_s est la masse molaire du solvant. A partir de ces équations, les fonctions $\frac{\Delta m_\pm}{\Delta E}$ et $\frac{\Delta q_\pm}{\Delta E}$ peuvent être calculées séparément.

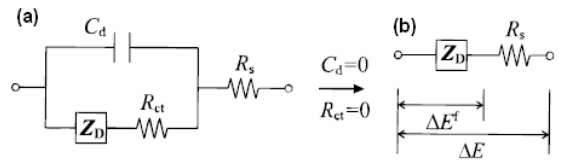
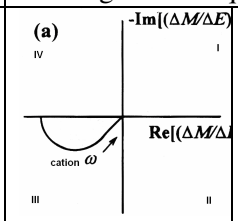
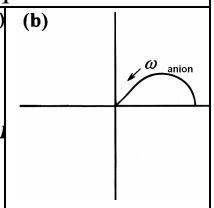
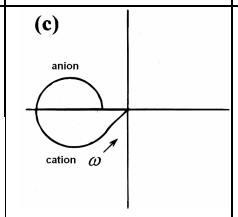
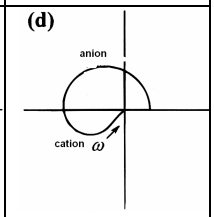
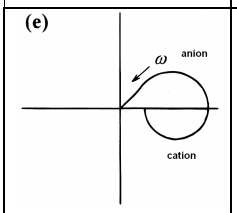
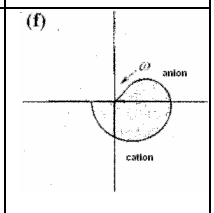
	Circuit équivalent de Randle modifié	Fonction de transfert électrogravimétrique	
Une espèce anion ou cation (solvaté ou non)			
Deux espèces Anion et cation (solvaté ou non)			
			

Figure I-16 : Circuits équivalents de Randle modifiés et diagrammes de la fonction de transfert électrogravimétrique pour une espèce[152] et deux espèces[154] participant à la compensation de charge.

Ces auteurs assimilent l'impédance électrochimique à des circuits électriques équivalents représentés sur la figure I-16 pour différentes interfaces électrode/film/solution, où R_s est la résistance de la solution, C_d capacité de la double couche électrique à l'interface électrode/film ou film/solution, R_{ct} résistance de transfert de charge et Z' impédance liée au transport de charge dans le film.

Lorsqu'il n'y a qu'un seul type d'ion qui participe à la compensation de charge et que son transport est plus lent que le transport des électrons, Z' est simplifiée en Z_D :

$$Z_D = R_D \frac{\coth\sqrt{j\omega R_D C_D}}{\sqrt{j\omega R_D C_D}} \tag{I-57}$$

où R_D est la résistance ionique et C_D est la capacité redox du film.

La fonction de transfert électrogravimétrique est donnée par :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = -\frac{m_i'}{z_i F}\frac{\Delta q}{\Delta E} \tag{I-58}$$

$$\frac{\Delta q}{\Delta E} = \frac{1}{j\omega}\frac{\Delta I}{\Delta E} \tag{I-59}$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = -\frac{m_i'}{z_i F}\frac{1}{j\omega}\frac{\Delta I}{\Delta E} \tag{I-60}$$

et

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = -\frac{m_i'}{z_i F}\frac{1}{j\omega}\frac{1}{Z'} \tag{I-61}$$

Par conséquent, quand un seul ion est impliqué dans le transport de charge, la fonction de transfert électrogravimétrique est égale à :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = -\frac{m_i^{'}}{z_i F} C_D \frac{\tanh\sqrt{j\omega R_D C_D}}{\sqrt{j\omega R_D C_D}} \qquad \text{(I-62)}$$

La figure I-16 montre les différents circuits équivalents correspondants aux différentes fonctions de transfert. La fonction de transfert électrogravimétrique apparaît dans le troisième ou le premier quadrant. Cela correspond au transfert du cation ou de l'anion, respectivement. Si les processus ont lieu avec deux espèces (un cation et un anion), Z'est donnée par deux composants Z_{D+} (transfert de cation) et Z_{D-} (transfert d'anion) en parallèle. La fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta E}$, est alors supposée être une combinaison de fonctions de transfert élémentaires, qui dépendent de R_D et C_D. Dans ce modèle, le solvant n'est pas considéré comme une espèce libre, sa contribution dépend de la vitesse relative des anions et des cations et de la nature des ions. Pour des films de polypyrrole dopés avec un gros anion (cuivre de phthalocyaninetetrasulfonate-CuPTS) dans différents électrolytes contenant SO_4^{-2} et plusieurs types de cation, le transfert de cations a été trouvé majoritaire. Les auteurs ont montré que le nombre, Y_i, de molécules d'eau accompagnantes dépend de la nature et de la concentration de la solution d'électrolyte ainsi que l'état redox du film. Ils ont montré que Y_i augmente avec la diminution de la concentration de l'électrolyte[152]. Les films de Ppy-PSS[154], de Ppy-NO_3^{-}[155] et de Bleu de Prusse[156,157] ont été également étudiés par ces auteurs.

En France, dans notre laboratoire, le couplage de l'impédance électrochimique et l'électrogravimétrie est développé depuis une dizaine d'années pour caractériser les films électroactifs. Un modèle de film compact prenant en compte les participations des trois espèces anion, (solvaté ou non), cation (solvaté ou non) et solvant libre au processus redox d'un film électroactif a été jusqu'à maintenant utilisé et le transfert électronique n'est pas pris en compte. Le prochain chapitre théorique que nous allons développer un nouveau modèle qui est applicable aux résultats expérimentaux obtenus dans ce mémoire.

Chapitre II : Partie théorique

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la modélisation du comportement de films électroactifs poreux. Dans un premier temps, des rappels seront donnés pour calculer l'impédance électrochimique d'une électrode poreuse et d'un film électroactif réagissant à un transfert ionique. Puis, un nouveau modèle combinant ces deux approches sera proposé afin de mieux aborder la réponse électrochimique de nos films. Enfin, des simulations permettront de mettre en évidence les différents phénomènes mis en jeu au cours des réactions électrochimiques.

1 Impédance d'une électrode poreuse

En 1948 V. S. Daniel-Bekh puis en 1960 J. Euler et W. Nonnenmacher[158] furent les pionniers de la modélisation des électrodes poreuses. Un peu plus tard, un modèle basé sur une ligne de transmission fut développé par de Levie[159-161]. Les modèles les plus simples considèrent un pore cylindrique de longueur L et de rayon r_0. La paroi du pore est supposée réagir avec la solution électrolytique. Le comportement de ce pore dit actif se différencie des pores dits passifs où les réactions ont lieu uniquement en fond de pore. Le passage du courant dans ces pores provoque une chute ohmique. Cependant, si une partie du courant passe à travers la paroi du pore, le courant local varie avec la profondeur du pore x. Ceci est l'origine du comportement particulier de l'électrode poreuse : d'une part, une distribution du potentiel et du courant dans le pore est observée et d'autre part, une distribution de concentration axiale est également observée si des réactions se déroulent sur la paroi.

La modélisation repose donc sur trois expressions fondamentales afin de décrire le comportement de l'électrode :

- <u>*La chute ohmique*</u>

A une distance x de l'entrée du pore, une chute ohmique élémentaire peut être considérée :

$$de(x) = -\rho_2 . i(x) . dx \qquad \text{(II-1)}$$

où $de(x)$/V et $i(x)$/A.cm^{-2} sont le potentiel et le courant à une distance x depuis l'entrée du pore, ρ_2 (Ω.cm) est la résistivité de l'électrolyte des pores du matériau et dx est un accroissement de la distance.

- <u>*La cinétique interfaciale*</u>

A une distance x de l'entrée du pore, un courant, $di(x)$ lié à la réaction électrochimique sur la paroi du pore est obtenu :

$$di(x) = -K . c(x) . dx \qquad \text{(II-2)}$$

où K est la constante de vitesse dépendant du potentiel local $e(x)$ et $c(x)$ est la concentration locale.

- *La diffusion axiale*

A une distance x de l'entrée du pore, nous trouvons une variation de la concentration de l'espèce active selon la loi de Fick donné par :

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{\partial^2 c}{dx^2} - K_P.c(x) \qquad \text{(II-3)}$$

où K_p est la constante de vitesse pseudo-homogène liée à une réaction en volume dans le pore.

R. de Levie[159-161] a développé un modèle basé sur des lignes de transmission en supposant qu'il n'y a pas de gradient de concentration axial, c'est-à-dire quand *c(x)* est constant.

La figure II-1 montre schématiquement une électrode à pore cylindrique de longueur L et de rayon r. Pour une section infinitésimale Δx, la résistance d'électrolyte entre les deux faces de cette section est :

$$R' = R_0 \Delta x \qquad \text{où} \qquad R_0 = \frac{\rho_2}{\pi r^2} \qquad \text{(II-4)}$$

où R_0 est définie comme la résistance d'électrolyte par unité de longueur du pore.

Si l'impédance interfaciale est Z pour une électrode plane, il vient :

$$Z' = \frac{Z_0}{\Delta x} \qquad \text{où} \qquad Z_0 = \frac{Z}{2\pi r} \qquad \text{(II-5)}$$

où Z_0 est l'impédance interfaciale du pore de longueur unité.

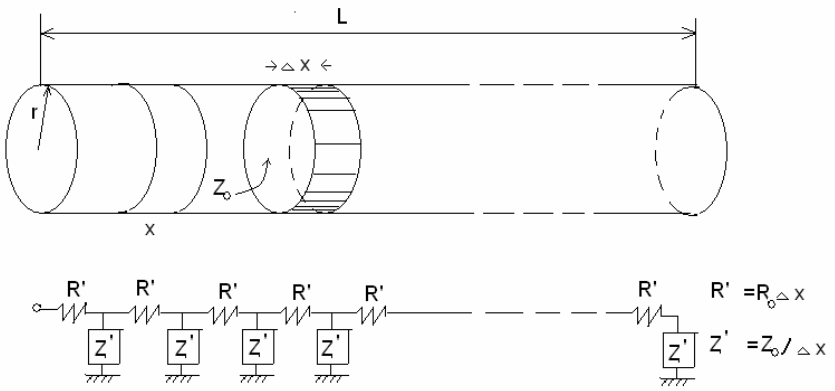


Figure II-1 : Représentation schématique d'une électrode à pore cylindrique avec le circuit équivalent R' et Z'.

En absence de diffusion axiale, cette impédance interfaciale du pore Z_0 peut être calculée en considérant :

$$\frac{de}{dx} = -\rho_2 i \qquad \text{soit} \qquad \frac{de}{dx} + \rho_2 i = 0 \qquad \text{(II-6)}$$

$$\frac{di}{dx} = I_F = -\frac{e}{Z_0} \qquad \text{soit} \qquad \frac{di}{dx} + \frac{e}{Z_0} = 0 \qquad \text{(II-7)}$$

En différentiant ces équations (II-6,7), de Levie a obtenu les équations différentielles qui décrivent le comportement du système :

$$\frac{d^2e}{dx^2} - \frac{\rho_2}{Z_0}e = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{d^2i}{dx^2} - \frac{\rho_2}{Z_0}i = 0 \qquad \text{(II-8)}$$

Pour le calcul de l'impédance électrochimique du pore, $Z_p(\omega)$, e et i sont des signaux sinusoïdaux de faibles amplitude et les équations peuvent alors s'écrire :

$$\frac{d^2\Delta e}{dx^2} - j\omega\frac{\rho_2}{Z_0}\Delta e = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{d^2\Delta i}{dx^2} - j\omega\frac{\rho_2}{Z_0}\Delta i = 0 \qquad \text{(II-9)}$$

Si $Z_0(\omega)$ ne dépend pas du potentiel, l'impédance du pore par unité de surface vaut :

$$Z_P(\omega) = \sqrt{\rho_2 Z_0(\omega)}\coth\left[L\sqrt{\frac{\rho_2}{Z_0(\omega)}}\right] \qquad \text{(II-10)}$$

Nous pouvons alors définir $\lambda = \sqrt{\frac{Z_0(\omega)}{\rho_2}}$ qui est la profondeur de pénétration du signal électrique.

- Pour des fréquences élevées : $\omega \to \infty$ et $Z_0 \ll \rho_2$, alors $\coth\left[L\sqrt{\frac{\rho_2}{Z_0(\omega)}}\right] = 1$

donc $Z_p(\omega) = \sqrt{\rho_2 Z_0(\omega)}$ ne dépend pas de la longueur de pore. Nous parlons alors de l'impédance d'un pore cylindrique de longueur semi-infinie.

- Pour des fréquences basses : $\omega \to 0$ et $Z_0 \gg \rho_2$, alors la profondeur de pénétration $\lambda \gg L$. Donc $\coth\left[L\sqrt{\frac{\rho_2}{Z_0(\omega)}}\right] = \frac{1}{L\sqrt{\frac{\rho_2}{Z_0(\omega)}}} + \frac{L\sqrt{\frac{\rho_2}{Z_0(\omega)}}}{3}$. L'impédance du pore devient alors :

$$Z_p(\omega) = \frac{Z_0(\omega)}{L} + \frac{\rho_2 L}{3} \qquad \text{(II-11)}$$

$Z_0(\omega)$ correspond à l'impédance électrochimique d'une électrode plane avec une surface de pore cylindrique développée, mais présente toutefois un décalage en partie réelle entre l'entrée et le fond du pore cylindrique $\Omega = \frac{\rho_2 L}{3}$.

2 Modèle reposant sur le transfert ionique

La géométrie d'une électrode modifiée par un film électroactif an contact d'un électrolyte est présentée dans la figure I-12. Le transfert ionique se produit à l'interface film/électrolyte. [162-164]

Par définition, le flux de l'espèce *i (a : anion, c : cation, s : solvant),* J_i, sera considéré comme positif si l'espèce est expulsée du film :

$$J_i > 0 \text{ pour } x > 0 \qquad \text{(II-12)}$$

Si les cations, les anions et le solvant sont impliqués dans le processus de compensation de charge, la variation de masse associée, Δm et la variation de la charge électrique par unité de surface, Δq, qui traverse l'interface électrode/film sont :

$$\Delta m = m_c \xi_c + m_a \xi_a + m_s \xi_s \qquad \text{(II-13)}$$

$$\Delta q = -F(\Delta\xi_c - \Delta\xi_a) \qquad \text{(II-14)}$$

où m_i et ξ_i sont la masse molaire et la quantité de moles de l'espèce *i* échangée, respectivement.

Le mécanisme de dopage d'un film électroactif par un cation ou un anion peut être décrit par les réactions suivantes :

$$< P > + e^- + C^+ \underset{k_c^{'}}{\overset{k_c}{\rightleftarrows}} < P, C^+ > \qquad \text{et} \qquad < P > + A^- \underset{k_a}{\overset{k_a^{'}}{\rightleftarrows}} < P, A^- > + e^- \qquad \text{(II-15)}$$

où <*P*> est un site électroactif libre du film, <P,C^+>, et <P,A^-> les cations et anions insérés dans le film associé aux sites.

Par conséquent, le flux molaire instantané de l'espèce *i* (*c, a, ou s*) est $J_i = \frac{d\xi_i}{dt}$ et la concentration de l'espèce *i* dans des films minces d'épaisseur d_f s'exprime par

$$\xi_i = d_f C_i \qquad \text{(II-16)}$$

En utilisant les lois de la cinétique hétérogène et les réactions (II-15), le flux J_i des espèces cationiques et anioniques est :

$$J_a(d_f) = -d_f \frac{dC_a}{dt} = k_a(C_a - C_{a\min}) - k_a^{'}(C_{a\max} - C_a)C_{asol} \qquad \text{(II-17)}$$

$$J_c(d_f) = -d_f \frac{dC_c}{dt} = k_c^{'}(C_c - C_{c\min}) - k_c(C_{c\max} - C_c)C_{csol} \qquad \text{(II-18)}$$

En utilisant le modèle de solvatation de Hillman (éq. I-46,47), nous avons la même expression pour le flux de solvant :

$$J_s(d_f) = -d_f \frac{dC_s}{dt} = k_s^{'}(C_s - C_{s\,min}) - k_s(C_{s\,max} - C_s) \qquad \text{(II-19)}$$

où

- C_i est la concentration de l'espèce *i* dans le film, C_{isol} est la concentration de l'espèce *i* dans la solution avec l'hypothèse que la diffusion des ions en solution ne limite pas la cinétique ;

- le terme $[C_{imax} - C_i]$ est la concentration en sites libres pour l'espèce i à l'instant t, avec C_{imax} concentration maximum de sites libres dans le film pour l'espèce i ;
- le terme $[C_i - C_{imin}]$ est la concentration de l'espèce i au sein du film à l'instant t, avec C_{imin} concentration minimum de l'espèce i présente dans le film.

Enfin, les constantes cinétiques dépendent du potentiel et sont données par les équations suivantes :

$$k_i^{'} = k_{i0}^{'} e^{\left[b_i^{'}\left(E - E_i^o\right)\right]} \tag{II-20}$$

$$k_i = k_{i_o} e^{\left[b_i\left(E - E_i^o\right)\right]} \tag{II-21}$$

où E est le potentiel, E_i° est le potentiel normal apparent, $(E - E_i^{\circ})$ est la surtension, k_{i0}, k'_{i0}, b_{i0} et b'_{i0} sont des constantes.

2.1 Conditions aux limites

En considérant que notre électrolyte ne contient qu'un type d'anion et un type de cation, nous avons à l'interface film/électrolyte ($x = d_f$) l'expression de la densité de courant j_F suivante d'après la loi de Faraday :

$$-J_a(d_f) + J_c(d_f) = \frac{j_F}{F} \tag{II-22}$$

Par contre à l'interface électrode/film ($x=0$), siège d'échanges uniquement électronique, les flux d'espèces ioniques et du solvant sont nuls :

$$J_a = J_c = J_s = 0 \tag{II-23}$$

Déterminons maintenant les lois d'insertion à l'état stationnaire et dynamique.

2.2 Etat stationnaire

En régime stationnaire, le système est à l'équilibre et le flux J_i est nul. Des équations (II-17,18,19,20) nous tirons la loi d'insertion à l'état stationnaire.

$$C_i(E) = \frac{C_{i\,max} e^{[(b_i^{'} - b_i)(E - E_i^o - E_i)]} + C_{i\,min}}{1 + e^{[(b_i^{'} - b_i)(E - E_i^o - E_i)]}} \tag{II-24}$$

en définissant E_i tel que $C_{isol} \cdot \frac{k_{i0}^{'}}{k_{i0}} = e^{-(b_i - b_i^{'}) \cdot E_i}$.

2.3 Régime dynamique

Sous l'effet d'une perturbation sinusoïdale en potentiel de faible niveau, ΔE, imposée à l'ensemble des interfaces électrode/film/électrolyte, des fluctuations sinusoïdales de concentration, ΔC_i, et de flux, ΔJ_i, sont observées.

Puisque le régime est linéaire, nous avons d'une part :

$$\Delta J_i = -d_f \frac{dC_i}{dt} = -j\omega \cdot d_f \cdot \Delta C_i \tag{II-25}$$

d'autre part, l'expression du flux d'insertion/expulsion global, ΔJ_i, fonction de la concentration et de la perturbation en potentiel, à l'interface polymère/électrolyte ($x = d_f$) vaut :

$$\Delta J_i = \left.\frac{\partial J_i}{\partial C_i}\right)_E \Delta C_i + \left.\frac{\partial J_i}{\partial E}\right)_{C_i} \Delta E = K_i \Delta C_i(d_f) + G_i \Delta E \qquad \text{(II-26)}$$

Notons K_i la différentielle de J_i par rapport à C_i (II-27,28) et G_i celle par rapport à E (II-29,30). Pour les anions et cations nous avons donc :

$$K_a = \left(\frac{\partial J_a}{\partial C_a}\right)_E = k_a + k'_a C_{a_{sol}} \qquad \text{(II-27)}$$

$$K_c = \left(\frac{\partial J_c}{\partial C_c}\right)_E = k'_c + k_c C_{c_{sol}} \qquad \text{(II-28)}$$

$$G_a = \left(\frac{\partial J_a}{\partial E}\right)_{C_a} = \left[b_a k_a \left(C_a - C_{a_{\min}}\right) - b'_a k'_a (C_{a_{\max}} - C_a) C_{a_{sol}}\right] \qquad \text{(II-29)}$$

$$G_c = \left(\frac{\partial J_c}{\partial E}\right)_{C_c} = \left[b'_c k'_c \left(C_c - C_{c_{\min}}\right) - b_c k_c (C_{c_{\max}} - C_c) C_{c_{sol}}\right] \qquad \text{(II-30)}$$

K_i traduit la constante de temps de la cinétique de transfert global des espèces; G_i est l'inverse de la résistance de transfert des espèces à l'interface film/solution (où i est le cation c, l'anion a ou le solvant s). L'équation (II-26) relative à la loi d'insertion s'écrit alors sous la forme :

$$\frac{\Delta C_i}{\Delta E}(\omega) = \frac{-G_i}{j\omega d_f + K_i} \qquad \text{(II-31)}$$

qui nous donne la réponse en concentration suite à une perturbation en potentiel.

3 Modèle des films électroactifs poreux

Pour étudier le comportement de films électroactifs poreux par la méthode électrogravimétrique, nous proposons maintenant un modèle théorique qui sera applicable aux résultats expérimentaux obtenus. En considérant que certains films électroactifs sont de nature poreuse, Barker[113], Albery[114], Buck[115,116] et Paasch[117-120] ont réussi à calculer l'impédance électrochimique d'un système électrode/film/électrolyte. Nous utilisons quelques hypothèses afin de simplifier le calcul, en particulier :

- ✓ Le transfert électronique n'est pas infiniment rapide. Il faut donc tenir compte d'une résistance de transfert électronique en parallèle avec une capacité de double couche à l'interface électrode/film.
- ✓ Le transport des ions (anions et cations) dans la solution ainsi que dans le film électroactif est rapide et c'est le transfert ionique, à l'interface film/électrolyte qui limite la vitesse de réaction globale.

- ✓ Le film électroactif est constitué de pores cylindriques remplis d'électrolyte.
- ✓ L'impédance électrochimique d'un pore est calculée en se basant sur le modèle de de Levie où la distribution de potentiel dans le pore est prise en compte alors que la diffusion axiale est négligée.

3.1 Impédance électrochimique $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$

3.1.1 Impédance faradique relative au transfert électronique

L'impédance relative au transfert électronique à l'interface électrode/film est supposée être limitée à une résistance de transfert électronique R_e.

$$Z_e = R_e \qquad \text{(II- 32)}$$

3.1.2 Impédance faradique relative au transfert ionique

En régime dynamique, la perturbation ΔE entraîne une variation de charge dans le film en considérant que l'anion *a* et le cation *c* interviennent lors du processus de compensation de charge selon l'équation (II-15). En outre, la densité du courant faradique est telle que $\Delta I_F = j\omega\Delta q$. En utilisant la relation (II-14) et la divisant par ΔE, l'impédance faradique est calculée :

$$\frac{\Delta I_F}{\Delta E}(\omega) = -j\omega F\left(\frac{\Delta\xi_c}{\Delta E} + \frac{-\Delta\xi_a}{\Delta E}\right) \qquad \text{(II-33)}$$

$$\frac{\Delta I_F}{\Delta E} = -j\omega F d_f\left(\frac{\Delta C_c}{\Delta E} - \frac{\Delta C_a}{\Delta E}\right) \qquad \text{(II-34)}$$

De plus, l'équation (II-31) relative à la loi d'insertion permet d'arriver aux expressions :

$$\frac{1}{Z_{Fc}} = -j\omega F d_f \frac{\Delta C_c}{\Delta E} = j\omega F d_f \frac{G_c}{j\omega d_f + K_c} \qquad \text{(II-35)}$$

$$\frac{1}{Z_{Fa}} = j\omega F d_f \frac{\Delta C_a}{\Delta E} = j\omega F d_f \frac{-G_a}{j\omega d_f + K_a} \qquad \text{(II-36)}$$

$$\frac{1}{Z_{Fi}} = j\omega F d_f \frac{\pm G_i}{j\omega d_f + K_i} \qquad \text{(II-37)}$$

où Z_{Fi} est l'impédance faradique relative au transfert ionique de l'espèce *i*, le cation *c* ou l'anion *a*, ($G_i > 0$ pour le cation et $G_i < 0$ pour l'anion).

En utilisant les équations (II-31,34), l'impédance faradique relative au transfert ionique global du film électroactif pour deux espèces (le cation et l'anion) impliquées dans la compensation de charge est la suivante :

$$Z_F(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I_F}(\omega) = \frac{1}{j\omega d_f F\left[\frac{G_c}{j\omega d_f + K_c} + \frac{-G_a}{j\omega d_f + K_a}\right]} \qquad \text{(II-38)}$$

Dans un cas plus général, l'impédance faradique du transfert ionique du film électroactif comprend des impédances relatives à toutes les espèces chargées en parallèle. Elle a une expression générale du type :

$$\frac{1}{Z_F(\omega)} = \frac{\Delta I_F}{\Delta E}(\omega) = \sum_i \frac{1}{Z_{Fi}} = \sum_i j\omega F d_f \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \qquad \text{(II-39)}$$

3.1.3 Impédance électrochimique d'un film poreux

D'après de Levie, nous obtenons l'impédance d'un pore, $Z_P(\omega)$, en prenant en compte la distribution du potentiel dans le pore, sous la forme :

$$Z_P(\omega) = \sqrt{\rho_2 Z_0(\omega)}\, coth\left[L\sqrt{\frac{\rho_2}{Z_0(\omega)}}\right] \qquad \text{(II-40)}$$

où $Z_0(\omega)$ comprend les impédances faradiques relative au transfert ionique des espèces Z_{Fi} (i : cations et ou anions) en parallèle avec une capacité de double couche C_d à l'interface film/électrolyte. Toutefois, la réponse de certains systèmes électrochimiques est perturbée aux basses fréquences par une réaction électrochimique parasite parallèle. Dans ce cas, nous devons tenir compte de cette réaction en introduisant une résistance R_p en parallèle avec le transfert ionique. L'impédance interfaciale du pore relative au transfert ionique, associée avec une réaction parasite et à la capacité de la double couche est donc :

$$Z_0(\omega) = \frac{1}{j\omega C_d + \frac{1}{R_p} + \sum_i \frac{1}{Z_{Fi}}} \qquad \text{(II-41)}$$

3.1.4 Impédance électrochimique globale

Nous obtenons maintenant l'impédance globale du film. Elle est la somme de la résistance de transfert électronique en parallèle avec une capacité d'interface électrode/film et de l'impédance du pore :

$$Z(\omega) = Z_e + Z_P = \frac{1}{\frac{1}{R_e} + j\omega C_e} + \sqrt{\rho_2 Z_0(\omega)}\, coth\left[L\sqrt{\frac{\rho_2}{Z_0(\omega)}}\right] \qquad \text{(II-42)}$$

Aux basses fréquences : $\omega \to 0$ et $Z_P(\omega) = \frac{Z_0(\omega)}{L} + \frac{\rho_2 L}{3}$, l'impédance électrochimique globale devient :

$$Z_{BF}(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R_e} + j\omega C_e} + \frac{Z_0}{L} + \frac{\rho_2 L}{3} \qquad \text{(II-43)}$$

3.2 Fonction de transfert charge/potentiel, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$

En utilisant la relation (II-43) et la relation $\Delta I = j\omega\Delta q$, il vient :

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{j\omega}\frac{1}{Z}(\omega) \qquad \text{(II-44)}$$

Aux basses fréquences :

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{j\omega}\frac{1}{Z_{BF}}(\omega) = \frac{1}{j\omega}\frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{R_e} + j\omega C_e} + \frac{Z_0}{L} + \frac{\rho_2 L}{3}} \qquad \text{(II-45)}$$

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{\left[\frac{1}{\frac{1}{j\omega R_e} + C_e} + j\omega\frac{Z_0}{L} + j\omega\frac{\rho_2 L}{3}\right]} \qquad \text{(II-46)}$$

Pour $\omega \to 0$ alors $j\omega\frac{\rho_2 L}{3} \to 0$ et $\frac{1}{\frac{1}{j\omega R_e} + C_e} \to 0$, ce qui conduit à :

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{j\omega}\frac{L}{Z_0} = L\left(C_d + \frac{1}{j\omega R_p}\right) + \frac{L}{j\omega}\sum_i \frac{1}{Z_{Fi}} \qquad \text{(II-47)}$$

Dans le cas général, en utilisant la relation (II-37), nous déduisons la fonction de transfert charge/potentiel pour toutes les espèces ioniques impliquées dans la compensation de charge :

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = L\left(C_d + \frac{1}{j\omega R_p}\right) + Ld_f F\sum_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \qquad \text{(II-48)}$$

3.3 Fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$

Nous pouvons aussi estimer l'expression de la fonction de transfert électrogravimétrique pour le processus électrochimique. En effet, la perturbation ΔE entraîne une compensation de charge au sein du film : des espèces (cation, anion, solvant) entrent et sortent au gré du signal de perturbation ΔE. Physiquement, cela correspond à une variation de masse Δm selon l'équation (II-13) et en divisant par ΔE, il vient :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = \left[m_c\frac{\Delta\xi_c}{\Delta E} + m_a\frac{\Delta\xi_a}{\Delta E} + m_s\frac{\Delta\xi_s}{\Delta E}\right] \qquad \text{(II-49)}$$

En utilisant la relation (II-16) entre la variation de concentration ΔC_i et le nombre de moles $\Delta\xi_i$, la fonction $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ devient:

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = d_f\left[m_c\frac{\Delta C_c}{\Delta E} + m_a\frac{\Delta C_a}{\Delta E} + m_s\frac{\Delta C_s}{\Delta E}\right] \qquad \text{(II-50)}$$

D'après l'équation (II-31), la fonction de transfert électrogravimétrique par unité de surface pour trois espèces (le cation, l'anion et le solvant) est :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f\left(m_c\frac{G_c}{j\omega d_f + K_c} + m_a\frac{G_a}{j\omega d_f + K_a} + m_s\frac{G_s}{j\omega d_f + K_s}\right) \qquad \text{(II-51)}$$

De façon plus générale, nous avons la fonction de transfert électrogravimétrique globale du film électrochimique constitué des pores :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f\sum_i m_i\frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} = -\sum_i\frac{m_i}{F}\frac{1}{j\omega Z_i} \qquad \text{(II-52)}$$

3.4 Simulation de différentes fonctions de transfert

3.4.1 Impédance électrochimique

L'impédance électrochimique nous donne des informations sur le processus électrochimique global et notamment sur la cinétique du transfert électronique et ionique. Les simulations de l'impédance électrochimique ont été effectuées en se basant sur l'équation II-42 et tracées dans le plan complexe. Dans tous les cas, l'impédance électrochimique de films électroactifs a une allure classique correspondant au comportement d'une électrode bloquante avec une partie capacitive quasi-verticale aux basses fréquences. Nous nous intéressons aussi à simuler plus finement le comportement de films électroactifs aux hautes et moyennes fréquences. Une simulation a tout d'abord été faite pour une cinétique rapide de transfert électronique et ionique qui est présentée graphiquement sur la figure II-a. Quand la résistivité du pore est faible, le demi-cercle qui apparaît aux hautes fréquences correspond au transfert de charge en parallèle avec la capacité de la double couche, C_d, à l'interface film/solution. Quand la résistivité de l'électrolyte dans des pores augmente de 1 à 10^6 Ω.cm, la taille de ce demi-cercle augmente en comparant les deux courbes 1 et 2. Ceci veut dire que la distribution de potentiels dans les pores de film intervient aux hautes fréquences.

Lorsqu'un transfert électronique lent et un transfert ionique moyen sont pris en compte, deux demi-cercles sont observés comme le présente la courbe 3 : le premier qui apparaît aux hautes fréquences correspondant au transfert électronique en parallèle avec la capacité interfaciale, C_e, à l'interface électrode/film alors que le deuxième cercle qui apparaît aux moyennes fréquences correspondant au transfert ionique en parallèle avec la capacité de la double couche électrique à l'interface film/solution. Toutefois, la distribution de potentiel

dans le pore peut intervenir aux hautes fréquences pour une valeur importante de la résistivité de l'électrolyte. Cela conduit à une confusion des deux cercles et une augmentation des tailles (courbe 4).

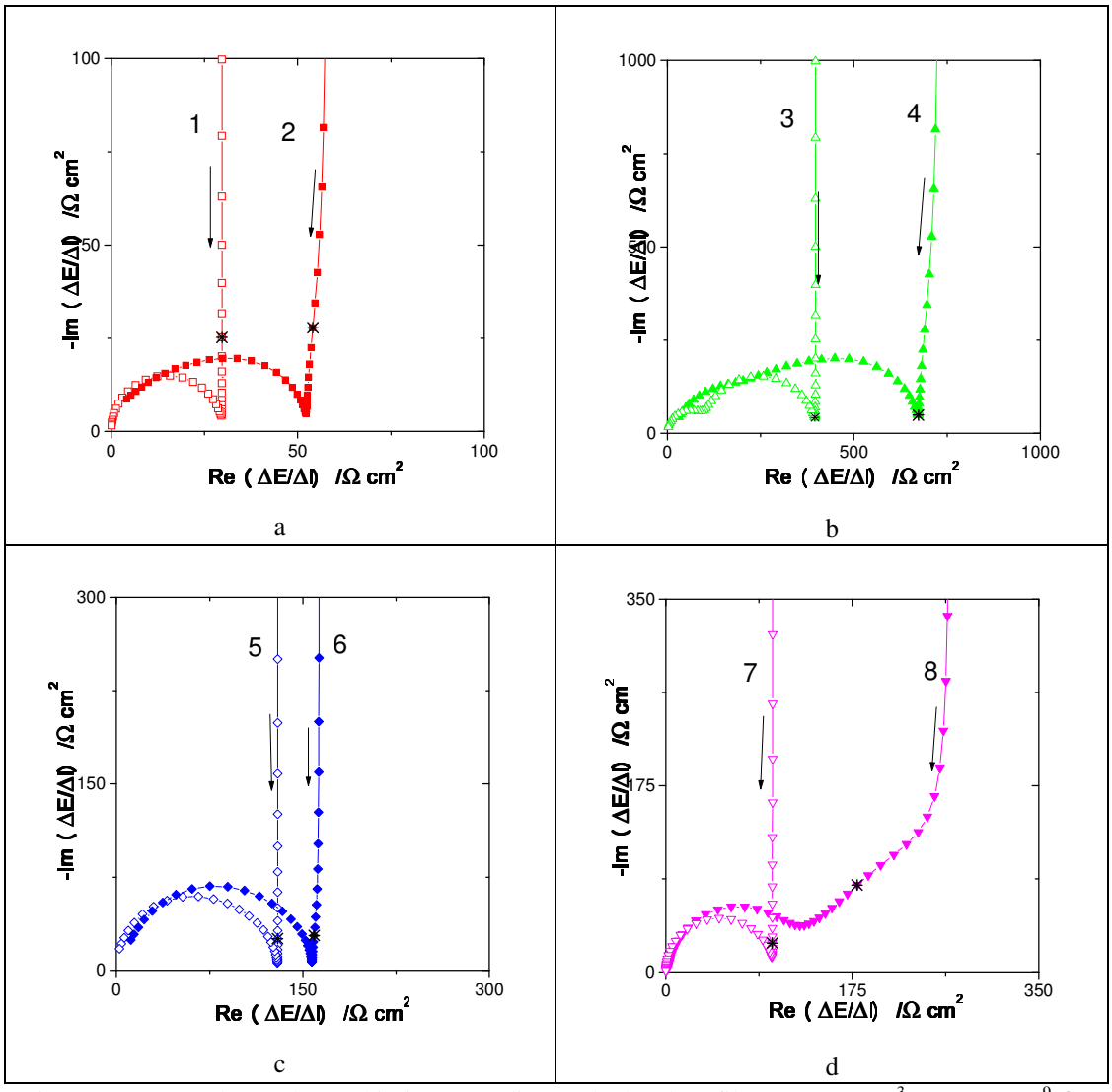


Figure II-2 : Impédance électrochimique Faradique calculée d'un film pour $L = 10^{-3}$ cm; $R_p = 10^9\ \Omega$; $C_i = 10^6$ $C_e = 10^2 C_d = 0{,}1F$: $R_e = R_i = 0{,}03\ \Omega$; $\rho_2 = 1\ \Omega.cm$ (courbe 1) ; $\rho_2 = 10^6\ \Omega.cm$ (courbe 2) ; $R_i = 3.10^{-3} R_e = 0{,}3\ \Omega$; $\rho_2 = 1\ \Omega.cm$ (courbe 3) ; $\rho_2 = 10^{-6}\ \Omega.cm$ (courbe 4) ; $R_i = 3.10^{-4} R_i = 0{,}03\ \Omega$; $\rho_2 = 1\ \Omega.cm$ (courbe 5) ; $\rho_2 = 10^{-6}\ \Omega.cm$ (courbe 6) ; $C_i = 10^{-3}$ $C_e = 10^{-2} C_d = 0{,}002$ F ; $R_e = 0{,}2 R_i = 100\ \Omega$; $\rho_2 = 1\ \Omega.cm$ (courbe 7) ; $\rho_2 = 10^6\ \Omega.cm$ (courbe 8). Flèches indiquant le sens croissant de la fréquence et * indique la fréquence de 30 Hz.

Le troisième cas où le transfert ionique, est très rapide alors que le transfert électronique est lent, a également été simulé. Quand le transfert ionique devient rapide c'est à dire que la cinétique globale de transfert est contrôlée par le transfert électronique, le deuxième demi-cercle (courbe 3) disparaît : un seul demi-cercle correspondant au transfert électronique (courbe 5) est observé. De même, une résistivité important implique une augmentation de taille du demi-cercle (courbe 5,6).

Enfin, un processus électrochimique lent a aussi été considéré avec des valeurs importantes des résistances électronique et ionique (courbe 7,8). Il est à noter qu'un contrôle mixte et lent de la cinétique de transfert de charge a été pris en compte. Il est à remarquer que

la distribution de potentiel dans les pores intervient aux fréquences moyennes, ce qui correspond graphiquement à une partie à 45° de la courbe 8.

3.4.2 Autres fonctions de transfert

Dans les simulations qui suivent, l'impédance électrochimique est identique quelque soit le nombre d'espèces qui participent. La fonction de transfert charge/potentiel indique le nombre des espèces chargées impliquées dans le processus : chaque boucle traduit la participation d'un seul ion, cation ou anion dans le cas un seul ion intervient (figure II-3a). Il est à noter que cette boucle est toujours dans le même quadrant. Comme nous le venons, c'est grâce à la fonction de transfert électrogravimétrique, que nous pourrons identifier la nature de l'ion impliqué. La figure II-3b,c présente les réponses électrogravimétriques correspondant à la participation d'une seule espèce chargée. La boucle est dans le premier cadran pour un anion et dans le troisième cadran pour un cation. Il est donc aisé de caractériser visuellement le processus. D'un point de vue théorique, l'explication provient de l'expression donnée par éq. (II-51)) dont la limite aux basses fréquences est la suivante :

$$\lim \frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f m_i \frac{G_i}{K_i} \qquad \text{(II-53)}$$

Lorsqu'il s'agit d'un anion, la valeur numérique de G_a est négative. La limite est donc positive, la boucle est donc dans le premier cadran. Inversement, pour un cation, cette limite est négative puisque G_c est positif.

Cette vérification théorique s'accorde avec une approche plus électrochimique. En effet, l'oxydation du film électroactif correspond à $\Delta E>0$. Pour compenser la charge créée, les cations doivent être expulsés du film. Par conséquent la masse du film diminue et donc $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega \to 0)<0$, ce qui correspond au troisième quadrant. Par un raisonnement analogue, l'insertion des anions conduit à une augmentation de la masse du film : $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega \to 0)>0$. Enfin, le diamètre de la boucle de la fonction de transfert est directement liée à la masse de l'espèce impliquée. Tout en indiquant la nature de l'espèce ionique, anion ou cation, par sa position dans les quadrants du plan complexe, elle nous donne également la masse molaire de l'espèce en question (éq II-51). De plus, le solvant peut aussi être identifié. Dans le processus électrochimique, l'anion ou le cation peut être accompagné par une ou des molécules de solvant. Dans la figure II-3c deux boucles apparaissent : participation d'un cation et du solvant libre (troisième quadrant) et participation d'un anion et du solvant libre (premier quadrant).

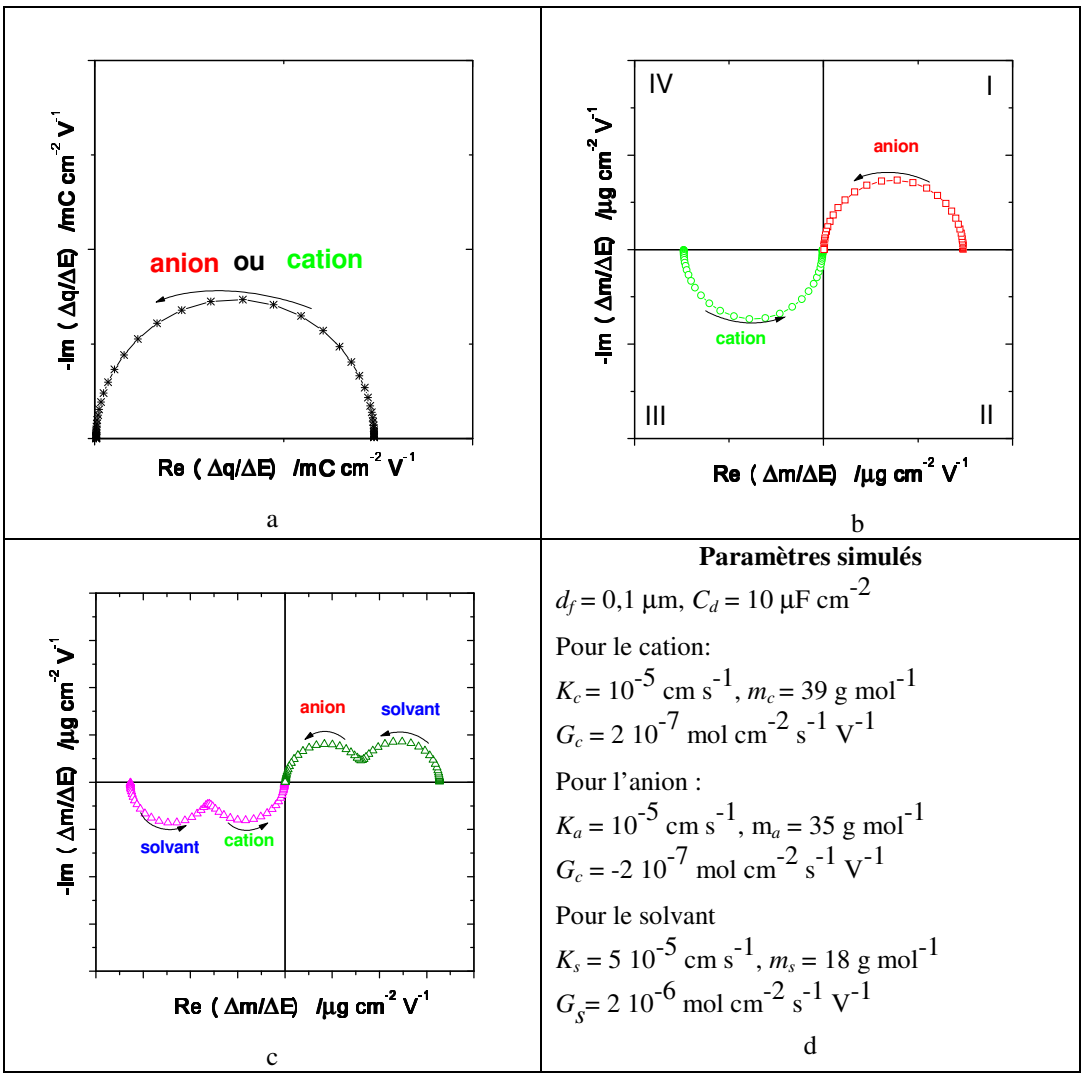


Figure II-3 : Représentation graphique de différentes fonction de transfert charge/potentiel (a) et masse/potentiel (b,c), paramètres utilisés pour la simulation (d). Flèches indiquant le sens croissant de la fréquence.

La réalité des processus électrochimiques est en général plus complexe et plusieurs espèces peuvent être amenées à jouer un rôle. La fonction de transfert $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ peut présenter deux boucles (figure II-4a), chaque boucle étant propre à une espèce chargée. Il est possible que le processus électrochimique soit du au transfert de deux cations différents ou de deux anions différents ou d'un anion et d'un cation. La fonction de transfert électrogravimétrique indique d'une façon plus précise la nature des deux espèces chargées. Les deux boucles apparaissent dans le même quadrant soit pour deux anions (premier quadrant) soit pour deux cations (troisième quadrant) (figure II-4b). Dans le cas de la participation d'un anion et d'un cation, la boucle de l'anion se situe dans le premier quadrant, en supposant une cinétique d'insertion plus rapide que celle du cation qui se trouve lui dans le deuxième quadrant. Dans le cas contraire, le cation plus rapide se trouve dans le troisième quadrant alors que l'anion apparaît à plus basse fréquence dans le quatrième quadrant (figure II-4c).

Enfin, la fonction de transfert électrogravimétrique peut tenir compte de trois espèces. La figure II-4d montre la participation de trois espèces : un anion, un solvant et un cation. Dans les deux cas présentés, la boucle intermédiaire à moyenne fréquence correspond au solvant libre qui est soit dans le même sens que l'anion, si elle est située dans le premier quadrant, soit dans le même sens que le cation si elle est située dans le troisième quadrant. Si les cinétiques de transfert de ces trois espèces sont suffisamment différentes alors il sera possible de séparer les contributions de ces trois espèces comme il est montré dans cette simulation.

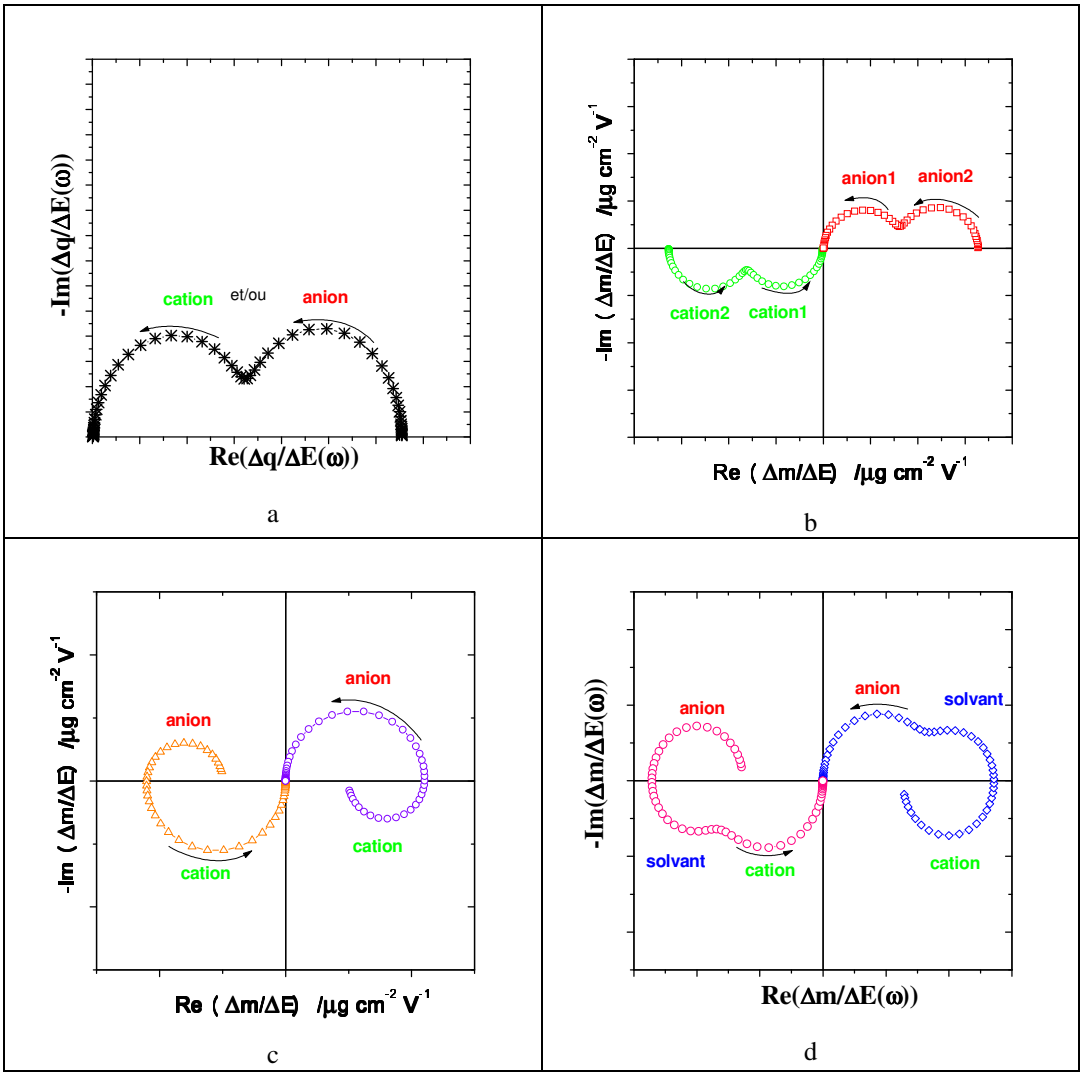


Figure II-4 : Représentation graphique de différentes fonctions de transfert charge/potentiel (a) et masse/potentiel (b,c,d), en utilisant les mêmes paramètres que pour la figure II-3d. Flèches indiquent le sens croissant de la fréquence.

Chapitre III : Partie expérimentale

1 Microbalance à quartz

1.1 Rappels sur la piézoélectricité

Le mot *Piézoélectricité* vient du Grec et veut dire « électricité par pression » (*piézo* signifie pression en Grec); il a été proposé par Hankel en 1881, un an après la découverte de ce phénomène par Jacques et Pierre Curie. L'effet piézoélectrique est la propriété qu'ont certains matériaux de se polariser sous l'action d'une force mécanique, et réciproquement de se déformer si un champ électrique est appliqué[165]. Les deux effets sont indissociables. Le premier est appelé effet piézoélectrique *direct*, le second effet piézoélectrique *inverse*. De manière plus générale, l'effet direct peut être mis à profit dans la réalisation de capteurs (capteur de pression, microbalance…) tandis que l'effet inverse permet de réaliser des actionneurs (injecteurs à commande piézoélectrique en automobile, nanomanipulateur…).

Parmi les composants piézoélectriques existant à l'état naturel, le quartz est celui qui est le plus couramment employé. C'est un cristal de silice (SiO_2) disponible dans la nature mais qui est désormais synthétisé dans l'industrie. Ce cristal possède une grande dureté et est chimiquement inerte. Seul l'acide fluorhydrique est susceptible de l'attaquer. A température et pression ordinaire, sa solubilité est quasiment nulle en solution basique. Le quartz α[166], de formule brute SiO_2, a une structure cristallographique hexagonale acentrique. On appelle axe Z, ou axe optique, l'axe de symétrie d'ordre 3, parallèle à la longueur du quartz : aucune propriété piézo-électrique ne lui est associée. L'axe X (électrique) et l'axe Y (mécanique) sont dans un plan perpendiculaire à l'axe Z. La coupe du cristal de quartz, par rapport à ses axes cristallographiques, détermine son mode de vibration et son domaine de fréquence (Figure III-1).[167] A titre d'exemple, les coupes BT, CT et DT correspondent à un mode de cisaillement de face possédant une fréquence de résonance de l'ordre de 1MHz.

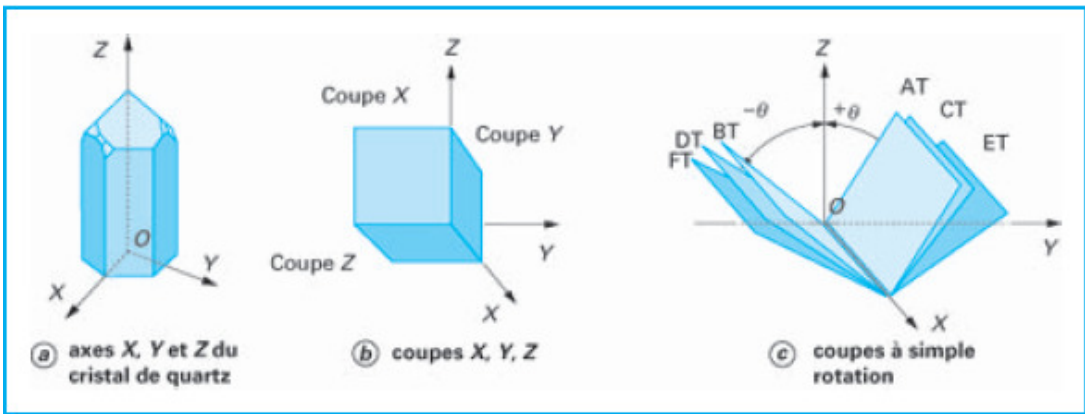


Figure III-1 : Représentation des différentes coupes d'un cristal de quartz par rapport aux axes principaux[167].

Le mode de cisaillement en épaisseur[167,168], associé à la coupe AT orienté de 35°12' par rapport à l'axe Z, est celui que nous utilisons par la suite. Il est le mode de la

microbalance à quartz le plus usuel. Le cristal est taillé en forme de disque fin (figure III-2), d'un diamètre de 14 mm ce qui correspond aux quartz que nous avons utilisé. L'épaisseur du quartz détermine la fréquence de résonance. Sur chacune des faces du disque, une électrode d'or a été déposée par évaporation sous vide. Chaque électrode se présente sous forme d'un disque de 5 mm de diamètre prolongé par une bande ou « patte » servant à la connexion électrique. Pratiquement, une sous-couche de chrome est intercalée entre le cristal et l'or en raison de la faible adhésion de l'or sur le cristal. En général, l'électrode d'or a une épaisseur de 100 à 200 nm et la sous-couche de chrome est environ dix fois plus fine. L'effet piézoélectrique ne peut avoir lieu que dans la zone définie par les deux électrodes d'or en vis-à-vis : c'est la zone dite active. La figure III-2 schématise un disque de quartz avec ses électrodes d'or, vu de face (A) et en coupe (X). La flèche désigne la partie active correspondant aux électrodes. La seconde flèche, à embout circulaire, désigne la patte des électrodes, utile à la réalisation des connexions.

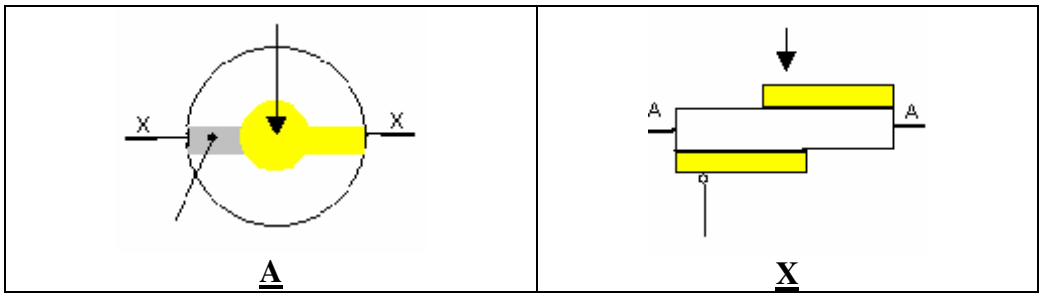


Figure III- 2: Disque de quartz de face (A) et en coupe (X) portant les deux électrodes d'or.

Lorsqu'une tension sinusoïdale est appliquée entre les deux électrodes, les faces supérieure et inférieure de la zone active du cristal vibrent parallèlement l'une à l'autre en cisaillement d'épaisseur (figure III-3). Une onde acoustique est ainsi générée dans le volume, à une fréquence appelée fréquence de résonance du quartz. Cette fréquence d'excitation électrique correspond à une conversion entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique (acoustique) maximale lors de l'application d'une tension alternative. Le quartz muni de ces électrodes est appelé *résonateur piézoélectrique*.

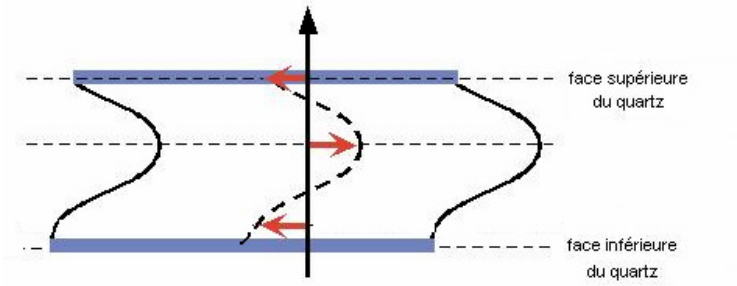


Figure III-3 : Vibration d'un disque du quartz en cisaillement d'épaisseur – vue en coupe.

1.2 Microbalance à quartz

D'après la définition de la piézoélectricité, le cristal de quartz est capable de convertir une contrainte mécanique en un signal électrique. Il peut donc être utilisé pour réaliser un transducteur. En effet, le transducteur piézoélectrique est une entité capable de transformer une interaction à l'interface électrode modifié/liquide en un signal électrique facilement mesurable. Les transducteurs piézoélectriques, plus communément appelés microbalance à quartz, sont de plus en plus utilisés en électrochimie pour l'étude des interfaces.

La microbalance à quartz est un instrument de haute précision permettant de mesurer les variations de masse à la surface d'une des faces du quartz en mesurant le changement de fréquence associé du résonateur à quartz. La microbalance à quartz est composée d'un cristal de quartz inséré dans un circuit électronique qui délivre un signal stable dans le temps en se calant sur la fréquence de résonance du quartz. L'ensemble est appelé un oscillateur. Toute perturbation à la surface du quartz fait varier la fréquence d'oscillation, grandeur mesurée.

Sauerbrey en 1959 fut le premier à établir une équation simple reliant les variations de masse et de fréquence d'oscillation[169]. Lorsqu'un matériau rigide, purement élastique et fin, est déposé à la surface d'une des faces du quartz, la relation entre la masse du matériau Δm et la translation de la fréquence de résonance, Δf_m, du quartz est linéaire et peut s'exprimer ainsi :

$$\Delta f_m = -k_{th}^{s} \Delta m = -\left(\frac{2 f_0^2}{Sn\sqrt{\mu\rho}} \right) \Delta m \qquad \text{(III-1)}$$

où Δf_m est la variation de fréquence de la microbalance (Hz).

S est la surface des électrodes métalliques déposées sur le quartz (cm²).

ρ est la densité du quartz (2,648 g.cm^{-3}).

μ est le module de cisaillement du quartz (2,947 10^{+11} g.s^{-2}.cm^{-1}).

n est le numéro de l'harmonique.

f_0 est la fréquence de la microbalance dans l'air.

k_{th}^{s} est la sensibilité théorique de la microbalance.

Avec une microbalance opérant à 9 MHz, k_{th}^{s} vaut théoriquement 16,7 10^{+7} Hz.g^{-1}.cm^{+2} ; soit pour une variation de 1 Hz, une variation de masse de 1 ng pour 0,2 cm² de surface active. La calibration de la microbalance par le dépôt galvanostatique de cuivre sur l'électrode du quartz donne une valeur de la sensibilité de la microbalance de 16,3 10^{+7} Hz.g^{-1}.cm^{+2} pour un courant imposé de 0,5 mA[170], ce qui est en bon accord avec la théorie.

L'équation de Sauerbrey (III-1) montre qu'une augmentation de masse au niveau de l'électrode provoque une diminution de la fréquence et que la sensibilité massique d'une microbalance à quartz augmente avec le carré de la fréquence de résonance du cristal utilisé. Il y a donc une façon simple d'amplifier la sensibilité du capteur en augmentant sa fréquence de résonance en diminuant l'épaisseur du quartz. Une autre méthode consiste à augmenter *n* et donc de travailler sur une fréquence harmonique de la fréquence fondamentale. L'augmentation de la sensibilité du quartz se traduit par une diminution du domaine d'épaisseur de dépôt compatible avec l'utilisation de la relation de Sauebrey. La sensibilité k_{th}^{s} de la microbalance n'est une constante que dans le domaine de validité de l'équation (III-1) pour une faible épaisseur de matériau purement rigide déposé à la surface du quartz[171].

Lorsque les études électrochimiques sont réalisées en solution, la validité de l'équation de Sauerbrey est limitée par la viscosité, la densité de la solution et aussi par la viscoélasticité du film déposé. Cette dernière est caractéristique des films ayant un comportement intermédiaire entre un solide purement élastique et un liquide visqueux. L'étude de la réponse du quartz par des mesures électroacoustiques permet de caractériser mécaniquement le film déposé à la surface de l'électrode. Différents modèles ont été établis : d'une part les modèles basés sur des circuits électriques équivalents et, d'autre part, ceux basés sur les propriétés mécaniques des couches[172]. Afin de limiter les effets viscoélastiques, les films électrogénérés avec lesquels nous travaillerons auront une épaisseur sub-micronique pour pouvoir être considérés comme des couches acoustiquement fines : l'équation de Sauebrey sera valide et la microbalance opérera en régime gravimétrique.

1.3 Dispositif expérimental

Le cristal de quartz et ses électrodes constituent un résonateur piézoélectrique : les modifications à la surface (masse, contraintes mécaniques…) sont transformées en des signaux électriques mesurables. Le résonateur à quartz, associé à une électronique adéquate pour constituer un oscillateur, voit sa fréquence de résonance varier sous l'effet de ces modifications de surface.

Le montage que nous utilisons pour la majorité des expériences est une microbalance entièrement réalisée au laboratoire LISE. Le cristal de quartz de fréquence de résonant de 9 MHz (Matel-Fordahl ou TEMEX) surmonté de son électrode d'or, est fixé sur un support de type circuit imprimé. Une laque argent est utilisée pour assurer les contacts électriques et une colle silicone est ensuite appliquée pour isoler les contacts de la solution. Ce dispositif est relié à un oscillateur associé à 9 MHz développé au laboratoire (figure III-4). Il est ainsi possible de récupérer l'évolution de la valeur de la fréquence de la microbalance, f_m, en temps réel via le logiciel FRQM mis au point au LISE.

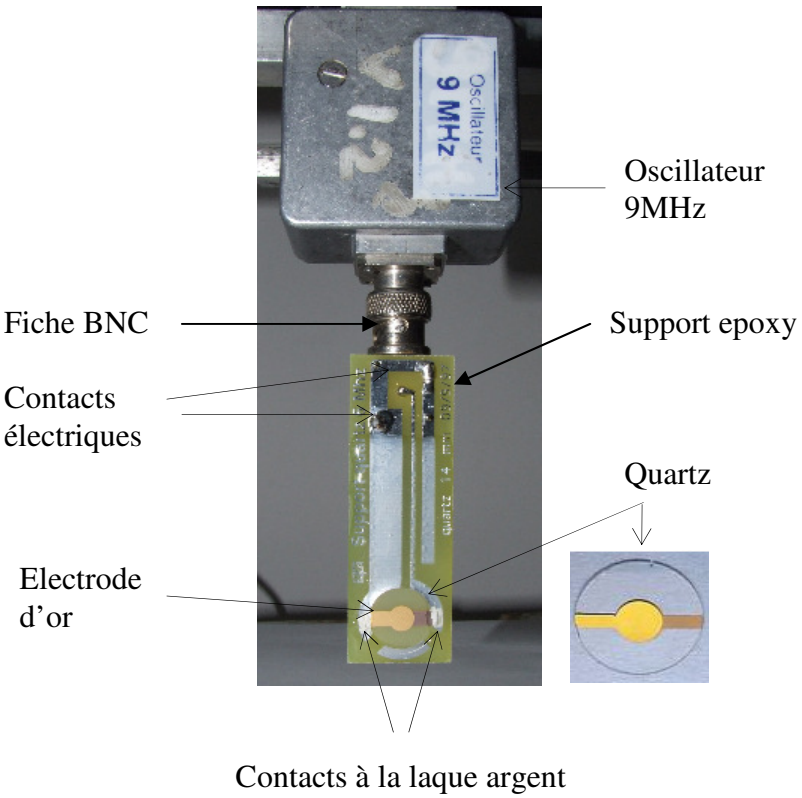


Figure III-4 : Montage du quartz couplé avec son oscillateur de 9MHz.

2 Electrogravimétrie cyclique

2.1 Principe

La voltammétrie cyclique est une méthode classique de caractérisation électrochimique[7]. Nous l'avons utilisé dans une première approche, en raison de sa simplicité et de sa rapidité, pour étudier les mécanismes de réactions électrochimiques. La voltammétrie cyclique permet aussi d'électrogénérer des films électroactifs à la surface des électrodes de travail et de déterminer le domaine d'activité des films déposés dans un milieu donné selon la position des pics redox de la courbe courant-tension. L'électroactivité peut être vérifiée avant et après la caractérisation des films par d'autres techniques. [8]

Les mesures sont effectuées avec un montage à trois électrodes. Le principe est d'imposer deux balayages de potentiel successifs en sens inverse, d'où le terme cyclique, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et de suivre la variation de courant à travers l'électrode de travail qui en résulte. En utilisant l'électrode d'or de la microbalance comme électrode de travail, il est possible en même temps de suivre la variation de la fréquence microbalance, Δf_m, en fonction du potentiel et, ainsi, d'évaluer les variations de masse au sein d'un film électroactif. En effet, les changements du potentiel imposé au sein du film entraînent, par des phénomènes de compensation de charges, l'insertion et l'expulsion

d'espèces chargées ou non à l'interface film/solution. Ces mouvements d'espèces font varier la masse du film à la surface du cristal et ainsi, la fréquence de la microbalance, f_m.

Un exemple est donné dans la figure III-5, le cyclage d'un film de Bleu de Prusse entre les potentiels 0,6V et -0,2V/ECS à une vitesse de balayage 20 mV.s^{-1} en milieu KCl 0,5M-pH 2,5 a été réalisé. La masse du film augmente et diminue réversiblement lorsque le film est réduit et oxydé, respectivement. En effet, cela correspond schématiquement à l'insertion et à l'expulsion de cations.

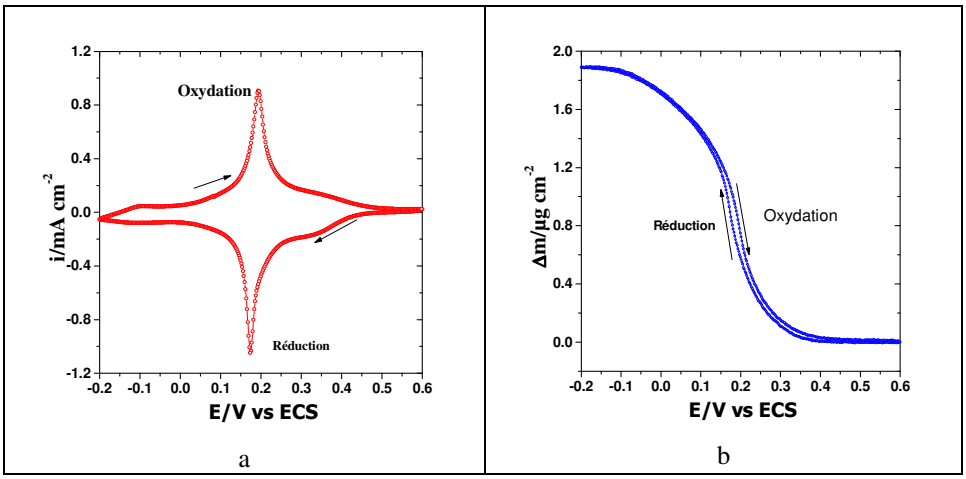


Figure III-5 : Courbe courant-potentiel (a) et courbe masse-potentiel (b) d'un film de Bleu de Prusse en milieu KCl 0,5M-pH 2,5 et pour une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1}.

2.2 Montage

Le montage à trois électrodes comprend :

- une électrode de référence au calomel saturé (ECS),
- une contre électrode constituée d'une grille de platine de dimension 2cm×4cm,
- une électrode de travail : électrode d'or déposée sur les résonateurs à quartz, diamètre 0,5 cm avec une surface active électrochimique de 0,27cm^2 et pour une surface efficace dela masse de 0,2 cm^2.

Cette cellule électrochimique à trois électrodes est connectée à un potentiostat Autolab (Ecochemie) spécialement modifié pour être compatible avec notre microbalance (électrode de travail à la masse). Ce potentiostat est équipé d'une carte d'acquisition (analogique/digitale) (A/D) supplémentaire pour mesurer, en parallèle de du courant, la variation de fréquence de la microbalance consécutive à l'application d'un balayage en tension. L'ensemble est piloté par le logiciel GPES.

Entre l'oscillateur à 9 MHz et l'entrée A/D de l'Autolab, nous intercalons un fréquencemètre (Yokogawa, TC110). Ce dernier opère la conversion des variations de fréquence microbalance, f_m, à l'aide d'un convertisseur fréquence/tension sur 15 bits : chaque changement de f_m est converti en une tension entre 0 et 10 V, valeur qui est récupérée ensuite

par l'Autolab. Ainsi, il est possible de mesurer à la fois la variation du courant, *i*, et de la fréquence de la microbalance, f_m, lors de balayages en potentiel (figure III-6).

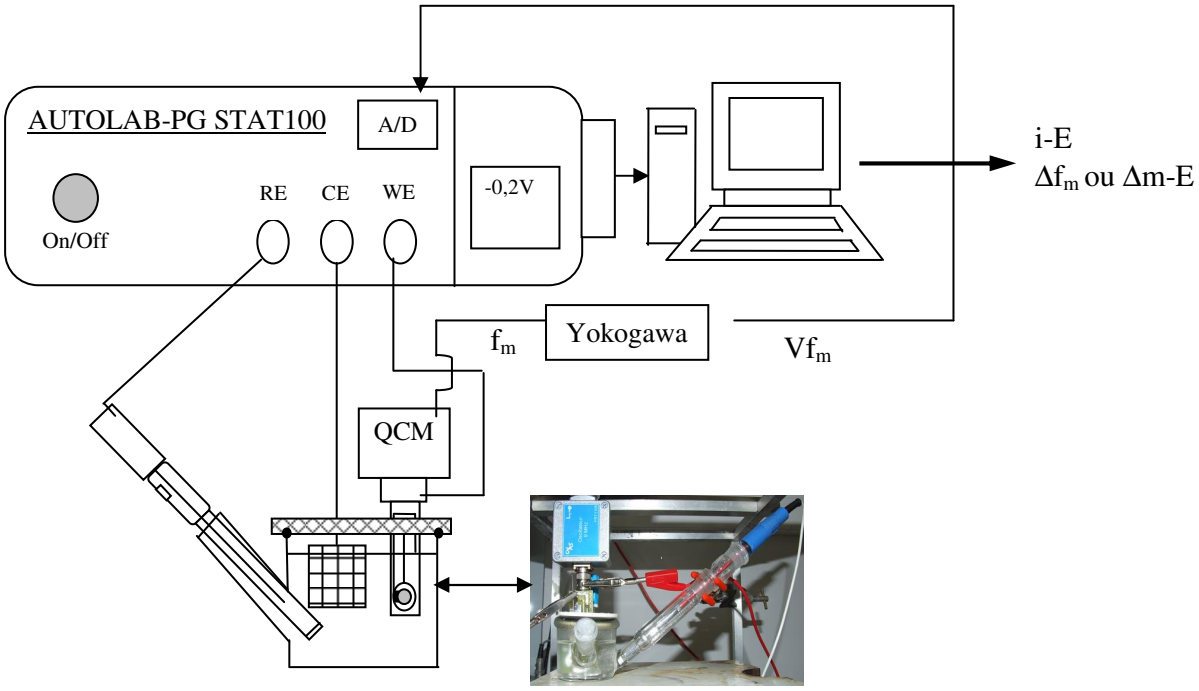


Figure III-6 : Dispositif expérimental pour les mesures d'électrogravimétrie cyclique.

3 Impédance électrochimique

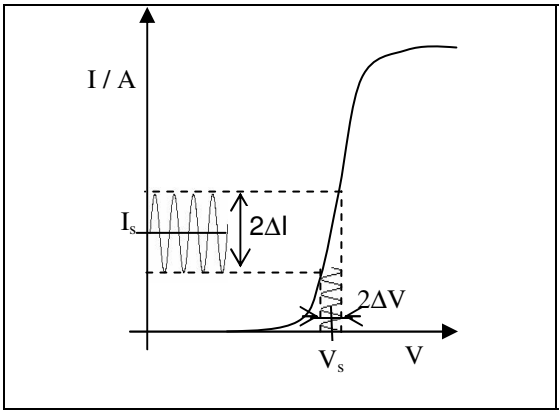
Les réactions électrochimiques peu complexes sont généralement étudiées par des méthodes classiques de balayage en potentiel, d'échelon de potentiel ou de courant. Les réactions électrochimiques plus complexes sont composées d'une succession d'étapes élémentaires de cinétiques différentes. Or, pour mieux comprendre les différents mécanismes d'un système électrochimique, il est intéressant de caractériser chacune de ces réactions. Si les techniques classiques permettent difficilement de distinguer ces étapes élémentaires les unes des autres, l'impédance électrochimique peut donner des informations nécessaires dans ce sens[173,174]. Nous allons expliquer le principe de la mesure d'impédance que nous avons utilisé pour caractériser nos films électroactifs.

3.1. Principe

Le principe de base de l'impédance électrochimique est d'appliquer au système un potentiel stationnaire auquel s'ajoute une perturbation sinusoïdale de faible amplitude et d'une fréquence dite de modulation, donnée. Le système électrochimique est alors dans un état stationnaire et cette perturbation de faible niveau doit permettre de séparer les différentes réactions ayant des cinétiques différentes.

La plupart des systèmes électrochimiques ont généralement une courbe courant-tension caractéristique non linéaire. Néanmoins, en ne travaillant que sur une petite portion de

cette courbe, nous pouvons considérer que nous avons une relation linéaire entre ces deux grandeurs (figure III-7). De ce fait, en appliquant au système une perturbation sinusoïdale de faible amplitude ΔV autour d'un potentiel stationnaire V_s, la réponse en courant sera elle aussi sinusoïdale, de faible amplitude ΔI, autour d'une valeur stationnaire I_s.



$V = V_s + \Delta V$

avec $\Delta V = |\Delta V| .\sin(\omega t)$

$I = I_s + \Delta I$

avec $\Delta I = |\Delta I| .\sin(\omega t + \varphi)$

où ω est la vitesse angulaire et φ le déphasage entre la tension appliquée et le courant résultant.

Figure III-7 : Réponse linéaire en courant à une perturbation sinusoïdale en potentiel de faible amplitude autour d'une valeur stationnaire V_s.

Par définition pour un système linéaire, il existe une relation linéaire entre ΔV et ΔI. Nous pouvons alors introduire la fonction de transfert $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$ appelée impédance électrochimique $Z(\omega)$, où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation.

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires $(|Z|, \varphi)$, soit en coordonnées cartésiennes (Re Z, Im Z) :

$$Z(\omega) = |Z| \exp j\varphi = \mathrm{Re}\, Z + j\, \mathrm{Im}\, Z \qquad \text{(III-2)}$$

Les relations entre ces quantités sont :

-d'une part,

$$|Z|^2 = (\mathrm{Re}\, Z)^2 + (\mathrm{Im}\, Z)^2 \qquad \text{et} \quad \varphi = \arctan \frac{\mathrm{Im}\, Z}{\mathrm{Re}\, Z} \qquad \text{(III-3)}$$

-d'autre part,

$$\mathrm{Re}\, Z = |Z| \cos\varphi \qquad \text{et} \quad \mathrm{Im}\, Z = |Z| \sin\varphi \qquad \text{(III-4)}$$

où $|Z|$ est le module, rapport des amplitudes ΔV et ΔI ; j le nombre complexe (tel que $j^2 = -1$) ; φ est la phase, représentative du déphasage entre ΔV et ΔI ; Re Z et Im Z les parties réelle et imaginaire de $Z(\omega)$.

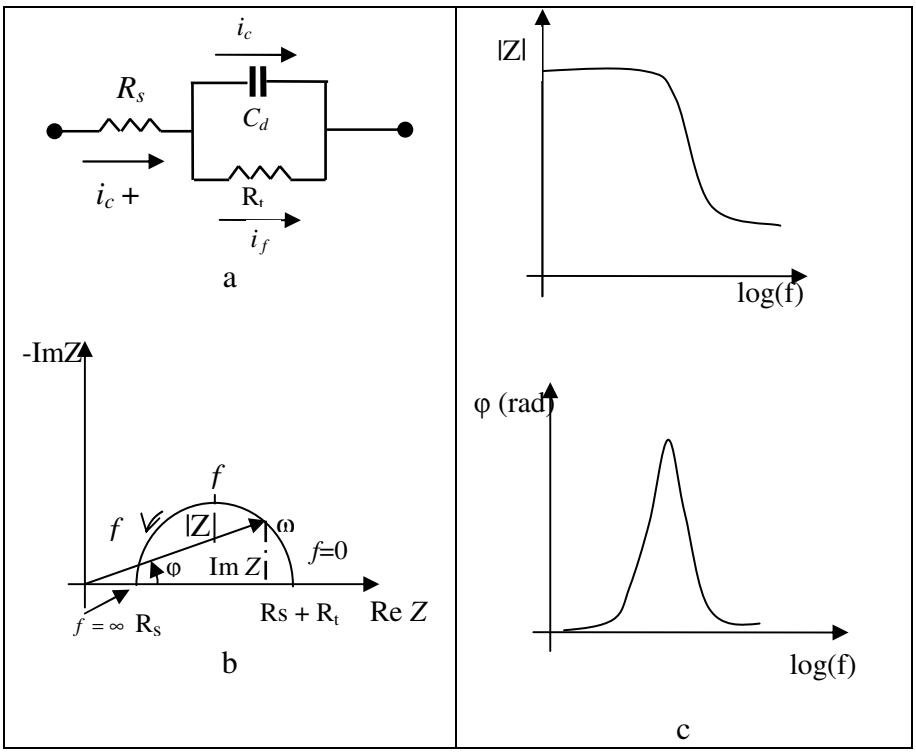


Figure III-8 : Circuit électrique équivalent (a) et tracés de l'impédance d'une cellule électrochimique dans le plan de Nyquist (b) et dans le plan de Bode (c).

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations. Ils sont illustrés sur la figure III-8 dans le cas du circuit équivalent d'une cellule électrochimique qui a pour impédance :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + j\omega C_d} \qquad \text{(III-5)}$$

$Z(\omega)$ est tracé le plan de Nyquist (-Im *Z*, Re *Z*) (figure III-8b) et dans le plan de Bode (figure III-8c). Ce dernier permet d'observer les variations de |*Z*| et de φ avec la fréquence ; Re *Z* et Im *Z* peuvent être tracées de façon similaire. L'admittance électrochimique, $Y(\omega) = Z^{-1}(\omega)$ peut être analysée de même façon.

3.2 Montage

Le montage expérimental est présenté figure III-9. Il se compose :

- d'un potentiostat SOTELEM-PGSTAT100 qui fonctionne en mode potentiostatique, et impose une composante continue V_s donnée,
- d'un générateur de fréquence qui délivre la perturbation sinusoïdale de faible amplitude, ΔV.
- d'une cellule à trois électrodes (cf. Chapitre III - §2.2).

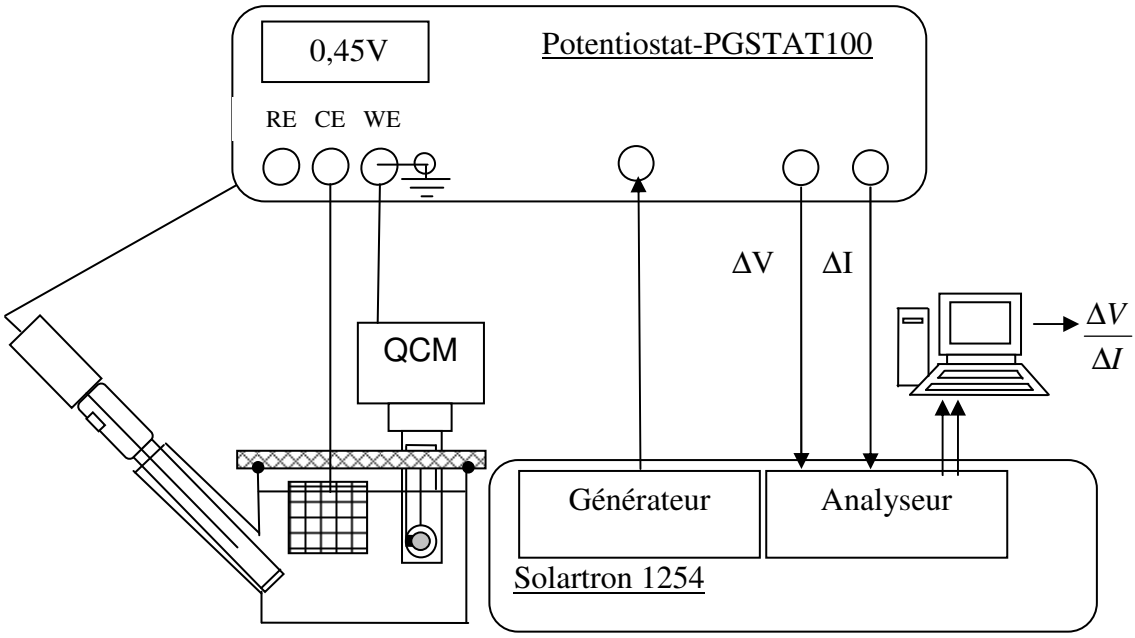


Figure III-9 : Dispositif expérimental pour les mesures de l'impédance électrochimique.

4 *Ac*-électrogravimétrie

4.1 Principe

L'*ac*-électrogravimétrie est une technique analogue à l'impédance électrochimique. En effet, un signal de perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude, appliqué au système électrochimique, peut entraîner des changements de la masse du film déposé sur la microbalance, Δm, permettant la mesure d'une fonction de transfert dite électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$. En utilisant l'électrode d'or de la microbalance à quartz comme électrode de travail, nous pouvons réaliser simultanément deux type de mesures bien distinctes : une d'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ et une de fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$.

Les mesures sont effectuées avec la même cellule à trois électrodes décrite précédemment en milieu liquide. Lorsqu'une perturbation sinusoïdale, ΔE, de faible amplitude est appliquée au film électroactif déposé sur l'électrode d'or de la microbalance à quartz, certaines espèces chargées en solution vont participer au processus de compensation de charge au sein de ce matériau. Cette insertion ou expulsion d'espèces du film est détectable grâce à la variation de fréquence de la microbalance, Δf_m. En effet, elle permet de mesurer des changements de masse, Δm, très faibles dans la gamme du nanogramme et avec un temps de réponse très petit, inférieur à la milliseconde. Nous en déduisons alors la variation de masse correspondante, Δm, via la loi de Sauerbrey (éq. (III-1)).

La modulation en fréquence du signal de perturbation donne une information supplémentaire : elle permet de dissocier les cinétiques des différentes espèces participant à la compensation de charges du film électroactif.

Les mesures sont pilotées par un ordinateur via le logiciel FRACOM, logiciel développé au laboratoire LISE. La figure III-10 présente le principe de la mesure de la fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$.

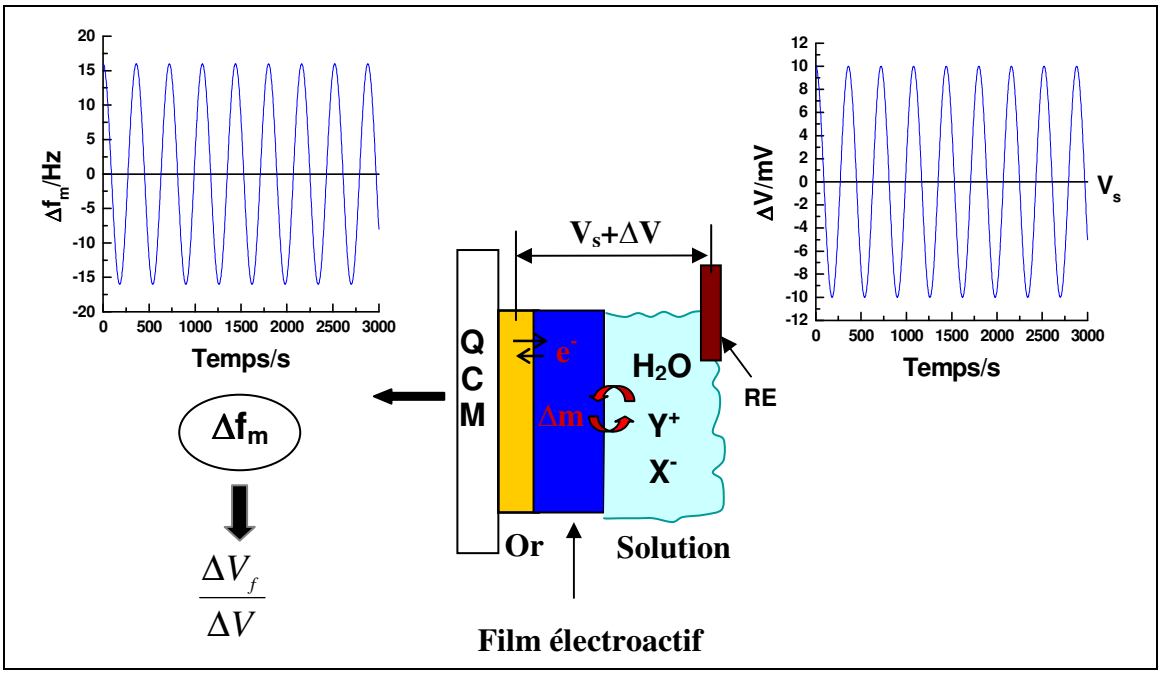


Figure III-10 : Principe de la mesure de la fonction de transfert électrogravimétrique.

Pour ces mesures, il est nécessaire d'utiliser un analyseur de fonctions de transfert multicanaux de type 1254 (Solartron) qui permet de déterminer, en parallèle, plusieurs fonctions de transfert comme l'impédance électrochimique $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, et une fonction de transfert $\frac{\Delta V_f}{\Delta V}(\omega)$, qui permet d'obtenir la fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$.

En effet, il n'est pas possible de mesurer directement $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$. Un convertisseur fréquence/tension doit être utilisé pour transformer le signal de la microbalance Δf_m en un signal en tension mesurable, ΔV_f, qui peut être ensuite reçu par l'analyseur 1254. Cependant, comme il s'agit d'extraire quelques Hz de modulation sur un signal porteur à 9 MHz, pour effectuer efficacement cette démodulation en fréquence, la porteuse est ramenée à quelques centaines de Hertz afin d'augmenter la précision. Pour ce faire, un synthétiseur de

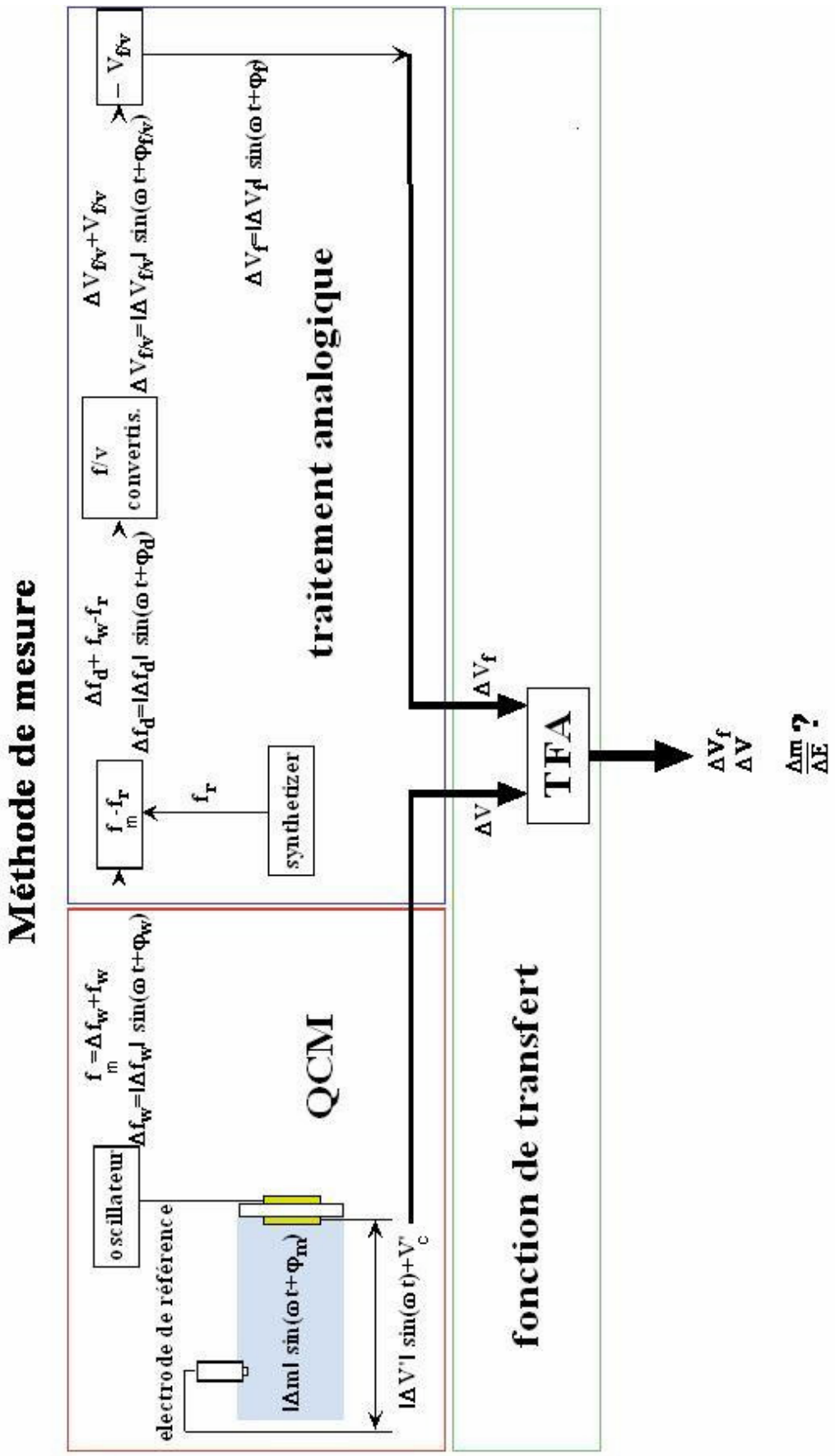


Figure III-11 : Schéma du principe des mesures électrogravimétriques.

fréquence (Marconi-2023) et un module électronique de différenciation permettent de ramener cette porteuse dans la gamme de quelques centaines de Hertz. Puis il est possible d'extrapoler Δm à partir de ce signal, ΔV_f, pour une configuration et un type de mesure donné. Cela se réalise en calibrant le système avant les mesures. La figure III-11 montre la méthode mise en place pour réaliser ces fonctions de transfert électrogravimétriques $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$. L'impédance électrochimique $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ est mesurée indépendamment du système de traitement électronique du signal de la microbalance.

4.2 Méthode expérimentale : $\frac{\Delta V_f}{\Delta V}$

Le montage expérimental (Figure III-12) est composé d'un certain nombre d'éléments :

- une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS), la contre-électrode est en platine et l'électrode de travail est une des électrodes d'or déposées sur les faces du résonateur à quartz,
- un potentiostat SOTELEM-PG-STAT100,
- un AFT-Solartron 1254 comprenant un générateur de tension ($\Delta V'$) et un analyseur de fonctions de transfert,
- un synthétiseur de fréquences de référence Marconi 2023,
- un convertisseur fréquence/tension développé au LISE.

Le générateur du 1254 délivre une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, $\Delta V'$ à une fréquence de modulation, f, donnée. Ce signal est superposé au potentiel de polarisation délivré par le potentiostat, V_s.

Le signal de la microbalance f_m est envoyé à un convertisseur fréquence-tension qui soustrait un signal de référence f_r, proche de la fréquence de la microbalance, délivré par le synthétiseur de fréquence Marconi-2023. Le signal f_m-f_r est ensuite transformé en tension continue V_f. : si f_m varie de Δf_m alors le convertisseur délivre une variation de tension ΔV_f. Ce résultat est enfin envoyé à l'analyseur AFT 1254.

Comme l'analyseur Solartron 1254 dispose de quatre voies de mesure, il est possible de récupérer les valeurs ΔI et ΔV parallèlement à ΔV_f afin de mesurer l'impédance électrochimique $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$. Nous obtenons donc les fonctions de transfert expérimentales

$\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$ et $\frac{\Delta V_f}{\Delta V}(\omega)$ comme il est indiqué sur la figure III-12. C'est pourquoi nous appelons cette mesure « mesure d'impédance électrochimique couplée à l'électrogravimétrie » ou *ac*-électrogravimétrie

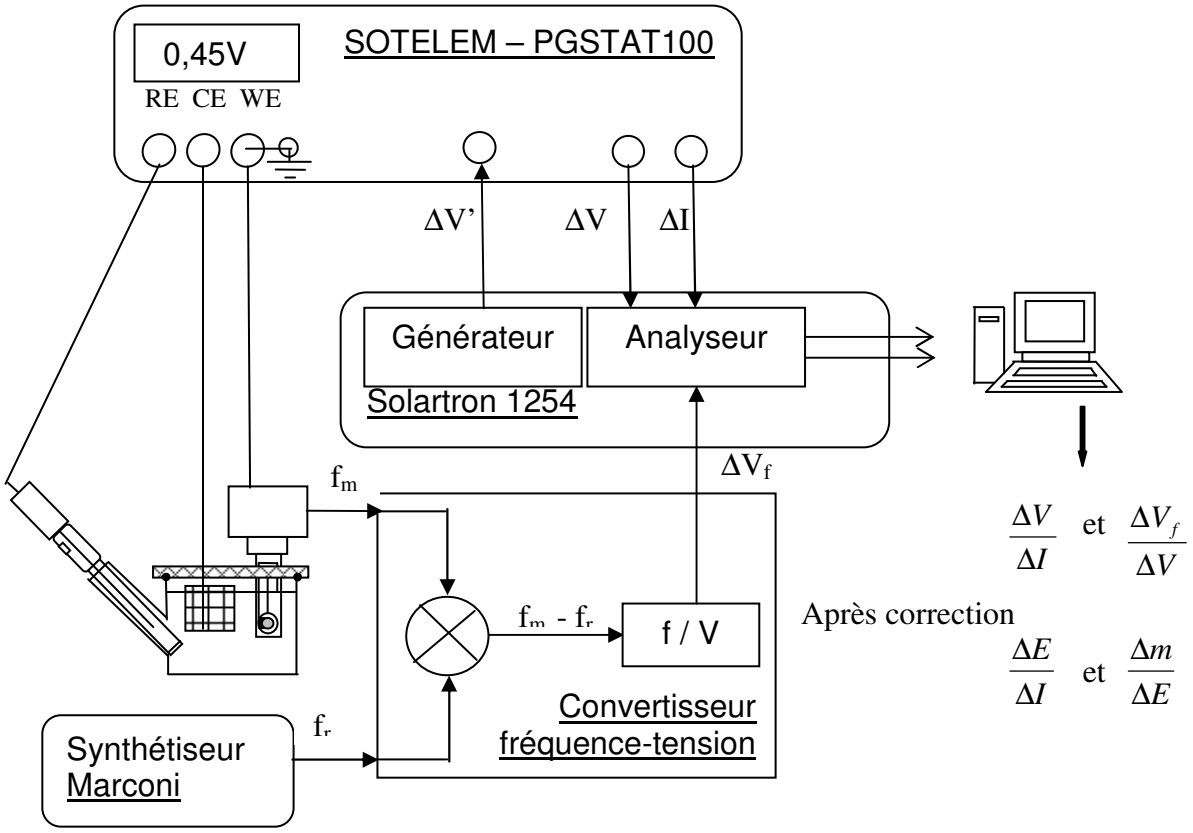


Figure III-12: Dispositif expérimental de mesure d'*ac*-électrogravimétrie.

4.3 Calibration et correction du système

L'objectif de la calibration est de mesurer la fonction de transfert parasite de la partie électronique qui distord la fonction de transfert électrogravimétrique[175]. En réalité, la calibration nous donnera une caractérisation du montage électronique utilisé et servira à corriger numériquement les fichiers expérimentaux $\frac{\Delta V_f}{\Delta V}(\omega)$ pour obtenir $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ pour chaque fréquence de modulation.

La relation entre la fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ et les différents termes de correction est décrite ci-dessous[175] :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{\Delta m}{\Delta f_m}(\omega)\frac{\Delta f_m}{\Delta V_f}(\omega)\frac{\Delta V_f}{\Delta V}(\omega)\frac{\Delta V}{\Delta E}(\omega) \qquad \text{(III-6)}$$

où :

- $\frac{\Delta m}{\Delta f_m}$ est la sensibilité de la microbalance obtenue par calibration et qui s'apparente à la loi de Sauerbrey (éq. II-1). Pour un quartz de 9 MHz[170], cette valeur est 16,3 10^{+7} $Hz.g^{-1}.cm^{+2}$.
- $\frac{\Delta f_m}{\Delta V_f}(\omega)$ est l'inverse de la sensibilité du convertisseur fréquence-tension et peut être estimé par l'équation :

$$\frac{\Delta f_m}{\Delta V_f}(\omega) = \frac{\Delta f_m}{\Delta e}(\omega)\frac{\Delta e}{\Delta V_f}(\omega) \qquad \text{(III-7)}$$

où $\Delta f_m / \Delta e(\omega) = \Delta f_s / \Delta e(\omega)$ est la sensibilité du synthétiseur qui simule la microbalance en considérant $\Delta f_m = \Delta f_s$. $\Delta e / \Delta V_f(\omega)$ est l'inverse de la fonction de transfert du dispositif de conversion fréquence/tension et qui est obtenu par calibration.

- $\frac{\Delta V_f}{\Delta V}(\omega)$ est la mesure obtenue directement avec l'analyseur AFT-1254 et le logiciel FRACOM.
- $\frac{\Delta V}{\Delta E}(\omega)$ est le terme qui permet la correction de la chute ohmique. En utilisant la relation $\Delta E = \Delta V - R_e \Delta I$, nous obtenons l'expression : $\frac{\Delta V}{\Delta E}(\omega) = \frac{R_e}{(\Delta E / \Delta I)(\omega)} + 1$

Observons que la perturbation en tension lors d'une calibration est notée $\Delta e = |\Delta e|.sin(\omega t)$. Il est à noter également que la sensibilité du convertisseur est donnée par la valeur de $\frac{\Delta V_f}{\Delta f_s}$.

4.3.1 Fonction de transfert du convertisseur $\frac{\Delta V_f}{\Delta e}(\omega)$

Cette fonction de transfert est déterminée en remplaçant la microbalance par un synthétiseur de fréquence Agilent-33205A modulable en fréquence comme le montre la figure III-13. Le reste du montage est identique à celui présenté dans la figure III-11 sauf au niveau de la partie électrochimique qui disparaît. Le signal Δe, issu du générateur de l'AFT 1254, va permettre de moduler la fréquence du synthétiseur Agilent-33205A et aussi de simuler la réponse d'une microbalance sur laquelle des variations de masse sinusoïdales sont observées.

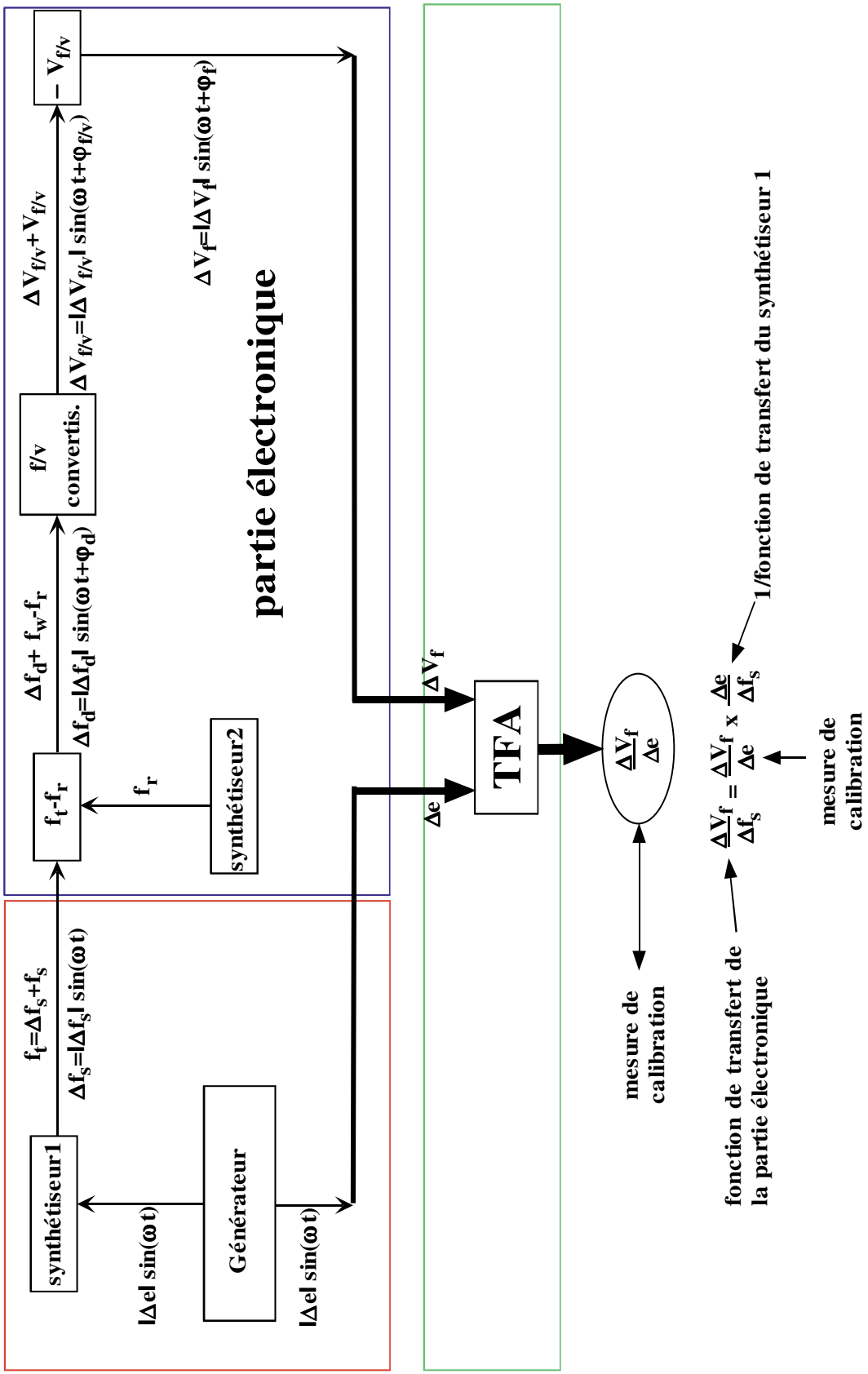


Figure III-13 : Montage de caractérisation du convertisseur fréquence/tension ; détermination de la fonction de transfert $\frac{\Delta V_f}{\Delta e}(\omega)$.

Un exemple de courbe d'étalonnage obtenue est présenté sous la forme d'un diagramme de Bode sur la figure III-14. Nous constatons que pour des fréquences de modulations, *f*, inférieures à 1 Hz, le déphasage est négligeable et le module présente une valeur constante en relation avec la sensibilité du convertisseur employé. Cela signifie que jusqu'à cette fréquence, une correction proportionnelle simple peut être effectuée sur les mesures expérimentales. Au-delà de 1 Hz, une correction fréquence à fréquence devra être effectuée numériquement afin d'éliminer la contribution de l'électronique en module et en phase de la mesure de $\frac{\Delta V_f}{\Delta V}(\omega)$.

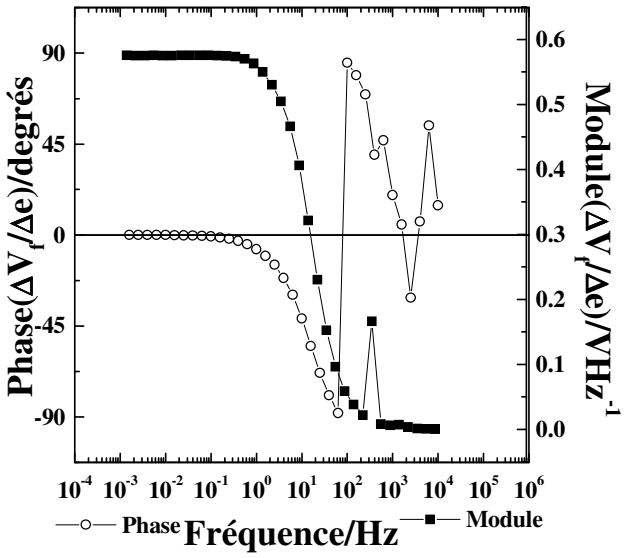


Figure III-14 : Calibration et détermination de la fonction de transfert du convertisseur fréquence/tension, $\frac{\Delta V_f}{\Delta e}$.

4.3.2 Calibration du synthétiseur : $\frac{\Delta f_s}{\Delta e}$

Il s'agit maintenant de déterminer la fonction de transfert $\frac{\Delta f_s}{\Delta e}$ du synthétiseur Agilent-33250A qui a servi à simuler la microbalance à quartz lors de la calibration évoquée au paragraphe 4.3.1. Pour déterminer la fonction de transfert de ce synthétiseur il suffit d'imposer, via le générateur de l'AFT 1254, une perturbation sinusoïdale de fréquence, *f*, fixe dont nous faisons varier l'amplitude *Δe*. Le synthétiseur Agilent-33250A est réglé à une fréquence porteuse de 9,0 MHz, équivalente à la fréquence des résonateurs à quartz que nous utilisons. Nous avons testé trois niveaux de profondeur de modulation de la fréquence porteuse (mode FM), réglage disponible sur l'Agilent 33250A : 10 Hz, 100 Hz et 300 Hz. La figure III-15 schématise les signaux d'entrée et de sortie du synthétiseur qui permettent de

déterminer le module de la fonction de transfert $\frac{\Delta f_s}{\Delta e}$. Les signaux Δe et Δf_s sont mesurés temporellement à l'aide respectivement d'un voltmètre Kelthley-2000 et d'un fréquencemètre Fluke-PM6690. Un tracé sous le logiciel Origin® permet de déterminer Δe et Δf_s d'une manière précise pour un réglage de la profondeur de modulation du synthétiseur donné.

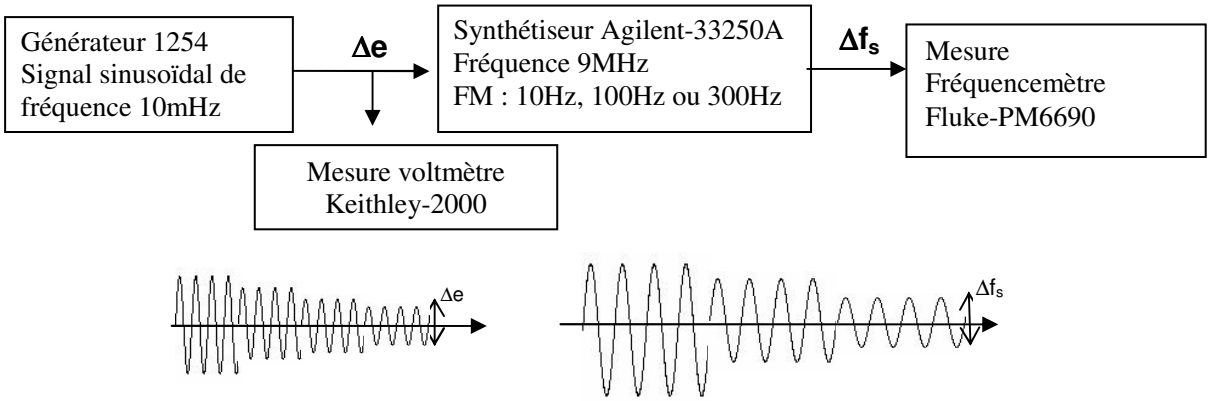


Figure III-15: Calibration du synthétiseur Agilent 33250A et détermination de la fonction de transfert du convertisseur fréquence/tension, $\frac{\Delta f_s}{\Delta e}$.

Pour trois réglages de profondeur de modulation, nous obtenons les valeurs suivantes pour la fonction du synthétiseur $\frac{\Delta f_s}{\Delta e}$:

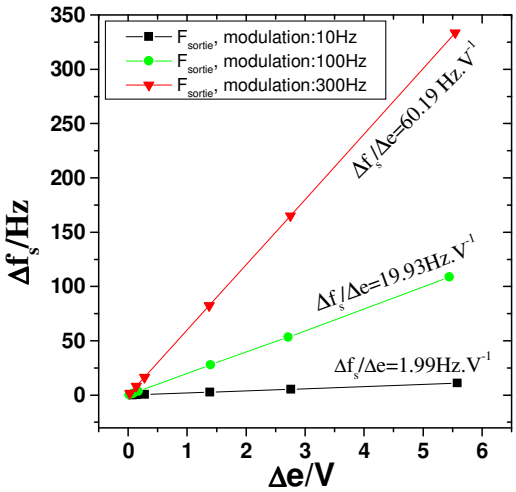


Figure III-16 : Mesure de la fonction de transfert $\frac{\Delta f_s}{\Delta e}$ du synthétiseur Agilent-33250A pour trois réglages de profondeur de modulation (FM) : 10 Hz, 100 Hz, 300 Hz.

Dans la suite de l'étude, nous avons travaillé avec le réglage FM = 100 Hz. Donc, pour la correction de nos mesures, nous devons tenir compte du tableau suivant (tableau III-1) pour utiliser l'équation III-6.

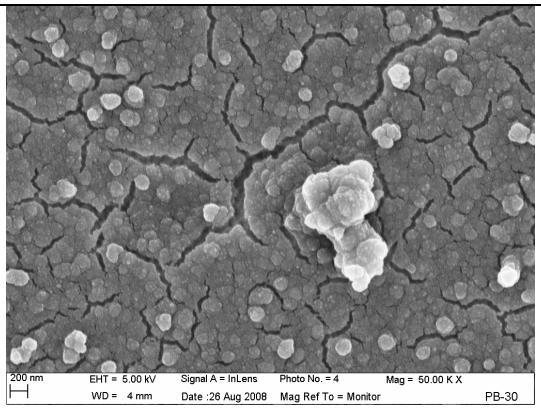
$\frac{\Delta m}{\Delta f_m}$ (g.cm².Hz^{-1})	$\left\lvert\frac{\Delta V_f}{\Delta e}\right\rvert_{\omega\to 0}$	$\frac{\Delta f_s}{\Delta e}$ (Hz.V^{-1})
$-\frac{1}{16{,}3\cdot 10^7}$	0,58	19,93

Tableau III-1: Valeurs de différents paramètres utilisés pour la correction de mesures.

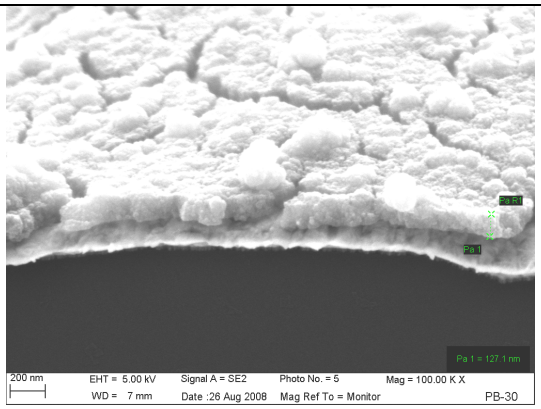
5 Protocoles de dépôts des films électroactifs

5.1 Préparation de films de Bleu de Prusse

Les films de PB ont été obtenus par électrodépôt en mode galvanostatique à partir d'une solution 0,02M $K_3(Fe(CN)_6)$ (Prolabo-93,3%), 0,02M $FeCl_3$ (Prolabo-99,4%) et 0,01M HCl (Prolabo-37%). Un courant cathodique de 40 µA cm^{-2} a été appliqué pendant 150 s, pour obtenir un film PB de 100 nm. Les cyclages est obtenu par électrogravimétrie cyclique en milieu 0,5M KCl (Prolabo-99,7%) pH 2,5 après chaque dépôt et 15 fois consécutivement. Puis, les études électrochimiques ont été effectuées en milieu KCl pH 5,4 aux différentes concentrations : 0,05M ; 0,1M, 0,15M, 0,25M ; 0,5M ainsi qu'aux différents potentiels. La figure III-17 présente une image en vu surface d'un film PB compact et une image en coupe pour estimer l'épaisseur du film.



a



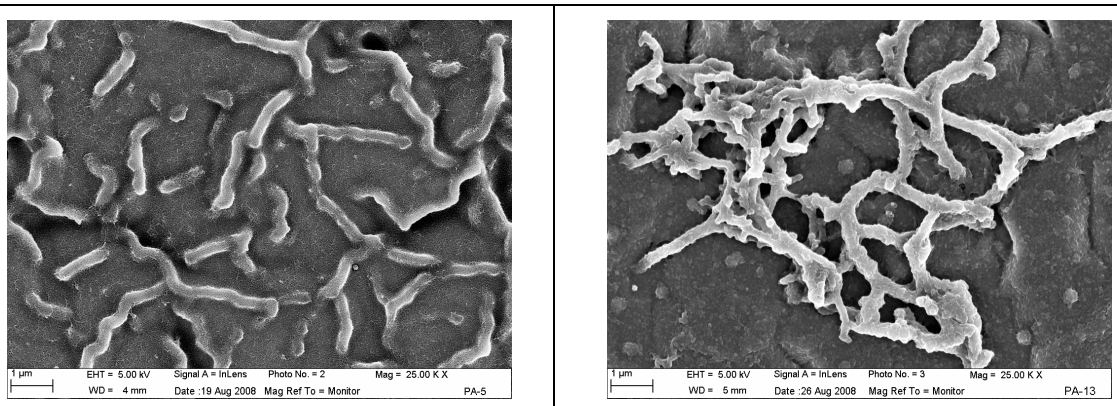
b

Figure III-17 : Photo MEB d'un film Bleu de Prusse vu en surface (a) et en coupe (b).

5.2 Préparation de films de Polyaniline (Pani-ClO_4 et Pani-SO_4)

Les films de polyaniline (Pani) ont été électropolymésirés en mode potentiodynamique à partir de deux solutions aqueuses : 1M $HClO_4$ (Prolabo-70%)+ 0,15M aniline (Aldrich) et 0,5M H_2SO_4 (Prolabo-96%)+ 0,15M aniline. L'aniline utilisée était fraîchement distillée. En milieu $HClO_4$, le dépôt de Pani-ClO_4 est effectué entre -0,2V et 0,8V/ECS à une vitesse de balayage de 10mV.s^{-1}. Après 130 cycles, le film Pani-ClO_4 est obtenu avec une épaisseur d'environ 100 nm. Un film de Pani-SO_4 de 100 nm est également obtenu après 6 heures de cyclage à une vitesse de 50mV/s entre -0,2V et 0,65V/ECS en milieu H_2SO_4. Une fois les

222dépôts terminés, ceux-ci sont rincés soigneusement avec une solution de $HClO_4$ 1M. Les mesures d'électrogravimétrie cyclique et d'*ac*-électrogravimétrie sont effectuées en milieu 1M $HClO_4$. Les images en surface de deux films Pani-SO_4 et Pani-ClO_4 sont présentées sur la figure III-18. Cette dernière montre une structure plus poreuse dans le cas de Pani-SO_4.

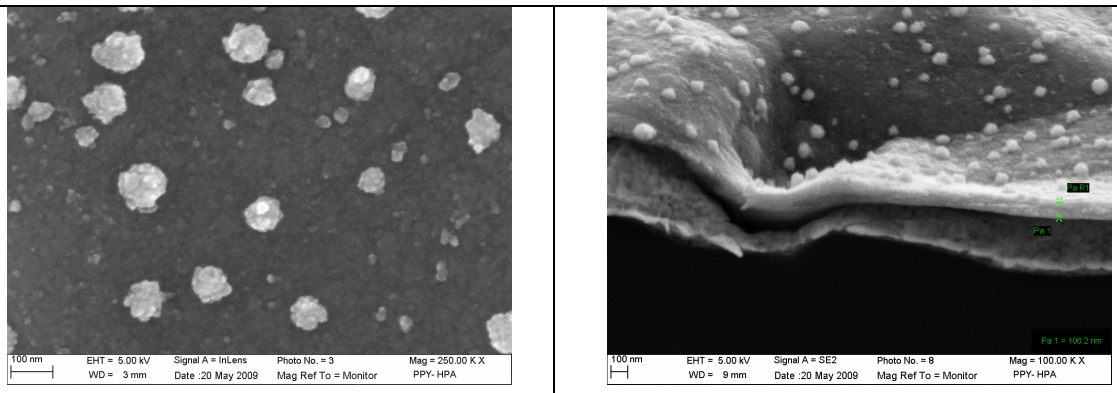


a b

Figure III- 18 : Photo MEB de la surface de films de polyaniline: Pani-SO_4 (a) et Pani-ClO_4 (b).

5.3 Préparation de films de Polypyrrole-HPA

Les films de Ppy-HPA ont été électrodéposés sur une des électrodes d'or de la microbalance à quartz, à partir d'une solution aqueuse 2.10^{-2} M α-$H_4SiMo_{12}O_{40}$ (Adrich) + 10^{-2} M pyrrole (préalablement distillé). Ces films ont été obtenus par synthèse en mode galvanostatique (i = 0,015 mA) pendant 1250 s pour obtenir un film d'épaisseur environ de 150 nm. Les films Ppy-HPA sont conditionnés pendant 30 minutes dans le milieu étudié ($HClO_4$ 0,5M) avant de commencer les mesures d'électrogravimétrie cyclique et d'*ac*-électrogravimétrie. La figure III-19 présente une image en vu surface d'un film Ppy-HPA et une image en coupe pour estimer l'épaisseur du film.



a b

Figure III-19 : Photo MEB de film Ppy-HPA vu en surface (a) et en coupe (b).

5.4 Elaboration de la structure bicouches

5.4.1 PB/Nafion

Une fois que le film PB est bien électroactivé dans KCl 0,5M-pH 2,5 par électrogravimétrie cyclique, la couche de Nafion est élaborée à la surface de la structure Or/PB. A l'aide d'une micropipette, 6 µl d'un mélange de Nafion®117 *(Fluka-70160)* et d'éthanol (ratio 1:5 en volume) sont déposés au-dessus des films PB. Après une nuit de séchage à l'air, les électrodes à structure bicouche sont prêtes pour les mesures électrochimiques. Avant de commencer les mesures électrogravimétriques, l'électroactivité du film PB/Nafion est testée par électrogravimétrie cyclique dans une gamme de potentiel entre -0,2V et 0,6V/ECS et une vitesse de balayage de $v = 20\ mV.s^{-1}$ dans KCl 0,1M.

5.4.2 Ppy-HPA/MH et Ppy-HPA/MH-SO_3H

Une fois que le film Ppy-HPA est bien électroactivé dans la solution $HClO_4$ 0,5M par électrogravimétrie cyclique, les électrodes sont ensuite envoyées au laboratoire LCMCP pour élaborer la membrane hybride (MH) au dessus du film médiateur de Ppy-HPA.

<u>*Elaboration de la membrane hybride*</u>

Dans une préparation typique, 0,415 g de PVDF-HFP (Poly [(fluorure de vinylidène)-co-hexafluoropropylène)]) (Solvay) est dissout dans 12,5 ml de THF (Aldrich). Dans un ballon séparé 0,55 g du surfactant P123 (Poly (oxyde d'éthylène oxyde de propylène-oxyde d'éthylène) (Adrich)) est dissout dans 10 ml de THF. Après dissolution complète de l'agent surfactant, 1,03 g de TEOS (orthosilicate de tétraéthyle) (Fluka) est introduit dans la solution qui est suivi par l'addition de 150 µL de HCl 0,2 M. La solution de précurseur de silice est préhydrolysé pendant 1 h. À la fin de la préhydrolyse, la solution de précurseur de silice est ajoutée goutte à goutte à la solution PVDF-HFP. La solution obtenue est agitée à température ambiante pendant 19 heures. 0,504 g de la seconde solution de précurseur de silice CSPTMS ((2 - (4-chlorosulfonylphenyl) ethyltrimethoxysilane)-(Gelest) est introduite à la fin des 19 h et agitée à température ambiante pendant une heure. La solution obtenue est diluée (15 ml de THF est ajouté dans 5 ml de la solution, suivit d'une agitation pendant 10 min pour l'homogénéisation) avant l'élaboration de la couche hybride par pulvérisation. 7-8 ml de la solution diluée est pulvérisée sur les films Ppy- HPA pour former une membrane. Les structures bicouches sont bien formées après suivie un traitement thermique dans un four à 100 ° C pendant 1 h. L'élimination de l'agent tensioactif P123 est fait dans l'éthanol à 60 ° C pendant 1h. Pour l'activation de la membrane hybride, les structures bicouches sont plongées dans H_2SO_4 0,5M pendant 30 min. Les échantillons sont rincés plusieurs fois avec de l'eau déionisée et séchés à l'air avant les mesures. Nous avons réalisé deux types de membrane hybride : une membrane ne contient pas le deuxième précurseur de silice CSPTMS qui est

appelée membrane hybride sans groupement sulfonique (MH) et une membrane contient le deuxième précurseur de silice CSPTMS qui est appelée membrane hybride avec des groupements sulfoniques ($MH\text{-}SO_3^-H$)

Avant de commencer les mesures d'*ac*-électrogravimétriques, l'électroactivité du film Ppy-HPA/MH et Ppy-HPA/$MH\text{-}SO_3H$ est testée par électrogravimétrie cyclique dans une gamme de potentiel entre 0,05V et 0,4V/ECS et à une vitesse de balayage de $v = 20mV.s^{-1}$ dans $HClO_4$ 0,5M.

La figure III-20 présente une structure bicouche Or/film/PEM qui est suivante :

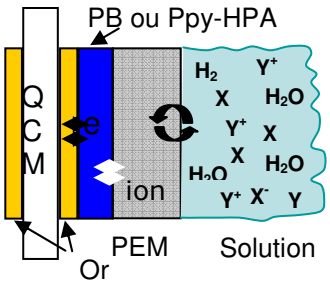


Figure III-20 : Schémas d'une structure bicouches.

6 Traitement des données d'*ac*-électrogravimétrie

Pour traiter nos résultats expérimentaux, nous avons effectué deux types d'ajustement pour identifier les paramètres : un ajustements sommaire par un calcul de simulation sous le logiciel Mathcad et l'autre, plus fin par un ajustement numérique à l'aide du logiciel WNCLNSF développé par l'équipe du professeur P.Vicente de l'université de Valencia en Espagne.

6.1 Ajustements par simulation sous Mathcad

En se basant sur le modèle de film électroactif poreux (paragraphe 3, chapitre II), les ajustements par simulation sous Mathcad sont effectués en calculant l'impédance électrochimique et les fonctions de transfert charge/potentiel, électrogravimétriques globale et partielle (voir ci-dessous) aux basses fréquences de modulation pour différentes valeurs des paramètres. Cela nous permet d'extraire des informations sur le transfert ionique caractérisé par les constantes K_i et G_i, et d'identifier la nature des espèces impliquées par leur masse molaire m_i.

A chaque potentiel, un ajustement est effectué pour un seul jeu de paramètres pour toutes les fonctions de transfert. La fonction charge/potentiel permet de calculer les constantes K_i et G_i pour les espèces ioniques impliquées dans le processus réactionnel selon l'équation (II-48) :

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = \left(C_d + \frac{1}{j\omega R_p} \right) + d_f F \sum_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \qquad \text{(III-8)}$$

Notons que la résistance, R_p, relative à une éventuelle réaction parasite est incluse dans cette fonction mais ne sera utilisé que dans le cas de la polyaniline.

Ensuite, la fonction de transfert électrogravimétrique globale permet de déterminer la masse molaire d'espèces ioniques, M_i selon l'équation (II-52) :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f \sum_i m_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} = -\sum_i \frac{m_i}{F} \frac{1}{j\omega Z_i} \qquad \text{(III-9)}$$

De plus, le solvant peut être aussi détecté en calculant les paramères K_s et G_s et m_s à l'aide des fonctions de transfert électrogravimétriques partielles. Expérimentalement, il existe trois types d'espèces dans l'électrolyte, l'anion, le cation et le solvant. Nous mesurons deux grandeurs : $\frac{\Delta E}{\Delta I_F}(\omega)$ et $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$. Mathématiquement, nous ne disposons donc que de deux équations, pour trois inconnues. Ainsi, pour résoudre ce système d'équations, il est nécessaire d'introduire des fonctions de transfert supplémentaires. Nous introduisons donc maintenant les fonctions dites fonctions de transfert électrogramétriques partielles.

A partir de l'équation (III-9), il est possible de calculer deux fonctions de transfert partielles cation-solvant, $\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega)$ et anion–solvant, $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega)$

Pour éliminer la contribution de l'anion, nous posont :

$$\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega) = \frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) - \frac{m_a}{Fj\omega} \frac{\Delta I_F}{\Delta E} \qquad \text{(III-10)}$$

En remplaçant $\frac{\Delta E}{\Delta I_F}(\omega)$ et $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ par leurs expressions respectives (éq (III-38,53), la fonction électrogravimétrique partielle cation-solvant est égale à:

$$\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega) = -d_f \left[(m_c + m_a) \frac{G_c}{j\omega d_f + K_c} + m_s \frac{G_s}{j\omega d_f + K_s} \right] \qquad \text{(III-11)}$$

En procédant de manière analogue, la fonction de transfert électrogravimétrique partielle anion-solvant est aussi décrite par :

$$\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega) = \frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) + \frac{m_c}{Fj\omega} \frac{\Delta I_F}{\Delta E} \qquad \text{(III-12)}$$

c'est à dire:

$$\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega) = -d_f\left[(m_c + m_a)\frac{G_a}{j\omega d_f + K_a} + m_s\frac{G_s}{j\omega d_f + K_s}\right] \qquad \text{(III-13)}$$

Finalement, nous pourrons alors déterminer le rôle de chacune des espèces chargées et non chargées dans le processus de compensation de charge.

Notons que pour le cas de trois espèces qui participent à la compensation de charge, il est tout d'abord nécessaire d'effectuer l'ajustement par simulation sous Mathcad pour identifier les espèces et déterminer les valeurs grossières des paramètres. En prenant les valeurs des paramètres trouvés précédemment, l'ajustement numérique sous WINCLSF peut être ensuite effectué afin d'extraire les paramètres de façon plus précise.

Notons que cette technique d'ajustement par simulation a été utilisée seule jusqu'à maintenant au laboratoire.

6.2 Ajustement numérique sous WINCLSF

Toujours basé sur le modèle de films électroactifs poreux (paragraphe 3, chapitre II), les ajustements sous WINCLSF ont été effectués pour les trois fonctions de transfert : impédance électrochimique, fonction de transfert charge/potentiel et fonction de transfert électrogravimétrique globale.

6.2.1 Impédance électrochimique

Les ajustements de l'impédance électrochimique permettent d'extraire des informations caractéristiques du transfert électronique, du transfert ionique mais aussi de la porosité du film électroactif.

En prenant en compte la résistance de l'électrolyte, R_s, et en utilisant l'équation (II-42), nous avons l'impédance électrochimique d'un film électroactif :

$$Z(\omega) = R_s + Z_p + Z_e \qquad \text{(III-14)}$$

avec $Z_P(\omega) = \sqrt{\rho_2 Z_0(\omega)}\, coth\left[L\sqrt{\frac{\rho_2}{Z_0(\omega)}}\right]$, $Z_0(\omega) = \dfrac{1}{j\omega C_d + \dfrac{1}{R_p} + \dfrac{1}{Z_{Fi}}}$,

$$Z_e(\omega) = \frac{1}{\dfrac{1}{R_e} + j\omega C_e} \quad \text{et} \quad Z_{Fi}(\omega) = R_i + \frac{1}{j\omega C_i}$$

Comme $Z_P(\omega)$ peut aussi être écrite sous la forme :

$$Z_P(\omega) = \sqrt{\rho_2 L \frac{Z_0(\omega)}{L}}\,\text{coth}\left[\sqrt{\frac{\rho_2 L}{\dfrac{Z_0(\omega)}{L}}}\right] \text{ donc } \frac{Z_0(\omega)}{L} = \frac{1}{j\omega C_d L + \dfrac{1}{\dfrac{R_p}{L}} + \dfrac{1}{\dfrac{Z_{Fi}}{L}}}$$

et aussi $\frac{Z_{Fi}}{L} = \frac{R_i}{L} + \frac{1}{j\omega C_i L}$

Les ajustements sont effectués pour toutes les fréquences de modulation en se basant sur le circuit électrique équivalent présenté sur la figure III-21.

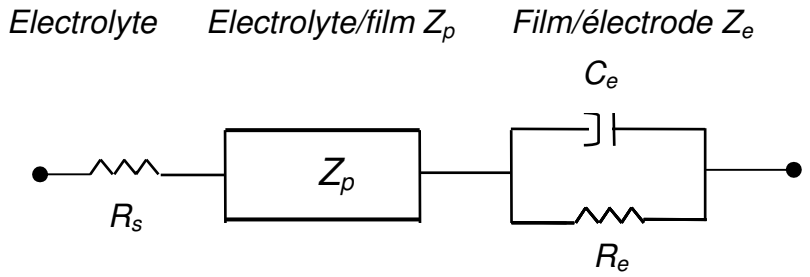


Figure III-21 : Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les résultats de l'impédance électrochimique

L'impédance faradique relative au transfert ionique qui se déroule à la surface des pores comprend une capacité C_i et une résistance R_i en serie. La réaction parasite qui se traduit pas la résistance R_p a surtout une influence aux très basses fréquences. Afin de faciliter le traitement, l'ajustement des impédances électrochimiques a été effectué aux fréquences élevées où il n'y a pas cette réaction parasite. Cette résistance R_p sera calculée à partir de la fonction de transfert charge/potentiel. Nous avons donc neuf paramètres R_s, L, ρ_2, R_i, C_i, C_d, C_e, am, R_e à ajuster pour l'impédance électrochimique. Les seuls paramètres libres seront donc R_s, $\rho_2 L$, R_i/L, CL_i, C_dL, C_e, R_e. Pour simplifier le traitement des données, nous prenons $L = 1$ pour avoir les mêmes notations

En utilisant l'équation (II-36), $\frac{1}{Z_{Fi}} = j\omega.F.d_f \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i}$, nous pouvons déduire les relations entre R_i, C_i et G_i, K_i (ion et solvant) :

$$Z_{Fi} = R_i + \frac{1}{j\omega C_i} = \frac{1}{FG_i}\left(1 + \frac{K_i}{j\omega d_f}\right) \quad \text{(III-15)}$$

$$G_i = \frac{1}{FR_i} \quad \text{(III-16)}$$

$$K_i = d_f \frac{1}{R_i C_i} \quad \text{(III-17)}$$

Il est à noter pour l'impédance électrochimique, une seule impédance faradique, Z_{Fi}, relative au transfert ionique global représentant toutes les espèces chargées participant au processus de compensation de charge est prise en compte pour simplifier l'ajustement. Deux grandeurs R_i et C_i globales sont obtenues pour les ajustements à partir de l'impédance électrochimique. La réponse du film aux basses fréquences, lié au transfert ionique, sera

interprétée de manière plus précise à l'aide des deux autres fonctions de transfert présentées ci-dessous.

6.2.2 Fonction de transfert charge/potentiel

La fonction de transfert charge/potentiel nous renseigne sur le transfert ionique. Selon l'équation (II-48), nous avons

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{j\omega}\frac{1}{Z_0} = \left(C_d + \frac{1}{j\omega R_p}\right) + \frac{1}{j\omega}\sum_i \left(\frac{1}{R_i + \frac{1}{j\omega C_i}}\right) \qquad \text{(III-18)}$$

Nous avons donc trois paramètres R_i, C_i, af à ajuster pour chaque espèce chargée en considérant la capacité d'insertion comme un CPE. S'il y a des réactions parasites aux basses fréquences, le paramètre, R_p, sera ajouté alors que C_d est négligé. Une fois que ces paramètres R_i, C_i, af sont déterminés, ils sont utilisés par la suite pour les ajustements de la fonction de transfert électrogravimétrique. Selon le type de film, certains paramètres sont fixés ou libres.

	R_{i1},	C_{i1},	R_{i2}	C_{i2}	Rp	af_1	af_2
PB	libre	libre	libre	libre	-	fixe	fixe
PB/Nafion	libre	libre	libre	libre	-	fixe	fixe
Pani-ClO_4	libre	libre	libre	libre	libre	fixe	fixe
Pani-SO_4	libre	libre	libre	libre	libre	fixe	fixe
Ppy-HPA	libre	libre	-	-	-	fixe	-
Ppy-HPA/MH	libre	libre	-	-	-	fixe	-

Tableau III-2: Principe d'ajustement des paramètres pour la fonction de transfert charge/potentiel. Signe – indique que le paramètre est négligeable.

6.2.3 Fonction de transfert électrogravimétrique

Une simulation est tout d'abord effectuée sous Mathcad. Cela nous permet d'estimer la masse molaire de chaque espèce (cation, et/ ou anion et/ou solvant). Il faut noter que pour le solvant, nous considérons que son transfert correspond aussi à un R_s-C_s serie. Nous avons donc quatre paramètres R_i, C_i, af et M_i pour chaque espèce. L'équation (II-52) est utilisée pour les ajustements. De plus, nous avons toujours un équivalent entre les paramètres R_i et C_i et les constantes physicochimiques K_i et G_i.

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = \sum \frac{m_i}{F}\frac{1}{j\omega Z_i} = L\sum_i \frac{m_i}{F}\frac{1}{j\omega\left(R_i + \frac{1}{j\omega C_i}\right)} = d_f \sum_i m_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \qquad \text{(III-19)}$$

Le principe d'ajustement des paramètres pour cette fonction est présenté dans le tableau III-3.

	R_{i1}	C_{i1}	R_{i2}	C_{i2}	R_s	C_s	af_1	af_2	af_s	M_{i1}	M_{i2}	M_s
PB	libre	libre	libre	libre	-	-	libre	fixe	-	fixe	fixe	-
PB/Nafion	libre	libre	libre	libre	-	-	libre	fixe	-	fixe	fixe	-
Pani-ClO_4	fixe	fixe	fixe	fixe	-	-	fixe	fixe	-	libre	libre	-
Pani-SO_4	fixe	fixe	fixe	fixe	libre	libre	fixe	fixe	fixe	libre	libre	fixe
Ppy-HPA	fixe	fixe	-	-	libre	libre	fixe	-	fixe	fixe	-	fixe
Ppy-HPA/MH	fixe	fixe	-	-	libre	libre	fixe	-	fixe	fixe	-	fixe

Tableau III-3 : Principe d'ajustement des paramètres pour la fonction de transfert électrogravimétrique. Signe – indique que le paramètre est négligeable.

Chapitre IV : Résultats et Discussions

1 Film électroactif inorganique : Bleu de Prusse

1.1 Introduction

Le Bleu de Prusse (PB) ou hexacyanoferrate de fer est considéré comme le premier composé de coordination synthétisé. Bien qu'il soit étudié depuis 270 ans, il fait toujours l'objet de recherches en raison de ses propriétés électrochromes, échangeuses d'ions et photomagnétiques intéressantes qui permettent des applications dans le domaine de l'électrocatalyse, des dispositifs électrochromes ou électroniques et des batteries rechargeables. Les films de PB peuvent être générés de façon chimique[34,35] ou électrochimique[36,37], souvent à partir d'une solution aqueuse d'un mélange de $FeCl_3$ et $K_3Fe(CN)_6$. Le PB a été déposé à la surface d'une électrode pour la première fois par V.D. Neff.[176] Les films obtenus après le dépôt sont sous forme dite insoluble de formule $Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3.mH_2O$. Les films sont convertis sous la forme dite soluble $KFe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6].mH_2O$ après une quinzaine de cycles voltammétriques successifs dans une solution de KCl.

La première hypothèse structurale de PB, proposée par Keggin et Miles[177] à partir d'une étude aux rayons X, est présentée sur la figure IV-1. Dans la structure cristalline $Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3.mH_2O$, les ions Fe^{3+} (fer de haut spin) et les ions Fe^{2+} (fer de bas spin) sont localisés alternativement sur les faces centrées du réseau cubique de manière à ce que les ions Fe^{3+} soient entourés par des atomes d'azote et que le ions Fe^{2+} soient entourés par des atomes de carbone. Lors de la conversion entre les formes insoluble et soluble, le film perd un quart des atomes de Fe^{3+} (fer de haut spin) qui sont substitués par le cation K^+. De plus, il a été montré que la structure soluble de PB contient entre 14 et 16 molécules d'eau par unité de maille élémentaire[33]. Dans le film de PB, deux types de molécules d'eau ont été observés par diffractométrie de neutrons[178] : 6 molécules d'eau sont coordonnées avec les lacunes de $Fe(CN)_6^{4+}$ et les autres occupent les sites interstitiels sans être coordonnés. Ganguli et al.[179] ont étudié le processus de déshydratation du Bleu de Prusse par analyse thermogravimétrique. Ils ont identifié trois états différents d'hydratation et une forme anhydre. La décomposition a lieu à des températures supérieures à 150°C. Le degré d'hydratation des films dépend de la température et de l'humidité environnante. Il a été observé que par chauffage à 150 ° C, environ 90% de l'eau est retirée. Quand le PB déshydraté est réexposé à l'air ambiant, il est capable de reprendre le même niveau d'hydratation.

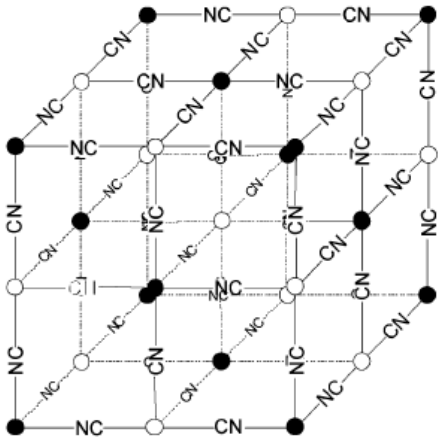


Figure IV-1: Schéma d'un réseau de Bleu de Prusse : ● correspond à Fe^{3+} et ○ correspond à Fe^{2+}

Le film soluble[180] de Bleu de Prusse peut être réduit sous la forme non colorée dite sel d'Everitt (ES) dans une solution de KCl :

$$\underset{\text{PB}}{KFe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6} + e^- + K^+ \leftrightarrow \underset{\text{ES}}{K_2Fe^{2+}Fe^{2+}(CN)_6} \qquad \text{(IV-1)}$$

Itaya *et al.*[180] ont montré par spectroélectrochimie que seuls certains cations peuvent migrer à travers le film de PB en raison de sa structure zéolite et nanoporeuse (diamètre de pore de 3,2 Å). Cette structure est ainsi perméable aux cations ayant des rayons (r) inférieurs à 1,6 Å, tels que K^+ (r = 1,25 Å), Rb^+(r = 1,18 Å), Cs^+ (r = 1,19 Å), et NH_4^+ (r = 1,25 Å) alors que les cations avec des rayons plus importants tels que Li^+(r = 2,39 Å) et Mg^+(r = 3,47 Å) sont bloqués. Cependant, le cation Na^+ (r = 1,84 Å) peut aussi être inséré dans un film amorphe de PB formé à un courant cathodique plus important. Garcia-Jareno *et al* [181] ont montré également par *ac*-électrogravimétrie que le cation Na^+ est partiellement déshydraté avant d'être transporté à travers les canaux zéolites du Bleu de Prusse pendant un processus électrochimique.

L'utilisation de la microbalance à cristal de quartz (QCM) a été très efficace pour comprendre le transfert des ions qui accompagnent le processus redox d'un film de PB. Il a été montré que le processus d'insertion/expulsion du cation alcalin est plus compliqué que ce qui est présenté dans l'équation (IV-1). Feldman *et al*[182] ont prouvé que l'insertion du cation alcalin est accompagné par l'insertion du proton ou par l'expulsion du solvant, la masse molaire mesurée est la masse moyenne de proton et du cation alcalin. Un peu plus tard, par une technique d'effet mirage[183], le flux du cation a été également trouvé en compétition avec le flux du proton. En utilisant la technique d'impédance électrochimique, Garcia-Jareno et *al.*[184,185] ont démontré que les protons jouent un rôle important dans la cinétique du processus de transport d'électrons par *hopping* et que la contribution du solvant est nécessaire pour accompagner les contre-ions. Kim *et al*[186] sont arrivés à la même conclusion en 2001 par

électrogravimétrie cyclique. Les auteurs rapportent que le processus d'insertion/expulsion du cation alcalin est accompagné par le transfert du solvant libre (H_2O) dans un milieu K_2SO_4 0,5M - pH 6,3. Tandis que dans la même solution à pH 2,7, le transfert du cation K^+ est non seulement accompagné par le transfert du solvant mais aussi en compétition avec le transfert du proton solvaté. Les premières études de films de PB dans KCl à pH 2,7 par *ac*-électrogravimétrie,[162] ont été effectuées au LISE. Les résultats expérimentaux ont permit d'avoir des informations sur la cinétique d'insertion des deux cations K^+ et H_3O^+ à différents potentiels. Quand le film est polarisé en régime cathodique seule la participation du cation K^+ est mise en évidence par détermination d'une masse molaire de 39 $g.mol^{-1}$ alors que le proton solvaté participe majoritairement à la compensation de charge vers les potentiels plus anodiques où une masse molaire de 19 $g.mole^{-1}$ est obtenue. Aux potentiels intermédiaires, la masse molaire moyenne évolue entre 19 et 39 $g.mole^{-1}$. Il est à remarquer que dans ces travaux, les cinétiques de deux espèces ne sont pas séparées et que seul un transfert ionique global est pris en compte.

Ce paragraphe est consacré à une étude du film de Bleu de Prusse dans le milieu KCl - pH 5,4. Nous nous intéresserons au transfert électronique à l'interface électrode/film ainsi qu'au transfert ionique à l'interface film/électrolyte. En considérant que le film de Bleu de Prusse a une nature nano-poreuse, le modèle théorique proposé au chapitre II est appliqué pour interpréter les résultats expérimentaux. Cela devrait permettre d'extraire des informations sur la cinétique du transfert électronique, du transfert ionique et aussi sur la nature poreuse du film. Concernant le transfert ionique, nous essaierons, grâce à ce nouveau modèle et à un traitement de données amélioré, de séparer la contribution de K^+ et H_3O^+.

1.2 Influence du potentiel sur la réponse électrochimique de PB

Dans notre étude, les films de Bleu de Prusse sont électrogénérés à un courant cathodique constant de 40 $\mu A\ cm^{-2}$. Tous les films étudiés ont une épaisseur d'environ 100 nm. 15 cycles consécutifs de voltammétrie dans KCl 0,5M - pH 2,5 permettent de convertir le film de l'état insoluble à l'état soluble. Nous avons choisi le pH 2,5 afin d'avoir une meilleure stabilité du film avant de l'étudier à pH 5,4. Dans un premier temps, le comportement du film sera étudié dans le milieu KCl 0,5M - pH 2,5 en ajoutant HCl, d'abord par électrogravimétrie cyclique et puis par *ac*-électrogravimétrie.

1.2.1 Etude dans KCl 0,5M - pH 2,5

- *Electrogravimétrie cyclique*

Le comportement du film de PB est étudié dans le domaine de potentiel où se déroule la conversion PB↔ES (éq IV-1). La figure IV-2a présente des courbes d'électrogravimétrie cyclique relevées au 15ème cycle pour un film de PB immergé dans KCl 0,5M - pH 2,5. Plus

exactement, la figure IV-2a donne la variation de masse du film accompagnée de la variation du courant dans une jaune de potentiel de -0,2V à 0,6V vs ECS. Le transfert de charge (électronique) à l'interface film/électrode apparaît corrélé au transfert des ions à l'interface film/électrolyte. La masse augmente lors de la réduction et diminue réversiblement lors de l'oxydation. Cela signifie que l'électroneutralité du film est maintenue majoritairement par la participation des cations. La différence de masse entre la forme oxydée (Bleu de Prusse) et la forme réduite (sel d'Everitt) est environ de 1,68 $\mu g.cm^{-2}$. En considérant que le potassium est le seul cation impliqué dans la compensation de charge, il est possible de calculer la variation de masse théorique à partir de la variation du courant, et donc de la variation de la charge, entre les deux états réduit et oxydé. Une valeur de 2,04 $\mu g.cm^{-2}$ est ainsi obtenue. L'écart trouvé entre ces deux valeurs de masse montre qu'il y a d'autres espèces impliquées, dans le processus électrochimique : soit un cation plus léger qui entre ou qui sort du film dans le même sens que le potassium, soit un anion ou du solvant qui participe au processus dans le sens opposé à celui de potassium. De plus, la masse molaire calculée ($m = F\,\Delta m/\Delta q$) à partir de la courbe Δm-Δq (Figure 2b) est de 28,5 $g.mole^{-1}$ aux potentiels anodiques de 0,2 à 0,4V et de 43 $g.mole^{-1}$ aux potentiels cathodiques de 0 à 0,2V. Cela confirme que le processus redox du film est dû à la participation de plusieurs espèces. L'ion K^+, ayant une masse molaire de 39 $g.mole^{-1}$, participe majoritairement à la compensation de charge vers les potentiels cathodiques tandis que plusieurs cations tels que K^+, H_3O^+ et H^+, des anions éventuellement peuvent être impliqués dans le processus réactionnel vers les potentiels anodiques.

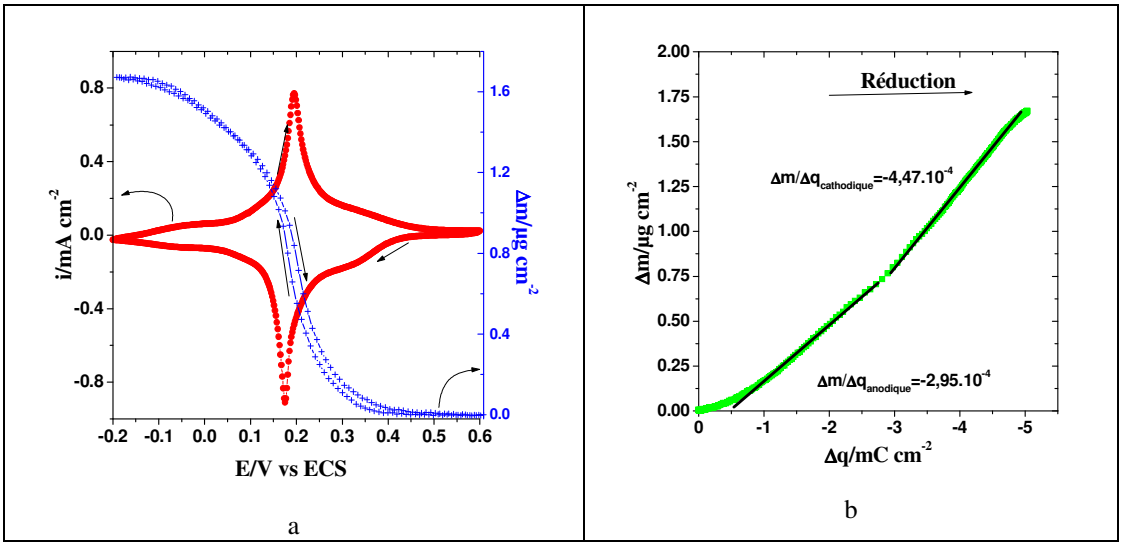


Figure IV-2 : Courbes d'électrogravimétrie cyclique (a) et courbe Δm-Δq (b) pour un film PB dans KCl 0,5M - pH 2,5 relevé au 15ème cycle. Balayage de potentiel entre -0,2V et 0,6V vs ECS pour une vitesse de balayage de 20 $mV.s^{-1}$ (a).

La masse molaire des espèces impliquées dans le processus de compensation de charge peut aussi être estimée en fonction du potentiel à partir des valeurs de courant et de masse instantanés via la fonction Fdm/dq suivante[147] :

$$F\frac{dm}{dq} = F\frac{dm/dt}{dq/dt} = F\frac{dm/dt}{I} \qquad \text{(IV-2)}$$

La figure IV-3 présente la variation de la fonction *Fdm/dq* en fonction du potentiel pendant la réduction du film entre 0,0V à 0, 4V vs ECS. Cette fonction n'est pas tracée aux deux potentiels extrêmes car les courants de la courbe d'électrogravimétrie cyclique sont alors proches de zéro et la fonction *Fdm/dq*, calculée grâce à l'équation (IV-2), n'y est plus définie. La valeur de *Fdm/dq* augmente de -10 à -45 g.mole^{-1} dans le sens cathodique, ce qui est en accord avec la courbe Δm-Δq (Figure IV-2b). Cela indique que les trois cations existant dans l'électrolyte K^+, H_3O^+ et H^+ peuvent être impliqués dans la compensation de charge vers les potentiels cathodiques (0,25V-0,4V vs ECS) où *Fdm/dq* varie de -10 à -30 g.mole^{-1}. L'anion Cl^- peut aussi participer dans le sens opposé à celui de K^+, ce qui peut conduire à une diminution de la masse molaire moyenne. L'insertion d'anions a été démontrée par voltammétrie cyclique pour des films PB étudiés dans des solutions contenant l'anion sulfate[187]. Aux potentiels autour du pic redox, les valeurs de *Fdm/dq* sont proches de -39 g.mole^{-1}. Cela signifie que la conversion PB↔ES est principalement liée à la participation du potassium dans cette zone. La valeur de *Fdm/dq* varie de -39 à -45 g.mole^{-1} entre 0 et 0,125V vs ECS. Le signe négatif correspond à l'exclusion de cations pendant l'oxydation. La masse molaire supérieure à 39 g.mole^{-1} qui est trouvée peut être expliquée par la participation du solvant accompagnant le K^+ vers les potentiels cathodiques. Cependant, il est impossible de distinguer précisément le rôle de chaque espèce dans la compensation de charge par cette technique d'électrogravimétrie cyclique.

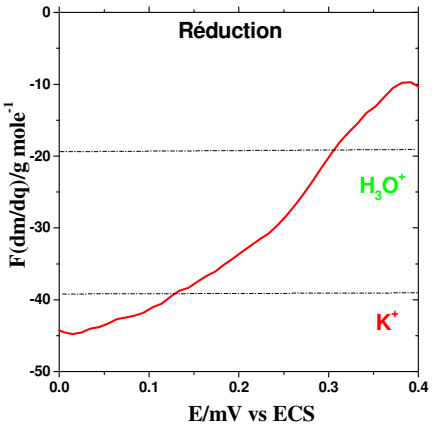


Figure IV-3 : Fonction *Fdm/dq*–E pour un film de PB dans KCl 0,5M - pH 2,5 mesurée au 15ème cycle avec un balayage de potentiel entre -0,2V et 0,6V vs ECS et à une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1}.

En considérant que seulement les deux cations K^+ et H_3O^+ sont impliqués dans la réaction électrochimique et en prenant les équations (I-49,50), nous pouvons calculer le

nombre de moles pour chaque cation expulsé à partir de la variation de masse (1,48 10^{-6} g.cm^{-2}) et de charge (4,72 10^{-3} C.cm^{-2}) de la courbe Δm-Δq (figure IV-2b) entre 0 et 0,35V :

$$\Delta m = 39\xi_{c1} + 19\xi_{c2} \qquad \text{(IV- 3)}$$

$$\Delta q = -F(\xi_{c1} + \xi_{c2}) \qquad \text{(IV- 4)}$$

En résolvant ce système d'équations, le nombre de moles de K^+ échangés est de 2,9 mmole.cm^{-2} et de 1,82 mmole.cm^{-2} pour le H_3O^+. Ce dernier contribue pour 39% au flux total d'espèces échangées entre 0 et 0,35V vs ECS.

- *Ac-électrogravimétrie*

Les mesures d'*ac*-électrogravimétrie sur un film de PB ont été réalisées dans KCl 0,5M - pH 2,5 à différents potentiels. A chaque potentiel imposé, les réponses en masse, $\Delta m(\omega)$, et en courant, $\Delta I(\omega)$, du film à une perturbation sinusoïdale de potentiel de faible amplitude $\Delta E(\omega)$ (50mV) ont été mesurées à différentes fréquences de modulation entre 63kHz et 10mHz.

La figure IV-4 montre les trois fonctions de transfert principales, deux expérimentales $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ et $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ et une calculée $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, du film de PB à 0,175V vs ECS. Basé sur le modèle du film poreux présenté dans le chapitre II, les trois fonctions de transfert sont ajustées sous WINCLNSF de façon séparée. L'impédance électrochimique $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ (figure IV-4a) a l'allure classique du comportement d'une électrode bloquante avec une partie capacitive quasi-verticale aux basses fréquences. En considérant un transfert ionique global, nous obtenons une valeur de la résistance de transfert électronique, R_e de 0,89 Ω moins importante que celle du transfert ionique global, R_t de 22 Ω. Cela signifie que le transfert ionique à l'interface film/électrolyte limite la cinétique lors de la réduction ou de l'oxydation du film. Enfin, une valeur de 1,5 Ω cm est obtenue pour la résistivité des pores du film. Nous montrons aussi que le transfert électronique intervient aux hautes fréquences entre 63kHz et 1kHz et que le transfert ionique s'effectue aux basses fréquences à la surface du pore avec une distribution de potentiel.

La deuxième fonction de transfert $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, qui est calculée en utilisant les données expérimentales de l'impédance électrochimique, est présentée dans la figure 4b. Les deux boucles qui sont obtenues à ce potentiel signifient qu'il y a deux espèces chargées impliquées dans le processus électrochimique du film. Ce sont peut-être deux cations ou deux anions ou un cation et un anion qui sont impliqués, car cette fonction ne permet pas une identification des ions. Un ajustement basé sur l'équation (III-18) permet de calculer la résistance de

transfert ionique et la capacité d'insertion pour chaque ion (figure IV-4d). Nous observons que la première boucle entre 100Hz et 1Hz représente une résistance plus petite (R_{c1} = 4,48 Ω) et une capacité plus grande (C_{c1} = 11 mF) que pour la deuxième boucle entre 1Hz et 0,01Hz avec R_{c2} de 64,1Ω et C_{c2} de 7,14 mF (figure IV-4d).

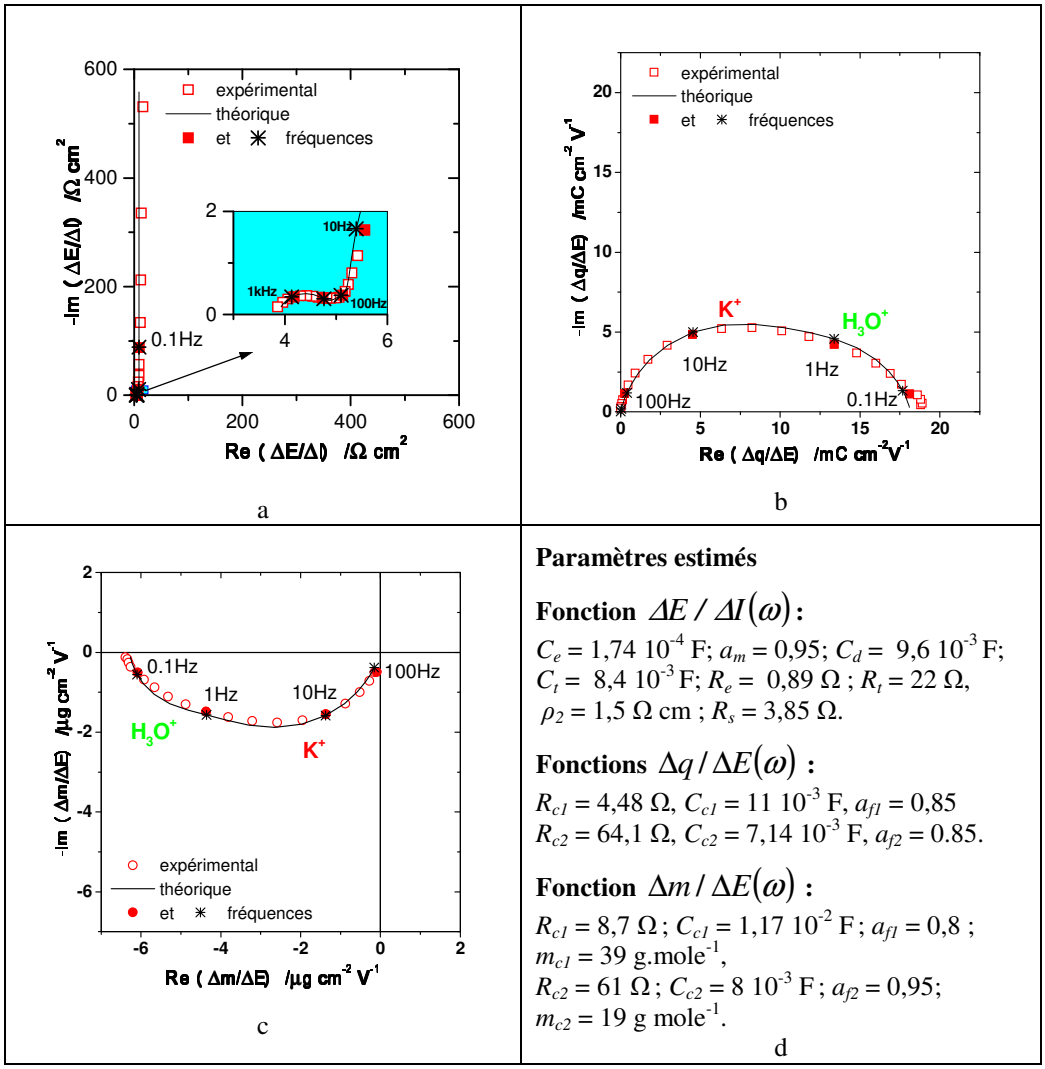


Figure IV-4 : Fonctions de transfert expérimentales et théoriques (a, b, c) avec les paramètres estimés (d) à 0,175V vs ECS pour le film PB dans KCl 0,5M - pH 2,5.

La fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$, présente également deux boucles (figure IV-4c). Elles se situent dans le troisième quadrant correspondant à l'expulsion de deux cations pendant l'oxydation du film. Après ajustement basé sur l'équation (III-19), les deux cations détectés sont : le potassium (m_{c1} = 39 g.mole^{-1}) relié à une résistance de transfert de faible valeur (R_{c1} = 8,7 Ω) et l'hydronium (m_{c2} = 19 g mole^{-1}) relié à une résistance plus importante (R_{c2} = 61 Ω). Cela signifie que la cinétique du transfert de K^+ est plus rapide que celle du transfert de H_3O^+. Les valeurs de R_c et de C_c de chaque espèce, calculées à partir de la fonction $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ et de la fonction $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ sont légèrement différentes

mais du même ordre de grandeur (figure IV-4d). La différence peut être due aux exposants type CPE utilisés qui ne sont pas les mêmes pour les deux fonctions de transfert $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ et $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$. En effet, la distribution de courant prise en compte pour $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ possède un minimum au centre de l'électrode tandis que la distribution de sensibilité gravimétrique, qui intervient pour $\Delta m / \Delta E(\omega)$, y possède un maximum. En prenant les relations, $G_c = 1 / FR_c$ et $K_{ci} = d_f / R_c C_c$, d'après les équations (III-16,17), nous pouvons calculer les constantes qui caractérisent le transfert ionique à l'interface film/électrolyte. La constante K_{c1} pour K^+, qui vaut 9,8 10^{-5} cm.s^{-1}, est plus importante que celle relative à H_3O^+ (K_{c2} = 2,05 10^{-5} cm.s^{-1}). Cela confirme que la boucle obtenue aux hautes fréquences correspond au transfert de K^+ et la deuxième boucle correspond au transfert plus lent de H_3O^+. Les deux cations participent à la compensation de charge dans le même sens. Ils sont expulsés du film vers l'électrolyte lors de l'oxydation du film et s'insèrent dans le film à partir de l'électrolyte lors de la réduction du film avec des cinétiques bien déterminées pour chaque ion. C'est la première fois que la contribution de ces deux espèces est mise en évidence de façon séparée et que leur cinétique est déterminée clairement.

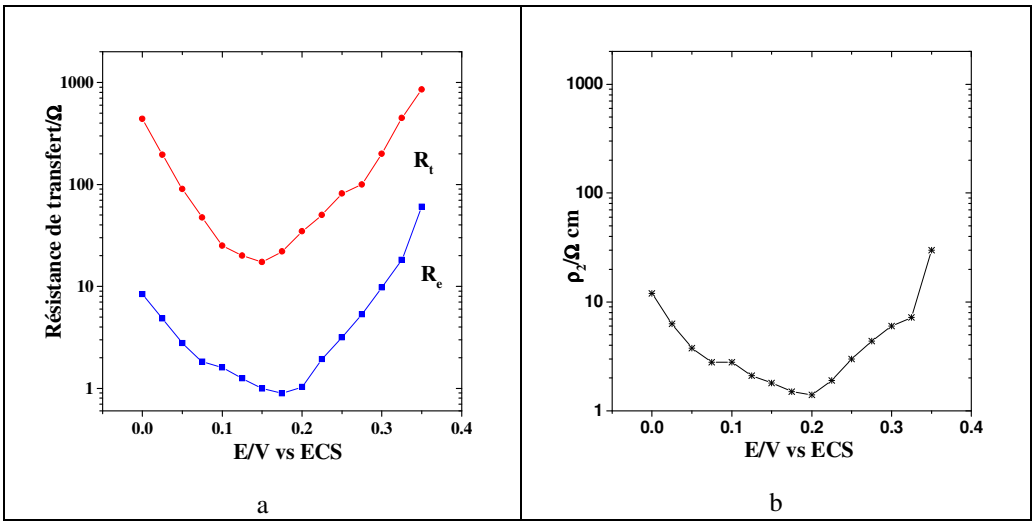


Figure IV-5 : Variation de différents paramètres estimés à partir de la fonction de $\Delta E / \Delta I(\omega)$ en fonction du potentiel pour un film PB dans KCl 0,5M - pH 2,5.

De façon similaire, des ajustements ont été effectués pour tous les potentiels entre 0 et 0,35V vs ECS. La figure IV-5a montre la variation de la résistance de transfert électronique, R_e, et de la résistance de transfert ionique, R_t, obtenues à partir de l'impédance électrochimique selon le potentiel. Elles sont minimales aux potentiels où se déroule la conversion PB↔ES. De plus, la résistance ionique est toujours plus importante que l'électronique quelque soit le potentiel imposé au système électrode/film/électrolyte. Ceci veut dire que la cinétique du transfert de charge global est contrôlée par le transfert ionique

lors de la réduction ou de l'oxydation du film. Cependant, la résistance ionique, R_t, obtenue à partir de l'impédance est une résistance globale pour toutes les espèces chargées impliquées dans le processus électrochimique. De plus, la résistivité du pore, ρ_2, varie en fonction de potentiel (figure IV-5b). Le minimum obtenu au voisinage du potentiel de la conversion PB↔ES pourrait résulter de deux effets. D'une part, l'appauvrissement des cations dans le pore pour les potentiels cathodiques qui conduirait à une augmentation de la résistivité et d'autre part, le changement de la structure zéolite quand le film est oxydé qui induit une augmentation de la résistivité du pore lié à une diminution de son diamètre.[188,189]

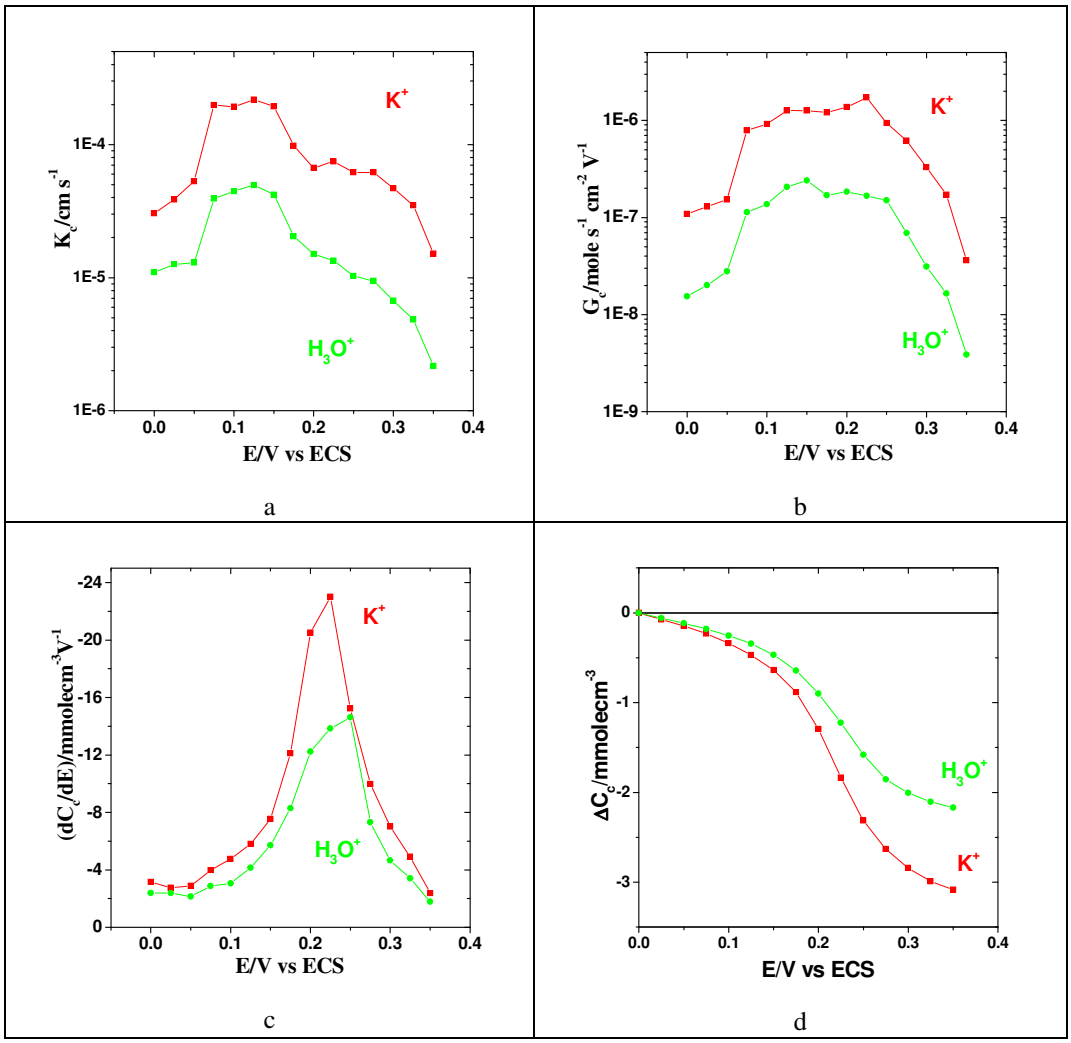


Figure IV-6 : Variations de K_c (a), G_c (b), $dC_c(E)/dE$ (c) et de la concentration relative des espèces ΔC_c (d) en fonction de potentiel. Calculs effectués à partir de la fonction $\Delta m / \Delta E(\omega)$ pour un film PB dans KCl 0,5M - pH 2,5.

Les constantes K_c et G_c , calculées à partir de la fonction $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$, sont présentées respectivement dans la figure IV-6a et b en fonction de potentiel. Les deux constantes sont plus grandes pour K^+ quelque soit le potentiel imposé. De plus, il est possible d'obtenir la

valeur de dC_c / dE, qui représente la dérivée de la concentration par rapport au potentiel imposé, de chaque espèce. En considérant la limite de basse fréquence de $\frac{\Delta C_i}{\Delta E}(\omega)$, il vient :

$$\frac{\Delta C_i}{\Delta E}(\omega) = \frac{-G_i}{j\omega d_f + K_i} \rightarrow \frac{\Delta C_i}{\Delta E}(0) = -\frac{G_i}{K_i} \qquad \text{(IV- 5)}$$

L'évolution de cette grandeur pour les deux cations K^+ et H_3O^+, en fonction du potentiel, est présentée figure IV-5e. La valeur dC_c / dE atteint un maximum aux potentiels où se déroulent la conversion PB↔ES. Cela correspond à l'évolution du courant de la courbe d'électrogravimétrie cyclique (figure IV-2a).

Nous pouvons également calculer la variation de la concentration relative de chaque cation dans le film selon le potentiel en intégrant la grandeur dC_c / dE. La figure IV-6d montre que la concentration relative des espèces diminue quand le potentiel devient plus anodique. Le signe négatif veut dire que le cation est expulsé lors de l'oxydation du film. La variation de concentration entre les deux états réduit et oxydé de K^+ (ΔC_{c1} = 3,1 mmole.cm^{-3}) est plus grande que celle de H_3O^+ (ΔC_{c2} = 2,2 mmole.cm^{-3}). Ainsi H_3O^+ contribue pour 41,5% au flux total des espèces échangées entre 0 et 0,35V vs ECS. Cette valeur est en bon accord avec les 39% trouvés par électrogravimétrie cyclique. Cela signifie que l'ion K^+ joue un rôle plus important que l'ion H_3O^+ dans la compensation de charge.

1.2.2 Etude dans KCl 0,05M - pH 5,4

- *Etude par électrogravimétrie cyclique*

Une fois que le film est converti sous la forme soluble à la suite de 15 cycles consécutifs dans KCl 0,5 M-pH 2,5, l'étude du film de PB a été effectuée dans un milieu KCl 0,05M - pH 5,4.

La figure IV-7a montre que l'allure des courbes courant-potentiel et masse-potentiel est similaire à celle du film de PB dans KCl 0,5M - pH 2,5 (figure IV-2a). Pourtant, le pic redox se situe à un potentiel plus cathodique autour de 0,1V vs ECS. La variation de masse entre les deux états réduit et oxydé est moins importante (1,5 µg cm^{-2}) qu'à pH 2,5. Comme à pH 2,5, la conversion réversible PB↔ES est due majoritairement au transfert de cations.

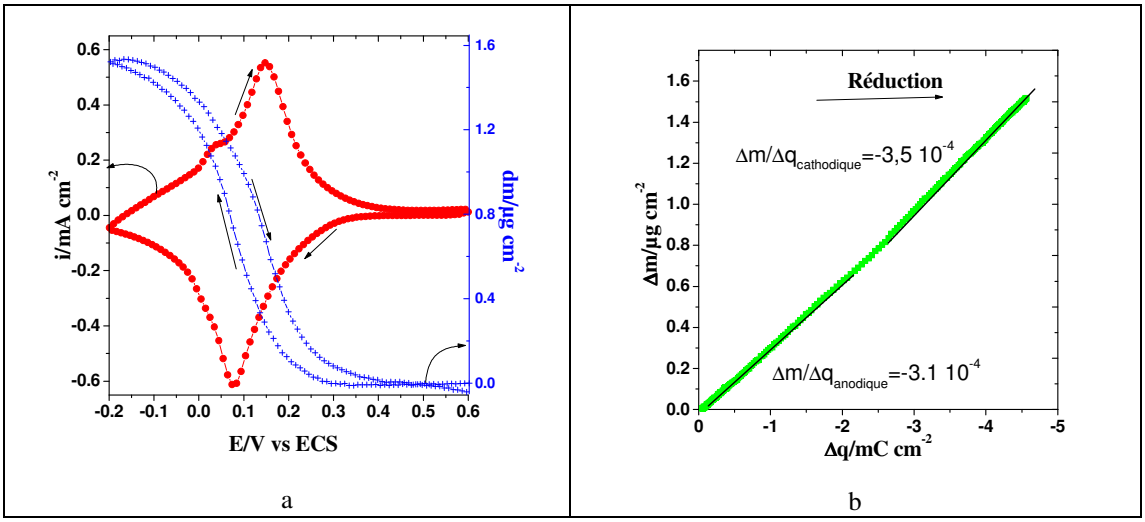


Figure IV- 7 : Courbe d'électrogravimétrie cyclique (a) et courbe Δm-Δq (b) pour un balayage cathodique. Film de PB dans KCl 0,05M - pH = 5,4 caractérisé au 10ème cycle avec un balayage de potentiel entre -0,2V et 0,6V vs ECS et une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1}.

De plus, la masse molaire calculée (m = F Δm/Δq) à partir de la courbe Δm-Δq (Figure IV-7b) est de 30 g mole^{-1} pour les potentiels anodiques et de 34 g mole^{-1} pour les potentiels cathodiques. Cela correspond à une masse moyenne des deux cations K^+ et H_3O^+ qui existent dans l'électrolyte, l'ion K^+ jouant un rôle plus important vers les potentiels cathodiques. A partir des résultats obtenus dans KCl 0,5M - pH 2,5, il est possible que les deux cations, K^+et H_3O^+, participent à la compensation de charge lors de la réduction et de l'oxydation du film. Le nombre de moles pour chaque cation peut être calculé en se basant sur les équations IV-4,5 pour les potentiels entre -0,05V et 0,35V :

$$\Delta m = 39\xi_{c1} + 19\xi_{c2} = 1{,}35\times10^{-6}\ g\ cm^{-2}$$

$$\Delta q = -F(\xi_{c1} + \xi_{c2}) = 4{,}032\times10^{-3}\ C\ cm^{-2}$$

En résolvant ce système d'équations, la quantité de moles de cations échangés est de 2,76.10^{-5} mmole.cm^{-2} pour le cation K^+ et 1,44.10^{-5} mmole.cm^{-2} pour le cation H_3O^+. Il y a donc 34% de la quantité de mole du cation H_3O^+ qui contribue à la quantité totale de 4,2×10^{-5} mmole.cm^{-2} d'espèces échangées entre -0,05V et 0,35V alors qu'à pH 2,5 la valeur était de 39%. La contribution du cation H_3O^+ à la compensation de charge est donc moins importante que celle obtenue à pH 2,5. Plus le pH augmente, moins la participation de H_3O^+ est importante dans le processus électrochimique.

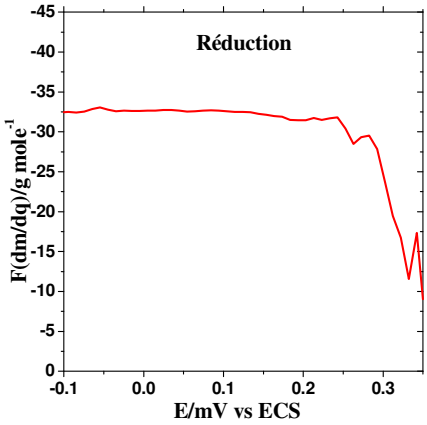


Figure IV-8 : Fonction *Fdm/dq* –E pour un film PB dans KCl 0,05M - pH = 5,4 au 10ème cycle. Balayage de potentiel entre -0,2V et 0,6V vs ECS pour une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1}.

La figure IV-8 présente la variation de la fonction *Fdm/dq* en fonction du potentiel durant la réduction du film entre -0,1V et 0, 35V vs ECS. La masse molaire obtenue entre 0,25 et 0,35V est difficile à interpréter car le courant dans cette zone de potentiel est proche de zéro. La valeur de *Fdm/dq* est autour de -32 g mole^{-1} pour les potentiels entre -0,1V à 0, 25V vs ECS et dépend peu du potentiel. Ce comportement est complètement différent de celui observé à pH 2,5 où la masse molaire variait avec le potentiel. De plus, le rôle de H_3O^+ est moins important vers les potentiels anodiques car la masse molaire est proche de celle de K^+ à pH 5,4 tandis qu'elle est proche de celle de H_3O^+ à pH 2,5. Ainsi, le rôle de chaque cation n'est pas franchement déterminé en utilisant cette fonction.

- *Etude par ac-électrogravimétrie*

La figure IV-9 montre les trois fonctions de transfert expérimentales et calculées après ajustement sous WINCLFS du film de PB à 0,05V vs ECS et dans une solution de KCl 0,05M - pH 5,4.

L'allure des trois fonctions de transfert est quasiment identique à celles présentées dans la figure IV-4 à pH 2,5. En se basant sur le modèle présenté dans le chapitre II, les mêmes ajustements ont été effectués pour les trois fonctions de transfert de façon séparée à chaque potentiel. Nous pouvons constater une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et les courbes théoriques obtenues. L'impédance électrochimique présente toujours le comportement d'une électrode bloquante. La fonction de transfert charge/potentiel et la fonction de transfert électrogravimétrique présentent deux boucles correspondant aux deux cations K^+ et H_3O^+.

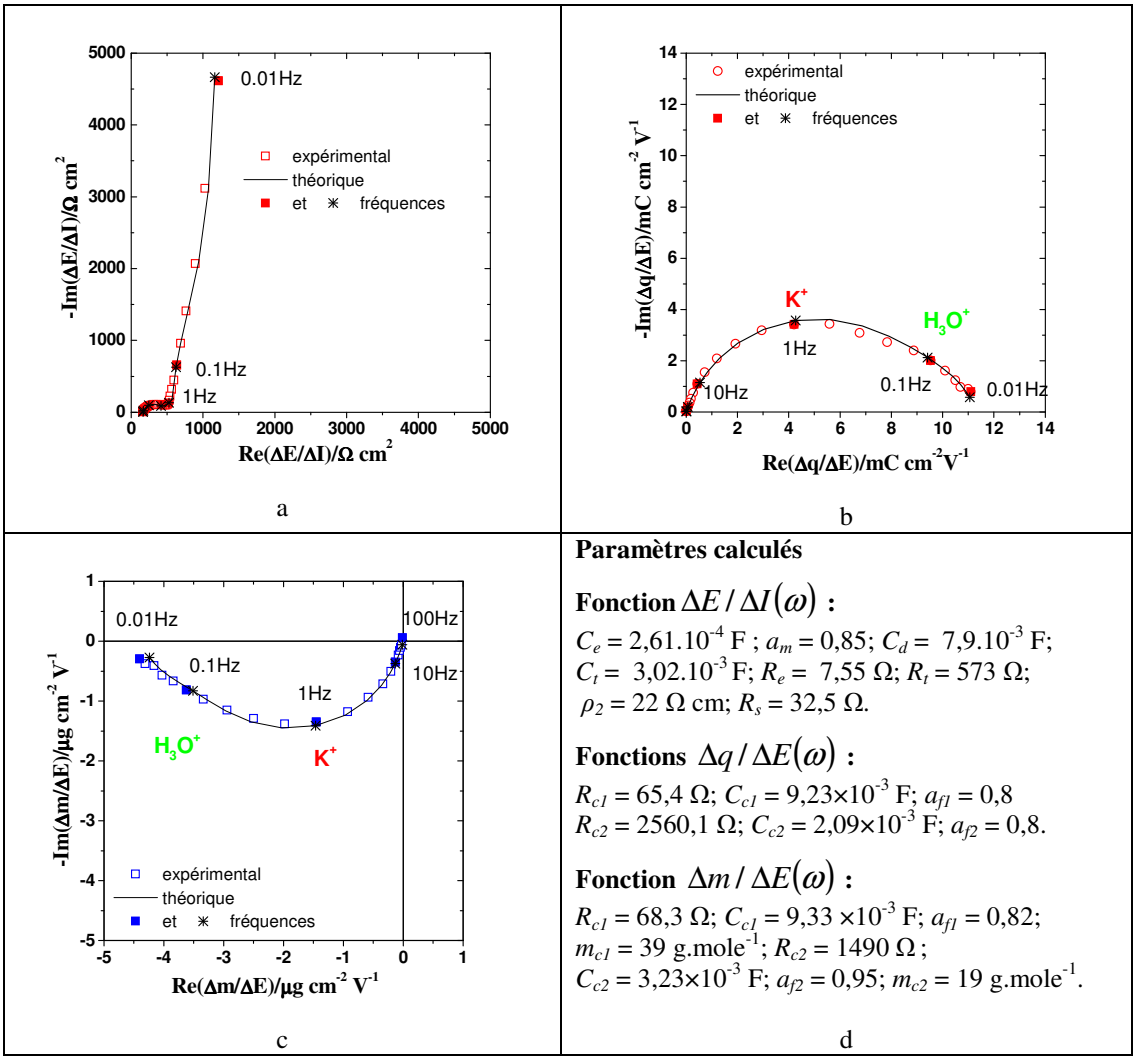


Figure IV-9 : Fonctions de transfert expérimentales et calculées (a, b, c) avec les paramètres estimés (d) à 0,05V vs ECS pour un film PB dans KCl 0,05M - pH 5,4.

L'analyse de l'impédance électrochimique nous donne les informations sur le transfert de charge du film de PB pendant le processus électrochimique. Comme à pH 2,5, l'étape limitant le transfert de charge global est celle du transfert ionique à l'interface film/électrolyte car la résistance de transfert ionique, R_t, est toujours plus importante que celle correspondant au transfert électronique, R_e, quelque soit le potentiel appliqué au film de PB (figure IV-10a). Cependant, il est à noter que le processus est plus lent car les résistances R_t et R_e déterminées à pH 5,4 sont beaucoup plus élevées que celles déterminées à pH 2,5 (figure IV-5a). Cela peut s'expliquer par une diminution de la concentration de KCl à pH 5,4. La résistivité dans le pore (figure IV-10b) varie également avec le potentiel mais elle est plus élevée à pH 5,4. Ceci est lié au fait que la résistivité de la solution est plus importante à pH 5,4 (R_s = 32,5Ω) qu'à pH 2,5 (R_s = 3,85Ω).

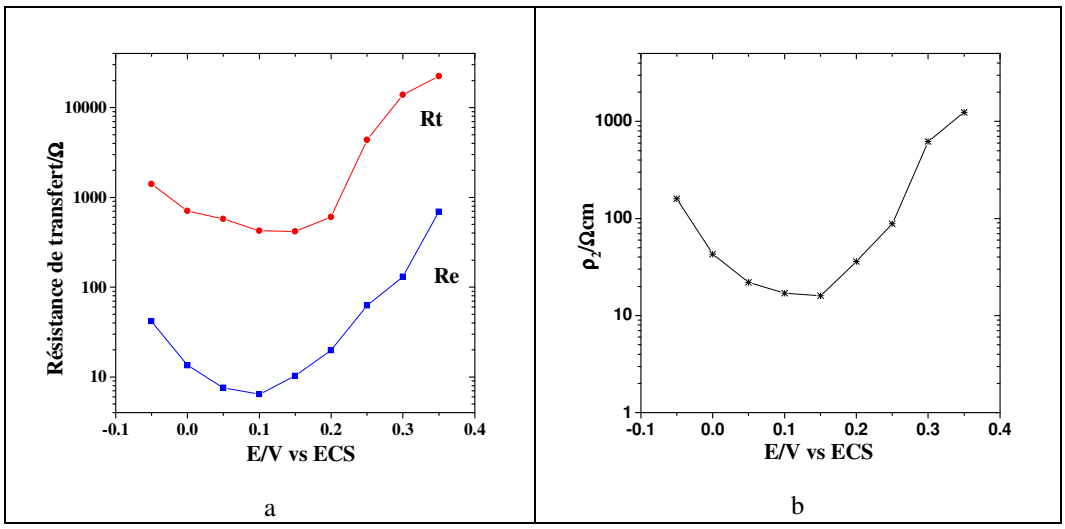


Figure IV-10: Variation de différents paramètres calculés à partir de la fonction de $\Delta E / \Delta I(\omega)$ pour le film PB dans KCl 0,05M - pH 5,4.

L'ajustement des résultats expérimentaux de la fonction $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ permet de calculer les valeurs des constantes K_c et G_c qui sont présentées en fonction du potentiel sur la figure IV-11a,b. Comme à pH 2,5, l'insertion de K^+ est plus rapide que l'insertion de H_3O^+ car les K_c et G_c sont plus grands pour les K^+. Toutefois, les constantes K_c et G_c de K^+ et de H^+ sont moins importantes à pH 5,4. Notons que la constante $K_c = k_c^{'} + k_c C_{c_{sol}}$ doit augmenter avec la concentration d'électrolyte, $C_{csol,}$ d'après l'équation (II-28). De plus, les ajustements avec l'impédance électrochimique montre que la résistance de transfert ionique globale, R_t, des deux cations K^+ et H^+ est plus grande à pH 5,4, ce qui induit une constante G_t moyenne plus petite qu'à pH 2,5 selon la relation $G_t = 1/96500R_t$. Par conséquent, les constantes K_c et G_c associées à l'ion K^+ et à l'ion H^+ sont plus petites et sont corrélées aux concentrations de K^+ et de H^+.

L'évolution des dérivées de la loi d'insertion pour les ions K^+ et H_3O^+ est présentée sur la figure IV-11c en fonction du potentiel. La valeur dC_c / dE atteint un maximum aux potentiels où se déroule la conversion PB↔ES. Cela est en bon accord avec l'évolution du courant de la courbe d'électrogravimétrie cyclique (figure IV-7a). Observons maintenant le rapport entre les deux valeurs dC_c / dE de K^+et de H_3O^+ : il est plus important aux potentiels cathodiques entre 0,0V et 0,2V. Ceci veut dire que le rôle de l'ion K^+ est prédominant aux potentiels cathodiques alors que le rôle de H_3O^+ est prédominant aux potentiels anodiques. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats d'électrogravimétrie cyclique. Notons que c'est la première fois que nous arrivons à séparer la cinétique des deux cations K^+ et H_3O^+ quelque soit le potentiel imposé au film de PB. Toutefois, la même conclusion est donnée par rapport à l'interprétation où une seule vitesse d'insertion K_c globale était déterminée pour une

masse moyenne de K^+ et de H_3O^+ [162] : le rôle de K^+ est prédominant vers les potentiels cathodiques alors que le rôle de H_3O^+ est prédominant vers les potentiels anodiques.

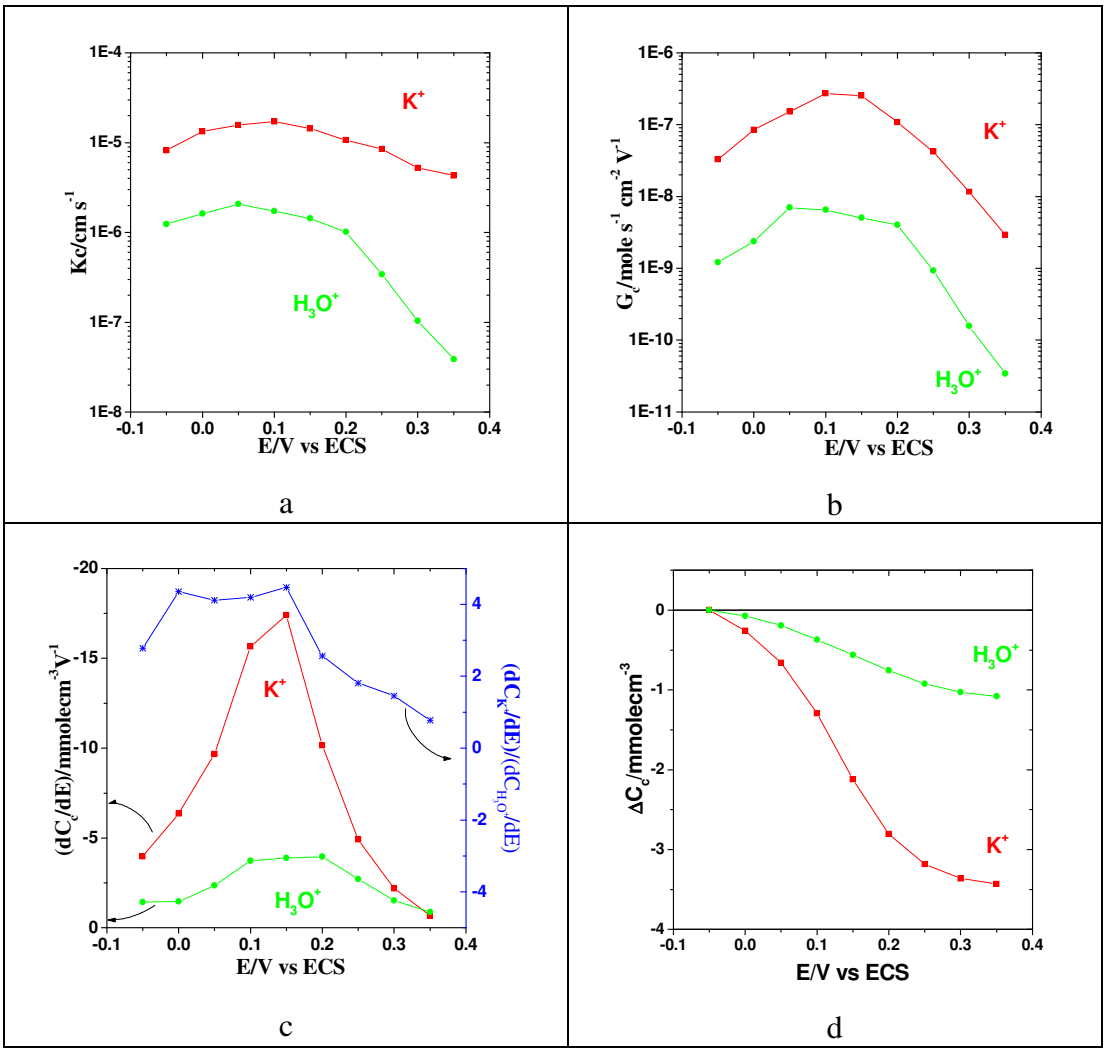


Figure IV- 11: Variation de Kc (a) et de Gc (b), de dC(E)/dE (c) et de la concentration relative des espèces ΔC_c (d) en fonction de potentiel. Calculs à partir de la fonction $\Delta m / \Delta E(\omega)$ pour le film PB dans KCl 0,05M - pH 5,4.

La variation de concentration dans le film entre les deux états réduit et oxydé de K^+ (ΔC_{c1} = 3,4 mmole cm^{-3}) est plus grande que pour celle de H_3O^+ (ΔC_{c2} = 1,1 mmole cm^{-3}). 24,4% de H_3O^+ contribue au flux total d'espèces échangées entre -0,05 et 0,35V vs ECS. Cela signifie que l'ion K^+ joue un rôle plus important que l'ion H_3O^+ dans la compensation de charge. Comme il y a moins de protons à pH 5,4 qu'à pH 2,5, il est normal que la quantité de H_3O^+ impliqué soit plus faible à pH 5,4 (24,4%).

1.3 Influence de la concentration de KCl à pH 5,4

L'influence de la concentration de la solution de KCl à pH 5,4 sur la réponse électrogravimétrique d'un film de PB a été étudiée. Le film de PB soluble a été pré-conditionné dans KCl 0,1M pendant une heure. Les mesures électrochimiques ont été effectuées sur le même film en augmentant la concentration de KCl de 0,01M à 0,5M. A

chaque concentration, la mesure d'électrogravimétrie cyclique a été effectuée pendant trois cycles afin d'obtenir un film bien équilibré avant les mesures d'*ac*-électrogravimétrie à un potentiel de 0,25V vs ECS.

1.3.1 Etude par électrogravimétrie cyclique

Les courbes courant-potentiel à différentes concentrations de KCl sont présentées sur la figure IV-12a. Le pic redox anodique lié à la conversion PB↔ES se déplace vers les potentiels plus anodiques quand la concentration de KCl augmente. Le changement du potentiel du pic cathodique est plus important que celui du pic anodique quand la concentration de KCl change de 0,01M à 0,5M. Cette dissymétrie entre la réponse dans le sens cathodique et anodique peut s'expliquer en considérant que le transfert cationique s'effectue d'une part, à partir du film où la concentration des cations est indépendante de celle de la solution pour le balayage anodique et d'autre part, à partir de la solution, à concentration de cations variables, vers le film pour le balayage cathodique. Pour cette raison, la réponse en courant est plus influencée par la concentration des cations en solution dans le sens de la réduction.

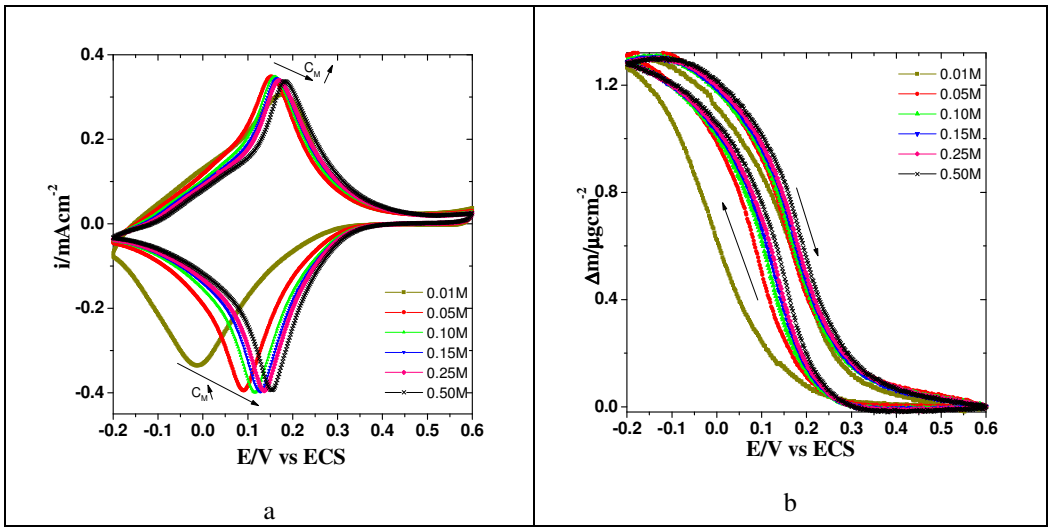


Figure IV-12 : Courbes d'électrogravimétrie cyclique : *i-E* (a) et *Δm-E* (b), pour un film de PB cyclé entre -0,2 et 0,6V vs ECS à une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1}, pour différentes concentrations de KCl.

De plus, les processus électrochimiques sont plus réversibles à forte concentration car les deux potentiels du pic anodique (E_a) et cathodiques (E_c) sont plus proches (tableau IV-1). Cela montre aussi que le transfert ionique est le processus majeur lors de la réponse des films de PB en milieu KCl par rapport au transfert électronique.

Les deux potentiels du pic anodique et cathodique permettent de calculer le potentiel formel (E_{p-p}) à chaque concentration (tableau IV-1) selon l'équation :

$$E_{p-p} = \frac{E_a + E_c}{2} \qquad \text{(IV- 6)}$$

L'ajustement linéaire du potentiel formel, E_{p-p}, en fonction du logarithme de la concentration de KCl donne une valeur de 43 mV/décade de concentration en KCl. Cette valeur est assez éloignée de la valeur théorique de 59 mV/décade prévue par l'équation de Nernst. Si nous supposons que le processus redox est dû à la participation du potassium, la valeur de 43 mV/décade correspond à la réaction PB↔ES avec un cation K^+ pour un ion Fe^{3+} réduit.

C_M (mole/l)	log(C_M)	E_a (V)	E_c (V)	E_{p-p} (V)	Q_c (mC cm^{-2})	Q_a (mC cm^{-2})	$\Delta m/\Delta E_c$ (µg cm^{-2} V^{-1})	$\Delta m/\Delta E_a$ (µg cm^{-2} V^{-1})
0,01	-2	0,177	0,011	0,094	4,177	4,092	-0,584	-3,061
0,05	-1,3	0,154	0,090	0,122	4,060	3,950	-0,98	-2,566
0,1	-1	0,16	0,116	0,138	3,963	3,861	-1,266	-2,804
0,15	-0,83	0,166	0,128	0,147	3,909	3,782	-1,39	-2,985
0,25	-0,6	0,168	0,134	0,151	3,856	3,690	-1,535	-3,099
0,5	-0,3	0,182	0,154	0,168	3,797	3,641	-1,877	-3,604

Tableau IV-1: Paramètres évalués à partir des courbes d'électrogravimétrie cyclique en fonction de la concentration de KCl.

A partir de la courbe *i-E*, les charges anodiques (Q_a) et cathodiques (Q_c) sont également déterminées (tableau IV-1). Malgré des pics anodique et cathodique ne se situant pas au même potentiel, les charges anodique et cathodique sont quasiment égales à chaque concentration. Cela signifie que le processus redox relié à la réaction PB↔ES est réversible quelque soit la concentration étudiée.

Les différences de masse entre les deux potentiels -0,2V et 0,6V vs ECS (figure IV-12b) sont quasiment égales (1,3 µg.cm^{-2}) quelque soit la concentration de KCl et le sens de balayage en potentiel. Cette différence de masse est proportionnelle à la charge en supposant que le processus réactionnel n'est dû qu'à la participation de cations (K^+ et H_3O^+). Cela confirme l'hypothèse d'un processus réactionnel réversible du film pour la gamme de balayage entre -0,2V et 0,6V.

Toutefois, les pentes des courbes *Δm-E* changent avec la concentration. A partir de la courbe Δm-E à chaque concentration, nous pouvons estimer la pente *Δm/ΔE* cyclique et comparer avec la valeur basse fréquence de $\Delta m / \Delta E(\omega)$ donnée par l'*ac*-électrogravimétrie. En effet, dans la zone entre 0,2 et 0,3V vs ECS, nous pouvons assimiler la variation de masse à une droite, dans les deux sens, anodique, $\Delta m/\Delta E_a$, et cathodique, $\Delta m/\Delta E_c$ (tableau IV-1). Nous observons un écart entre les valeurs cathodique et anodique à chaque concentration. Cette dissymétrie correspond au fait que la réponse du courant est plus influencée par la concentration en KCl dans le sens de la réduction que dans le sens de l'oxydation. Pourtant, ces valeurs augmentent avec la concentration de KCl en respectant le sens de balayage.

1.3.2 Etude par ac-électrogravimétrie

- *Impédance électrochimique*

La réponse de l'impédance électrochimique du film de PB à 0,25V vs ECS à différentes concentrations de KCl est présentée figure IV-13a. Nous remarquons tout d'abord que la taille de la boucle capacitive aux hautes fréquences diminue avec l'augmentation de la concentration de KCl. Cela implique que le transfert ionique est facilité. Les ajustements sous WINCLNSF permettent de calculer les différents paramètres qui caractérisent le transfert de charge global du film. Nous observons que les deux résistances R_e et R_t diminuent avec l'augmentation de la concentration de KCl, ce qui démontre une accélération des processus avec la concentration en KCl. De plus, le processus de transfert de charge global est toujours contrôlé par le transfert ionique car la résistance ionique est plus importante que la résistance électronique quelque soit la concentration de KCl étudiée (figure IV-13b). Cependant, le rapport entre R_t et R_e diminue quand la concentration augmente (figure IV-13c). Cela signifie que le transfert de charge global est de plus en plus contrôlé par le transfert électronique.

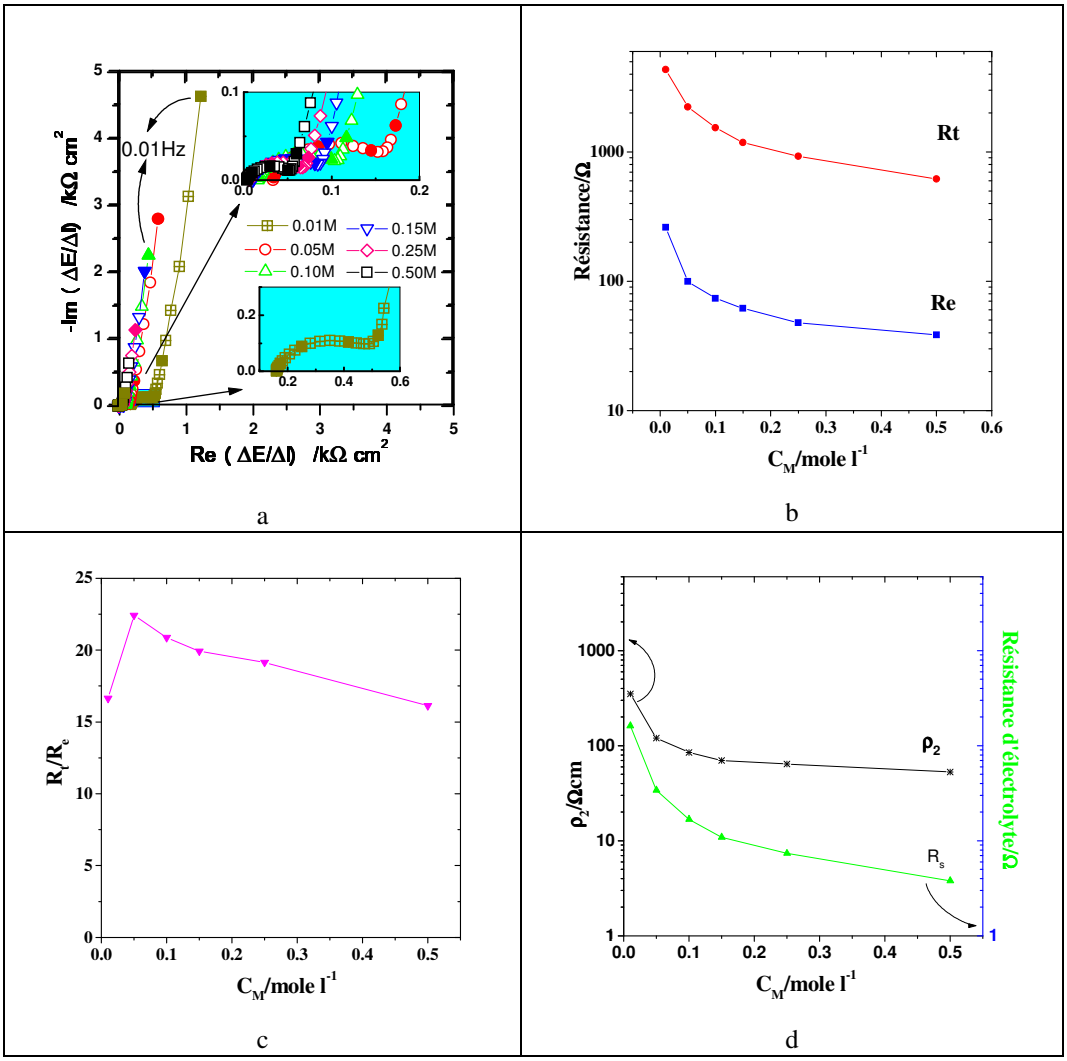


Figure IV-13: Diagrammes d'impédance électrochimique (a) et variation de R_e et R_t (b), R_t/R_e (c), ρ_2 et R_s (d) selon la concentration de KCl - pH 5,4 à 0,25V vs ECS.

L'ajustement de la courbe d'impédance électrochimique nous permet de calculer également la résistivité dans le pore, ρ_2. Cette dernière a la même évolution en fonction de concentration que les résistances R_e et R_t. De plus, elle est corrélée avec la conductivité de l'électrolyte caractérisée par R_s (figure IV-13d).

- *Ac-électrogravimétrie*

La figure IV-14a compare les fonctions de transfert électrogravimétrique, $\Delta m / \Delta E(\omega)$, d'un film de PB au potentiel 0,25V vs ECS à plusieurs concentrations en KCl. Les boucles, qui se situent dans le troisième quadrant, correspondent à l'insertion de cations. En effet, en augmentant la concentration en KCl, l'insertion des espèces est favorisée à l'interface film/solution et pour cette raison la taille de la boucle de $\Delta m / \Delta E(\omega)$ augmente avec la concentration. Les ajustements sous WINCLNSF ont été effectués comme précédemment en considérant seulement les deux cations K^+ et H_3O^+.

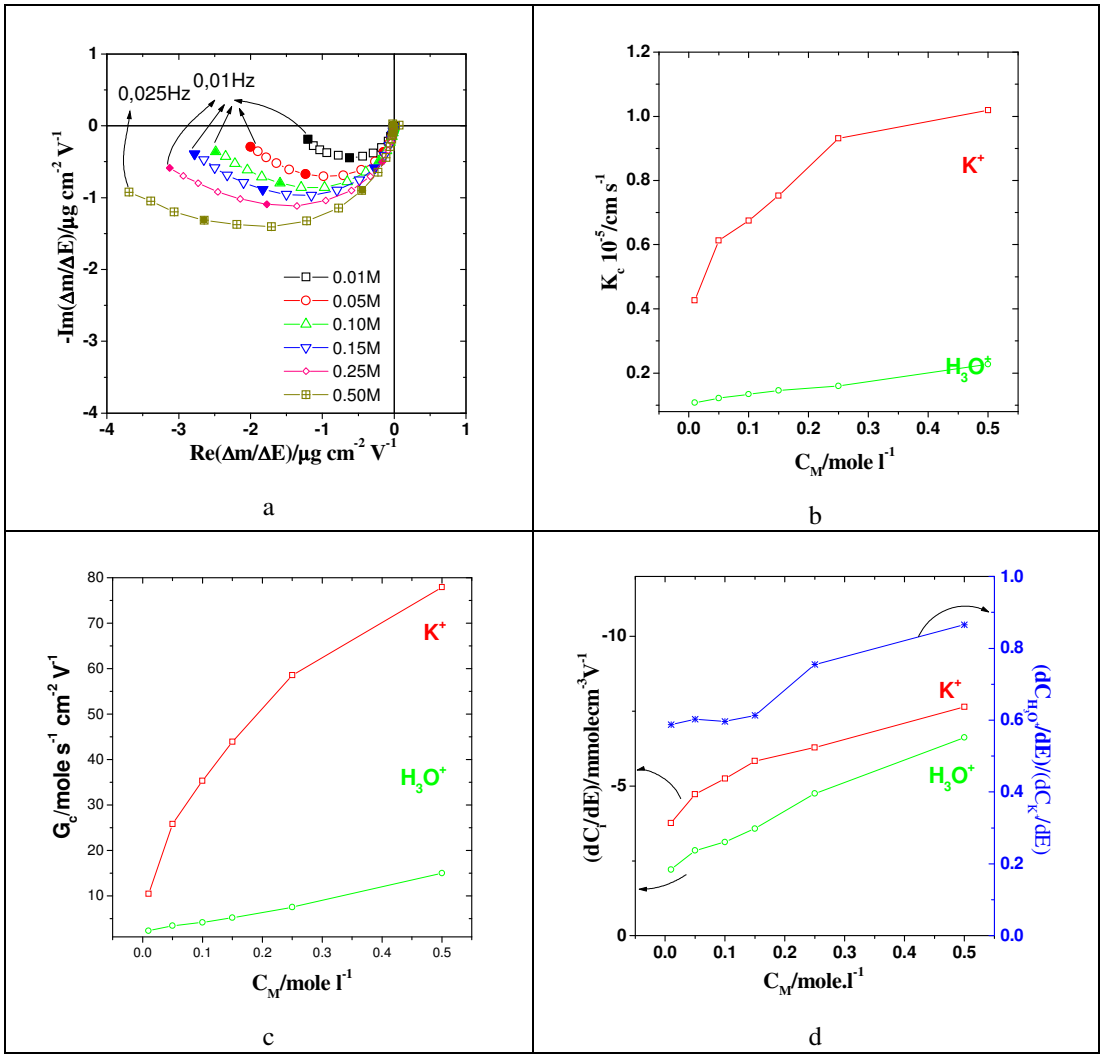


Figure IV-14 : Fonction de transfert électrogravimétrique (a) et variation de Kc (b), Gc (c) et dC_c / dE à 0,25V vs ECS, en fonction de la concentration de KCl - pH 5,4.

Nous remarquons que le point mesuré à la fréquence de 0,025 Hz des courbes électrogravimétriques correspond sommairement à une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} sur une gamme de 0,8 V en électrogravimétrie cyclique. Il est à noter que le rôle de H_3O^+ est prépondérant à cette fréquence.

C_M (mole.l^{-1}) / µg cm^{-2} V^{-1}	0,01	0,05	0,1	0,15	0,25	0.5
$\Delta m/\Delta E_c$	-0,584	-0,98	-1,266	-1,39	-1,535	-1,877
$\left\lvert \frac{\Delta m}{\Delta E} \right\rvert_{0,025\,Hz}$	1,087	1,837	2,278	2,567	3,020	3,805
$\Delta m/\Delta E_a$	-3,061	-2,566	-2,804	-2,985	-3,099	-3,604

Tableau IV-2 : Valeurs de $\left\lvert \frac{\Delta m}{\Delta E} \right\rvert$ à 0,025 Hz du film de PB à 0,25 V vs ECS et comparaison avec $\Delta m/\Delta E$ obtenues en électrogravimétrie cyclique.

Les valeurs de $\left\lvert \frac{\Delta m}{\Delta E} \right\rvert$ extraites de ces courbes électrogravimétriques (tableau IV-2) augmentent avec la concentration en KCl. En outre, elles sont plus proches des valeurs anodiques pour les concentrations entre 0,15M et 0,5M alors que pour les concentrations plus diluées, entre 0,01M et 0,1M, elles sont plus proches des valeurs anodiques calculées à partir de l'électrogravimétrie cyclique (tableau IV-2). Comparons maintenant les constantes caractéristiques K_c et G_c en fonction de la concentration. En effet, nous avons défini au chapitre II l'expression de K_c :

$$K_c = \left(\frac{\partial J_c}{\partial C_c} \right)_E = k_c^{'} + k_c C_{c_{sol}}$$

Donc K_c dépend de la concentration de la solution $C_{c_{sol}}$ et a priori, si cette concentration augmente, K_c augmente. Cette hypothèse peut expliquer l'évolution de K_c pour K^+. Pour les concentrations inférieures à 0,25M, le terme prédominant est $C_{c_{sol}}$ ce qui entraîne une augmentation de la constante K_c avec la concentration de KCl. Comme les milieux étudiés ont un pH de 5,4, la concentration du proton ne change pas avec l'augmentation de la concentration en KCl. Pourtant, la constante K_c de H_3O^+ augmente avec la concentration de KCl. Notons que les résultats ont été obtenus à 0,25V vs ECS où le film de PB favorise plutôt l'insertion de H_3O^+ par rapport aux potentiels cathodiques (0-0,2V vs ECS).[162,190] Pourtant, la figure 14b montre que la cinétique du transfert de K^+ est pratiquement cinq fois plus rapide que celle de H_3O^+ quelque soit la concentration étudiée.

Le même type d'observation selon la concentration est obtenu pour la constante G_c de chaque cation K^+ et H_3O^+. Il n'est pas évident d'expliquer cette évolution à partir de l'équation (II-30):

$$G_c = \left(\frac{\partial J_c}{\partial E}\right)_{C_c} = \left[b_c^{'} k_c^{'} \left(C_c - C_{c_{\min}}\right) - b_c k_c (C_{c_{\max}} - C_c) C_{c_{sol}}\right]$$

Les valeurs dC_c / dE ont été également calculées pour les deux cations K^+ et H_3O^+. La même évolution de cette grandeur peut être observée pour les deux cations. Le potassium joue un rôle plus important que l'hydronium dans le processus de compensation de charge car la valeur de dC_i / dE est plus grande pour K^+ que pour H_3O^+. En outre, le ratio entre $(dC_{H_3O^+} / dE)/(dC_{K^+} / dE)$ augmente avec la concentration en KCl (figure IV-14d). Cela signifie que le rôle de H_3O^+ est de plus en plus important vers les fortes concentrations de KCl. Le processus est de plus en plus limité par ces ions hydronium.

Le processus électrochimique du film de PB est lié la participation de deux cations K^+ et H_3O^+ ce qui n'était pas prévu selon les mécanismes réactionnels traditionnels proposés dans la littérature. Notons que les films solubles et hydratés de PB contiennent environ 14 à 16 molécules d'eau pour une unité de maille. Bien qu'aucun mouvement de l'eau ne soit détectée par notre technique, l'eau existant dans les sites interstitiels de la structure hydratée de PB peut jouer un rôle très important pour le mouvement des cations K^+ et H_3O^+. Giménez-Romero *et al*[191] ont proposé le mécanisme de la réaction d'insertion des cations K^+ et H_3O^+ dans un film de PB, $K_h Fe_k^{3+}\left[Fe^{2+}(CN)_6\right]_l .mH_2O$ suivant :

$$K_h Fe_k^{3+}\left[Fe^{2+}(CN)_6\right]_l .mH_2O + nK^+_{solution} + ne^- \leftrightarrow K_{h+n} Fe_{k-n}^{3+} Fe_n^{2+}\left[Fe^{2+}(CN)_6\right]_l .mH_2O \quad \text{(IV-7)}$$

$$K_h Fe_k^{3+}\left[Fe^{2+}(CN)_6\right]_l .mH_2O + nH_3O^+_{solution} + ne^- \leftrightarrow K_h Fe_{k-n}^{3+} Fe_n^{2+}\left[Fe^{2+}(CN)_6\right]_l .mH_2O\left(nH_3O^+\right) \quad \text{(IV-8)}$$

Les auteurs ont supposé que le film hydraté de PB contient une partie hydratée, mH_2O et une partie de la structure cristalline de PB, $K_h Fe_k^{3+}\left[Fe^{2+}(CN)_6\right]_l$. La partie mH_2O occupe des sites interstitiels qui se situent dans des canaux de la structure hydratée $K_h Fe_k^{3+}\left[Fe^{2+}(CN)_6\right]_l .mH_2O$. Lors de la transition PB↔ES, le mouvement de K^+ est accompagné par les molécules d'eau existantes dans la structure $K_h Fe_k^{3+}\left[Fe^{2+}(CN)_6\right]_l .mH_2O$ alors que le mouvement de H_3O^+ a lieu dans les canaux de cette structure afin de maintenir l'électroneutralité du film. Ce mécanisme de la réaction d'insertion des deux cations K^+ et H_3O^+ est en accord avec nos résultats obtenus par *ac*-électrogravimétrie.

1.4 Conclusion

L'étude de film de Bleu de Prusse dans un milieu KCl à deux pH 2,5 et 5,4 a été réalisée dans le cadre de ce travail. Un modèle théorique basé sur des films poreux et en séparant le transfert électronique et ionique a été pour la première fois appliqué pour interpréter les résultats obtenues par *ac*-électrogravimétrie.

L'impédance électrochimique nous renseigne sur la cinétique du transfert de charge global. Ce dernier est toujours contrôlé par le transfert ionique quelque soit la solution étudiée et le potentiel imposé au sein du film de PB, car la résistance associée au transfert électronique est moins importante que celle associée au transfert ionique. Pourtant, le transfert électronique devient de plus en plus limitant avec l'augmentation de la concentration de KCl quand le film de PB est étudié à 0,25V vs ECS. De plus, les cinétiques du transfert ionique et du transfert électronique varient avec le potentiel imposé au film de PB. Elles sont plus rapides autour de potentiel où se déroule la conversion PB↔ES. Les résistances électronique et ionique sont les plus petites dans cette zone par rapport à celles obtenues pour des valeurs extrêmes de potentiels. La deuxième information extraite à partir de l'impédance électrochimique concerne la porosité du film de PB. La résistivité du pore dépend du potentiel et aussi de la résistivité de l'électrolyte.

L'*ac*-électrogravimétrie nous renseigne essentiellement sur la cinétique du transfert ionique. Les deux cations K^+ et H_3O^+ sont détectés avec des cinétiques bien séparées pour chaque cation. Lorsqu'un potentiel est appliqué au film de PB, le transfert de l'ion K^+ est plus rapide que celui de H_3O^+. L'ion K^+ joue un rôle plus important que le H_3O^+ dans le processus de compensation de charge quelque soit le pH et la concentration de la solution de KCl étudiée ou le potentiel appliqué. Pourtant, le rôle de H_3O^+ augmente pour des concentrations élevées de KCl entre 0,1M et 0,5M quand le film de PB est étudié à pH 5,4 pour une potentiel de 0,25V.

2 Films conducteurs électroniques : Polyaniline

La polyaniline est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés depuis une trentaine d'années, à cause de ses bonnes propriétés en terme de conductivité, optique, mécanique et aussi grâce à une préparation facile par voie électrochimique en milieu acide. Ces films sont couramment utilisés pour la mise au point de matériaux électrochromes, de batteries, de capteurs et de systèmes de protection contre la corrosion.[81] Lors de l'électropolymérisation, l'aniline est protonée, la formation de la polyaniline entraîne l'incorporation des anions existants dans la solution de dépôt afin de former un film de polyaniline, appelé *éméraldine sel*, de couleur verte.[81] La nature de l'anion de la solution de dépôt a une influence sur la vitesse de polymérisation de l'aniline ainsi que sur la conductivité du film.[72,73,192] Kitani *et al*[72] rapportent que la vitesse de croissance du film est 2,7 à 2,8 fois plus rapide dans l'acide sulfurique que dans l'acide perchlorique, nitrique ou chlorhydrique. Ce phénomène est dû à une structure poreuse et granulaire du polymère synthétisé en milieu sulfurique, plus facilement accessible à l'électrolyte par rapport à une structure plus compacte formée en milieu chlorhydrique ou perchlorique La polyaniline existe sous la forme de trois états d'oxydation, appelés, *leucoémeraldine* (LE), *émeraldine* (EM) et *perigraniline* (PG).[193] En milieu acide pH entre 0 et 1, l'équilibre de protonation-oxydation correspond à la conversion LE↔EM :[194]

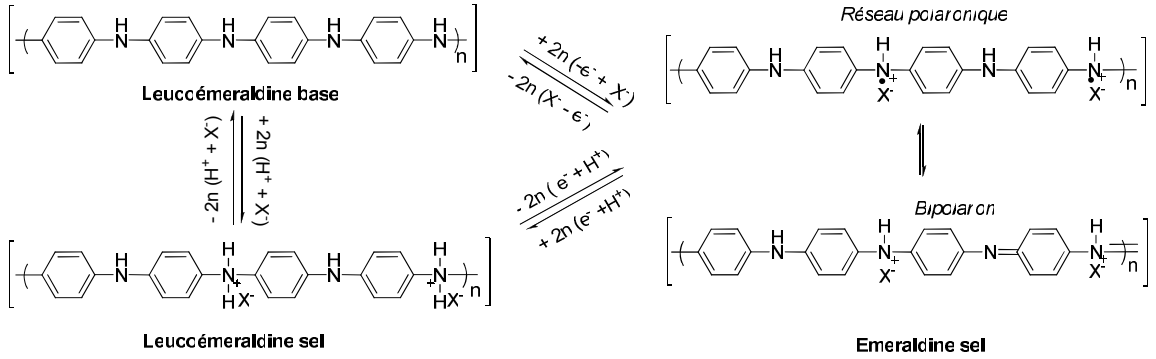


Figure IV-15: Transformation entre *leucoémeraldine* et *éméraldine.*

Au laboratoire, des études antérieures ont été effectuées sur la polyaniline par la technique d'*ac*-électrogravimétrie.[195] Cette technique permet d'identifier et de quantifier chaque espèce (anion, proton solvaté, solvant libre), en séparant leurs contributions par une analyse fréquencielle des processus de compensations de charge.

Dans ce paragraphe, des mesures d'électrogravimétrie ont été effectuées en milieu $HClO_4$ 1M sur des films Pani possédant des structures différentes afin de mettre en évidence les transferts d'ions et de solvant libre à l'interface film/électrolyte. L'influence de la nature

de l'anion, de l'électrolyte du dépôt, sur la réponse électrochimique de ces films a été également examinée.

2.1 Etude par électrogravimétrie cyclique

Les courbes d'électrogravimétrie cyclique des deux films de polyaniline, électrogénérés dans l'acide sulfurique, Pani-SO_4 et dans l'acide perchlorique, Pani-ClO_4, testés en milieu $HClO_4$ 1M, sont présentées figure IV-16. Les variations de courant et de masse des deux films sont de formes relativement similaires. Les pics redox obtenus entre -0,2V et 0,4V/ECS correspondent globalement à la réaction donnée figure IV-15. La masse du film diminue lors de la réduction et augmente lors de l'oxydation. Ce résultat indique sommairement que l'anion joue un rôle prédominant dans la compensation de charge au cours du processus réactionnel. Le dépôt Pani-SO_4 a été effectué dans l'acide sulfurique, l'anion SO_4^{2-} est facilement remplacé par ClO_4^- après 5 "cycles" en milieu $HClO_4$. Par conséquent, les anions participant à la compensation de charge des deux films sont de même nature (ClO_4^-). Par ailleurs, la variation de masse entre l'état réduit et l'état oxydé du film Pani-SO_4 est 2,2 fois plus importante que celle du film Pani-ClO_4 tandis que l'aire du pic d'oxydation du film Pani-SO_4 est 1,84 fois plus grande que celle du film Pani-ClO_4. La différence entre ces valeurs implique que le solvant libre peut également participer indirectement au processus électrochimique même si son rôle n'est pas encore déterminé avec précision ou encore que la structure du film peut avoir une certaine influence sur la réponse gravimétrique.

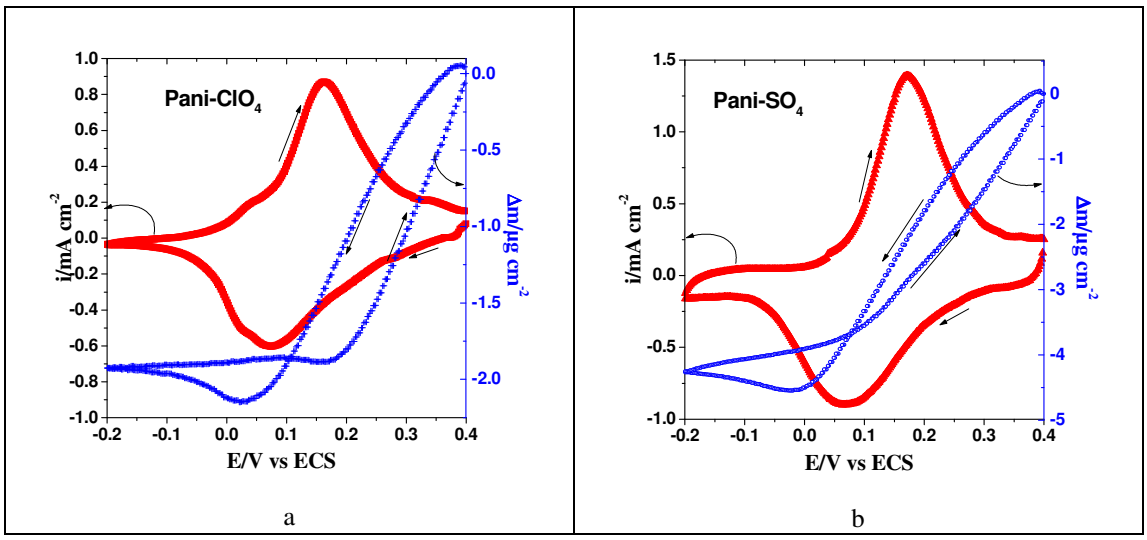


Figure IV-16 : Courbes d'électrogravimétrie cyclique d'un film Pani-ClO_4 (a) et d'un film Pani-SO_4 (b) pour un balayage de potentiel entre -0,2V et 0,4V vs ECS pour une vitesse de balayage 50 mV s^{-1}.

Observons maintenant la variation de masse dans les deux sens de balayage. La masse varie réversiblement dans la zone anodique entre 0,2 et 0,4V vs ECS alors que pour la zone entre -0,2 et 0,2V vs ECS, la variation de masse est différente selon le sens de balayage. En effet, dans le sens cathodique, la masse diminue jusqu'à 0,05V et remonte vers les potentiels plus cathodiques. Cette augmentation de masse de 0,05V à -0,2V vs ECS correspond peut-

être à l'insertion du cation ou du solvant dans le sens opposé à celui de l'anion. Dans le sens anodique, la masse ne change pratiquement pas jusqu'à 0,2V vs ECS pour le film Pani-ClO_4 tandis qu'elle augmente pour le film Pani-SO_4. Cela signifie que le proton et le solvant peuvent toujours participer au processus de compensation de charge mais ils sont en compétition avec l'anion ClO_4^- en supposant que le rôle de l'anion est plus important dans le sens anodique que dans le sens cathodique dans la zone entre -0,2V et 0,2V vs ECS. Cela peut expliquer pourquoi la masse ne rediminue pas dans le sens anodique. Par conséquent, le processus faradique des films Pani est certainement dû à la participation de différentes espèces dans la zone cathodique (-0,2V et 0,2V vs ECS) et à des échanges majoritaires de l'anion ClO_4^- dans la zone anodique (0,2V et 0,4V vs ECS). Comme la masse molaire d'un proton est trop faible (1 g.mole^{-1}) par rapport à celle de l'anion (99,5 g mole^{-1}), il est à noter qu'il est difficile de déterminer la contribution de H^+ dans la compensation de charge en zone anodique.

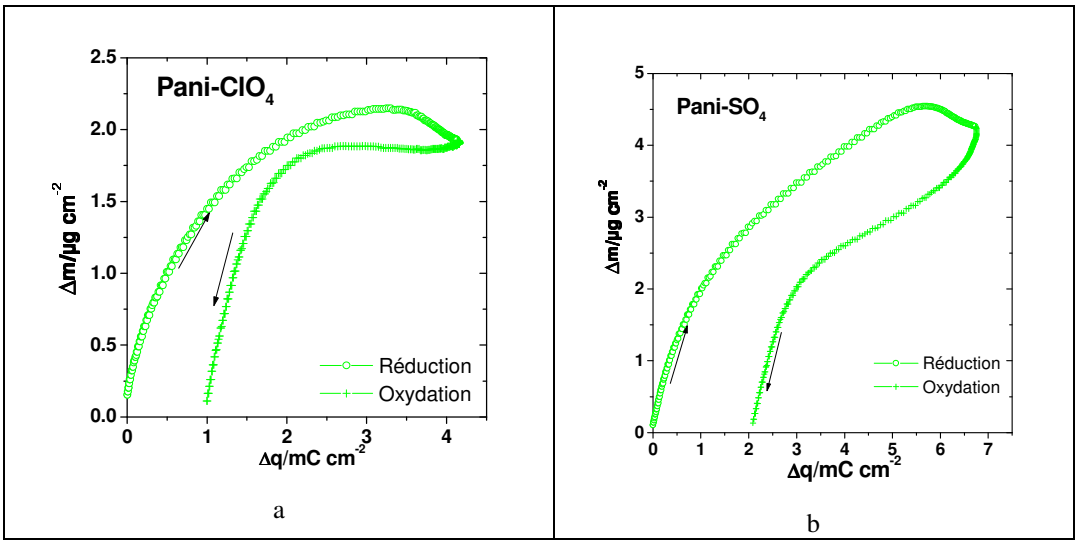


Figure IV-17: Courbes Δm-Δq d'un film Pani-ClO_4 (a) et d'un film Pani-SO_4 (b) avec un balayage de potentiel entre -0,2V et 0,4V vs ECS pour une vitesse de balayage 50 mV s^{-1}.

Les courbes Δm-Δq pour les deux films Pani-ClO_4 et Pani-SO_4 sont présentées dans la figure IV-17. Nous remarquons que le changement de masse est réversible dans les deux sens de balayage alors qu'une différence sur la charge totale est observée. Pour la zone anodique (0,2V-0,4V vs ECS), la pente de Δm/Δq est autour de -1,5.10^{-3} g.C^{-1} pour le film Pani-ClO_4 et de -2.10^{-3} g.C^{-1} pour le film Pani-SO_4, quelque soit le sens de balayage. En multipliant par la constante de Faraday, nous obtenons une masse molaire de 145 g.mole^{-1} pour le film Pani-ClO_4 et de 193 g.mole^{-1} pour le film Pani-SO_4. Ces masses correspondent très grossièrement à l'anion ClO_4^-. La pente de Δm/Δq est de plus en plus petite et devient négative pour les potentiels entre -0,2V et 0V vs ECS dans le sens cathodique quand la charge augmente. Cela signifie que l'ion ClO_4^- intervient de moins en moins alors que les autres espèces comme le proton et le solvant interviennent de plus en plus vers les potentiels plus cathodiques.

Pourtant, la masse molaire associée à la pente de Δm/Δq entre -0,2V et 0,0V vs ECS dans le sens cathodique, qui est d'environ 350 g mole^{-1} pour les deux films, ne correspond à aucune espèce, ni proton ni solvant. Elle peut correspondre éventuellement à la masse d'un proton fortement « solvaté ».

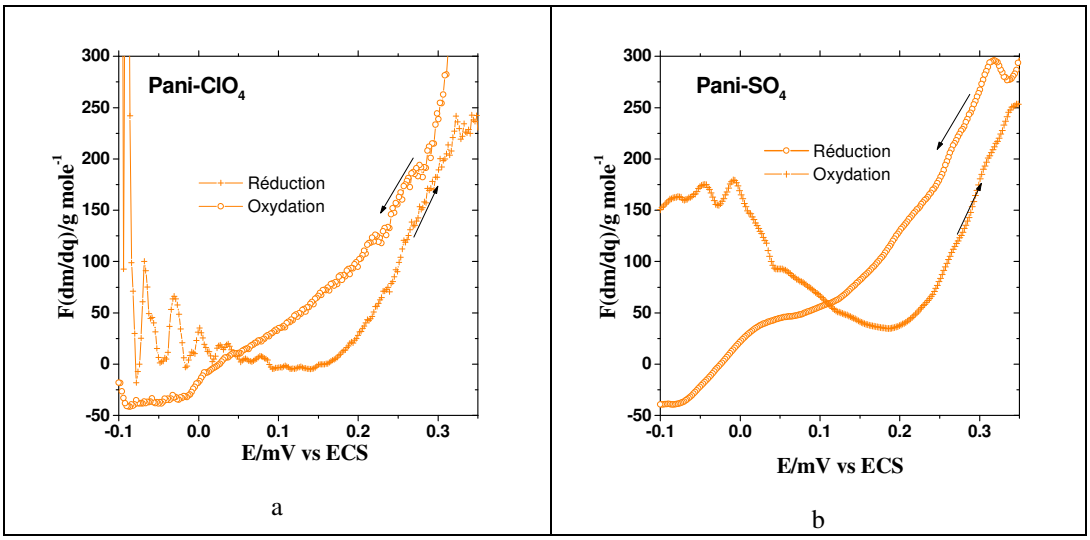


Figure IV-18 : Fonction *Fdm/dq* –E d'un film Pani-ClO_4 (a) et d'un film Pani-SO_4 (b) avec un balayage de potentiel entre -0,2V et 0,4V vs ECS pour une vitesse de balayage 50 mV s^{-1}.

La variation de la masse molaire instantanée, calculée à partir de l'équation (IV-15), en fonction du potentiel et pour les deux films est présentée dans la figure IV-18. La masse molaire diminue de 300 g mole^{-1} jusqu' -50 g mole^{-1} dans le sens cathodique alors qu'elle est moins importante dans le sens anodique quelque soit le film étudié. Nous pouvons ainsi prévoir que l'anion joue un rôle plus important dans le processus de compensation de charge du film vers les potentiels anodiques alors que vers les potentiels cathodiques d'autres espèces comme le solvant et le proton solvaté interviennent de plus en plus dans le sens opposé à celui de l'anion. Ceci est en bon accord avec les études publiées dans la littérature. D'après Pruneanu *et al*[193], grâce à cette même technique d'électrogravimétrie cyclique, le faible changement de masse aux potentiels cathodiques signifie que l'expulsion des protons a lieu lors de la première étape d'oxydation d'un film de Pani et que l'incorporation de l'anion se déroule pendant la deuxième étape d'oxydation. Ceci est dû à un effet thermodynamique plutôt qu'à la cinétique du processus. La même conclusion a été apportée par Hillman *et al*[196] où le rôle du solvant a été également pris en compte. En effet, le transfert du solvant à l'interface film/électrolyte est relativement rapide et dépend de l'état redox du film. Le solvant rentre pendant l'oxydation et est expulsé pendant la réduction du film. Ainsi, il n'est pas facile de déterminer la nature de chaque espèce et son rôle dans le processus de compensation de charge du film par cette technique d'électrogravimétrie cyclique. En effet,

les réactions électrochimiques sont très complexes, et la participation de plusieurs espèces est inévitable.

2.2 Etude par ac-électrogravimétrie

Les mesures d'*ac*-électrogravimétrie sur les deux films ont été effectuées dans une solution de $HClO_4$ 1M à différents potentiels. A chaque potentiel imposé, la réponse de la masse Δm et du courant ΔI du film, à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude ΔE (30mV), a été mesurée à différentes fréquences de modulation entre 63 kHz et 10 mHz.

2.2.1 Polyaniline formée en milieu $HClO_4$ (Pani-ClO_4)

La figure IV-19 présente les différentes fonctions de transfert pour le film Pani-ClO_4 à 0,0V vs ECS. Basé sur le modèle de films poreux présenté dans le chapitre II, les trois fonctions de transfert sont ajustées de façon séparée. L'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, (figure IV-19a) présente une réponse purement capacitive aux fréquences moyennes, quasi verticale, suivie par l'amorce d'une boucle aux basses fréquences. Cette dernière est peut-être due à la réaction de réduction du proton de la solution car les mesures ont été effectuées à un potentiel assez cathodique dans une solution acide concentré. L'ajustement sous WINCLNSF, basé sur l'équation (III-14), a été effectué pour toutes les fréquences supérieures à 1Hz alors que les points inférieurs à 1 Hz reliés à la réduction du proton seront ajustés à partir de la fonction charge/potentiel en tenant compte du paramètre R_p. Nous obtenons une valeur de résistance de transfert électronique, R_e, de 0,28 Ω qui est beaucoup plus faible que celle du transfert ionique, R_t, valant 177 Ω. Ceci veut dire que la cinétique globale du film est contrôlée par le transfert ionique à l'interface film/solution et que le transfert électronique est très rapide. Il correspond aux fréquences très hautes entre 63kHz et 1kHz alors que le transfert ionique intervient aux fréquences inférieures à 100Hz. Une résistivité dans les pores de 1,05 Ω cm, obtenue également à partir de l'ajustement de la courbe d'impédance, induit une répartition de potentiel liée à la chute ohmique selon l'axe des pores du film.

La figure IV-19b permet d'observer l'apparition de deux boucles et d'une partie verticale aux basses fréquences dans le diagramme de la fonction de transfert $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$. Sur cette figure, chaque boucle correspond à une espèce chargée. Comme il existe un seul anion dans l'électrolyte $HClO_4$ 1M, il y a certainement un anion et un cation qui interviennent dans le processus de compensation de charge. La partie verticale aux basses fréquences correspond certainement à la réduction du proton dans la solution. L'ajustement sous WINCLFS, basé sur l'équation (III-18), a été effectué en tenant compte de la participation de deux espèces

chargées et de la réduction du proton en réaction dite parasite. La première boucle correspond à une résistance de transfert ionique de 1,05 Ω, et à une capacité d'insertion de 1,134 mF tandis que la deuxième boucle correspond à une résistance de transfert ionique plus élevée de 490 Ω et à une capacité d'insertion de 0,329 mF. Les constantes K_i pour chaque espèce, calculées à partir des équations (III-17), sont présentées sur la figure IV-21b,c. Une résistance associée à la réaction parallèle de 4690 Ω a été également estimée pour la partie verticale entre 1Hz et 0,1Hz.

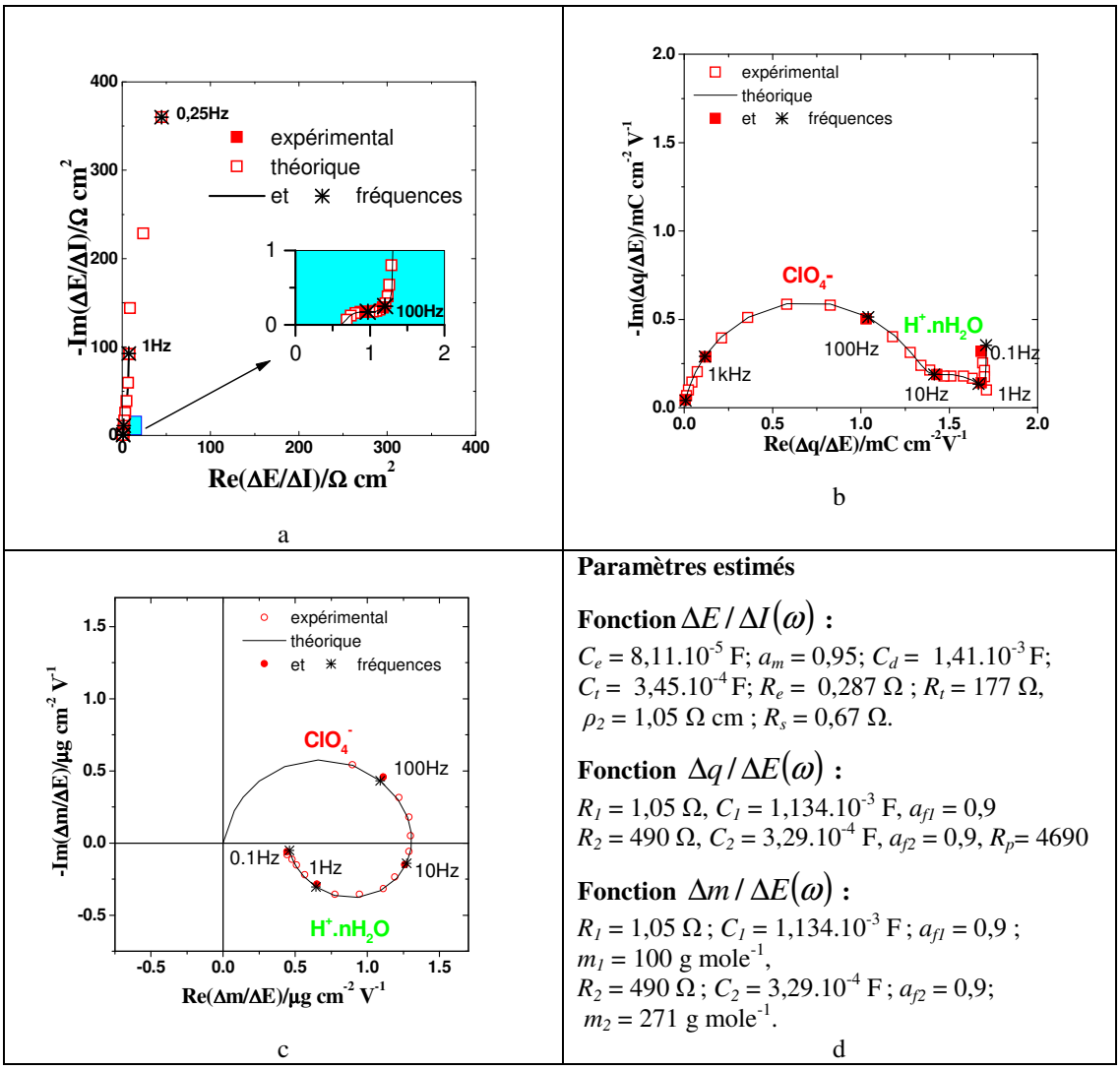


Figure IV-19 : Fonctions de transfert expérimentales et théoriques (a, b, c) avec les paramètres calculés (d) à 0 V vs ECS pour le film Pani-ClO_4 dans $HClO_4$ 1M.

Le diagramme de la fonction de transfert $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ montre deux boucles : la première entre 1kHz et 60Hz qui se situe dans le premier quadrant correspond au transfert d'un anion et la deuxième entre 69Hz et 0,1Hz, qui se situe dans le troisième quadrant, correspond au transfert d'un cation. Basé sur l'équation (III-19), la fonction de transfert $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ a été ajustée en utilisant les valeurs de la résistance de transfert R_i et de la capacité d'insertion C_i

estimées à partir de la fonction de transfert $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$. Les masses molaire des ions ont été déterminées : une masse de 100 g.mole^{-1} correspondant à l'anion ClO_4^- pour la première boucle et une masse apparente de 273 g.mole^{-1} correspondant à un cation pour la deuxième boucle. Comme il y a un seul cation H^+ dans la solution, il est possible que cette masse de 273 g.mole^{-1} soit associée à un proton fortement solvaté. Dans cette hypothèse, l'insertion de l'anion ClO_4^- serait suivie par l'expulsion d'un proton associé à 15 molécules d'eau.

Nous analysons maintenant la variation des paramètres estimés en fonction du potentiel imposé au film. Comme à 0,0V vs ECS, les ajustements ont été effectués pour tous les potentiels entre 0 et 0,3V vs ECS pour les trois fonctions de transfert.

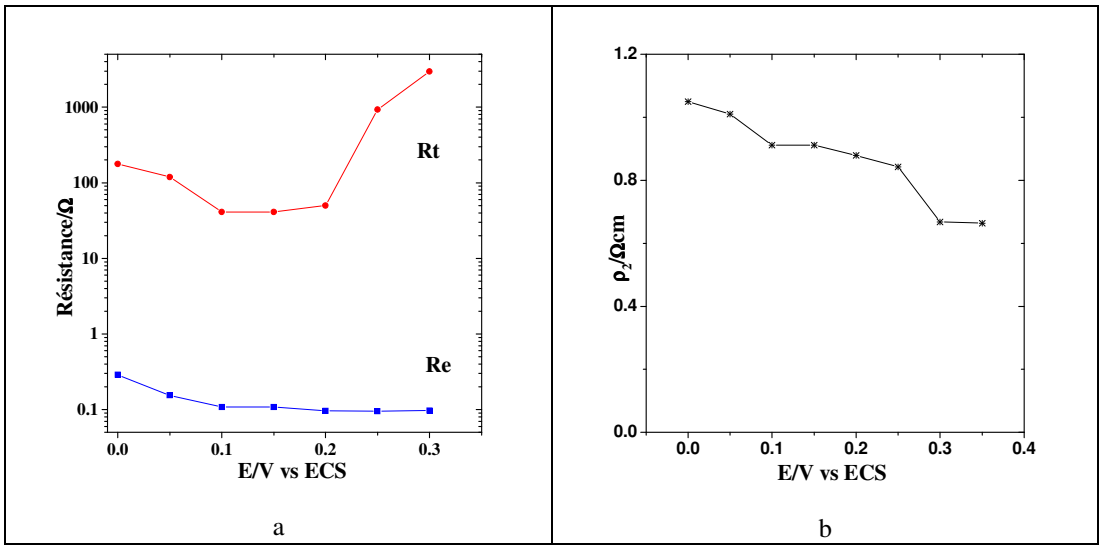


Figure IV-20 : Variation de différents paramètres estimés à partir de la fonction de $\Delta E / \Delta I(\omega)$ selon le potentiel pour un film Pani-ClO_4 dans $HClO_4$ 1M.

Les variations de la résistance de transfert électronique, R_e, et de la résistance de transfert ionique, R_t, calculées à partir de l'impédance électrochimique selon le potentiel sont présentées sur la figure IV-20a. La résistance de transfert ionique varie avec le potentiel et a des valeurs minimales aux potentiels entre 0,1V et 0,2V où se déroule la réaction (IV-1), tandis que la résistance électronique diminue légèrement avec les potentiels anodiques. La cinétique globale est contrôlée par le transfert ionique lors de la réduction ou de l'oxydation du film car la résistance de transfert ionique est toujours plus importante que celle du transfert électronique quelque soit le potentiel imposé au film. De plus, la résistivité du pore, ρ_2, diminue quand le potentiel augmente (figure IV-20b). Cela signifie que le diamètre des pores augmente pour les potentiels anodiques. Ce phénomène pourrait résulter d'une expansion du volume du film lors de l'oxydation LE↔EM.[197] Il a été montré que les interactions entre les sites réduits sont attractives tandis que celles entre les sites oxydés sont répulsives. Quand le

film est oxydé, la concentration de sites oxydés augmente ce qui induirait une expansion du volume du film et ainsi une augmentation du diamètre des pores.[198]

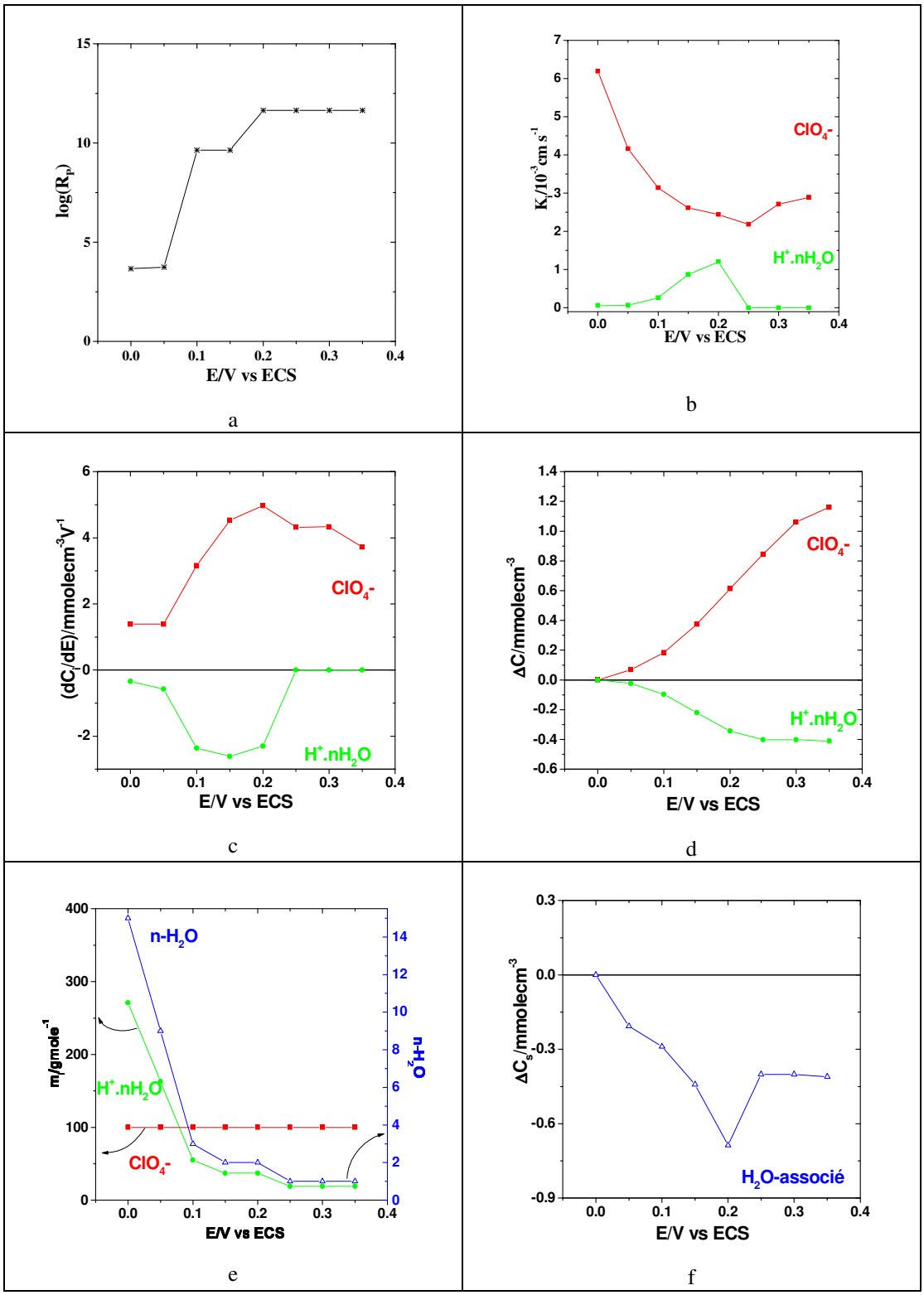


Figure IV-21 : Variation de log(R_P) (a), K_i (b), dC_c / dE (c), ΔC_i (d), m_i avec n-H_2O (e) et ΔC_s (f) selon le potentiel pour un film Pani-ClO_4 dans $HClO_4$ 1M.

La résistance parasite, R_p, estimée à partir de la fonction de transfert charge/potentiel varie avec le potentiel (figure IV-21a). Les valeurs les plus faibles sont obtenues aux potentiels cathodiques alors qu'aux potentiels anodique cette résistance devient quasiment

infinie. Cela signifie que la réaction parallèle est certainement liée au dégagement d'hydrogène car elle augmente vers les potentiels cathodiques en présentant de faibles valeurs. En prenant des valeurs R_i et C_i estimées à partir de la fonction de transfert charge/potentiel, nous calculons les constantes K_i pour chaque ion pour tous les potentiels (figure IV-21b). La constante K_i de l'anion ClO_4^- a des valeurs moins importantes aux potentiels anodiques qu'aux potentiels cathodiques alors que la constante K_i du cation est maximale à 0,2V vs ECS. Nous remarquons que la cinétique d'insertion de l'anion est plus rapide que celle du cation car les valeurs de K_i sont plus importantes quelques soit les potentiels imposés au film. Les valeurs dC_i / dE des deux ions varient également selon le potentiel (figure IV-21c). Elles atteignent des valeurs maximales aux potentiels liés à la conversion LE↔EM.

La figure IV-21d montre la variation de la concentration relative des deux ions dans le film selon le potentiel (valeurs obtenues à partir de la courbe 21c). Lors de l'oxydation du film, l'insertion de l'anion entraîne une augmentation de sa concentration dans le film et l'expulsion du cation entraîne une diminution de sa concentration dans le film. Cela se traduit par des valeurs de variation de concentration négatives pour le cation et positives pour l'anion. Remarquons que le processus de compensation de charge du film est dû majoritairement à l'insertion de l'anion car la quantité échangée est pratiquement trois fois plus importante que celle du cation quand le film est quasiment complètement oxydé à 0,35V. De façon quantitative, nous arrivons à déterminer la contribution de chaque ion entre l'état réduit et oxydé. En effet, le cation contribue pour 26 % du flux des ions échangés quand le film passe de l'état réduit à l'état oxydé. Par conséquent, lorsqu'une charge positive est créée dans le film, c'est l'anion qui est le plus rapide pour effectuer la compensation de charge. Il est majoritairement inséré tandis que le cation, plus lent, est expulsé du film afin de participer à la compensation de charge.

Nous avons également déterminé la masse molaire des deux ions à partir de la fonction $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ pour chaque potentiel (figure IV-21e). Remarquons que l'anion ClO_4^- est le seul anion qui participe au processus de compensation de charge du film car une masse molaire unique de 100 g mole^{-1} est obtenue. Cependant, une augmentation de la masse molaire apparente du cation de 19 à 271 g mole^{-1} est observée quand le film est réduit. Cette masse apparente est associée à un proton solvaté. Le nombre de molécule d'eau diminue quand le film passe de l'état réduit à l'état oxydé (figure IV-21e). En combinant le nombre de molécules d'eau avec la concentration de proton « solvaté » (figure IV-21d), nous calculons la concentration du solvant expulsé avec les cations lors de l'oxydation du film (figure IV-21f).

2.2.2 Polyaniline formée en milieu H_2SO_4 (Pani-SO_4)

Nous analysons maintenant la réponse électrogravimétrique d'un film Pani-SO_4 dans le milieu $HClO_4$ 1M. La figure IV-22 présente les différentes fonctions de transfert pour le film Pani-ClO_4 à 0,0V vs ECS.

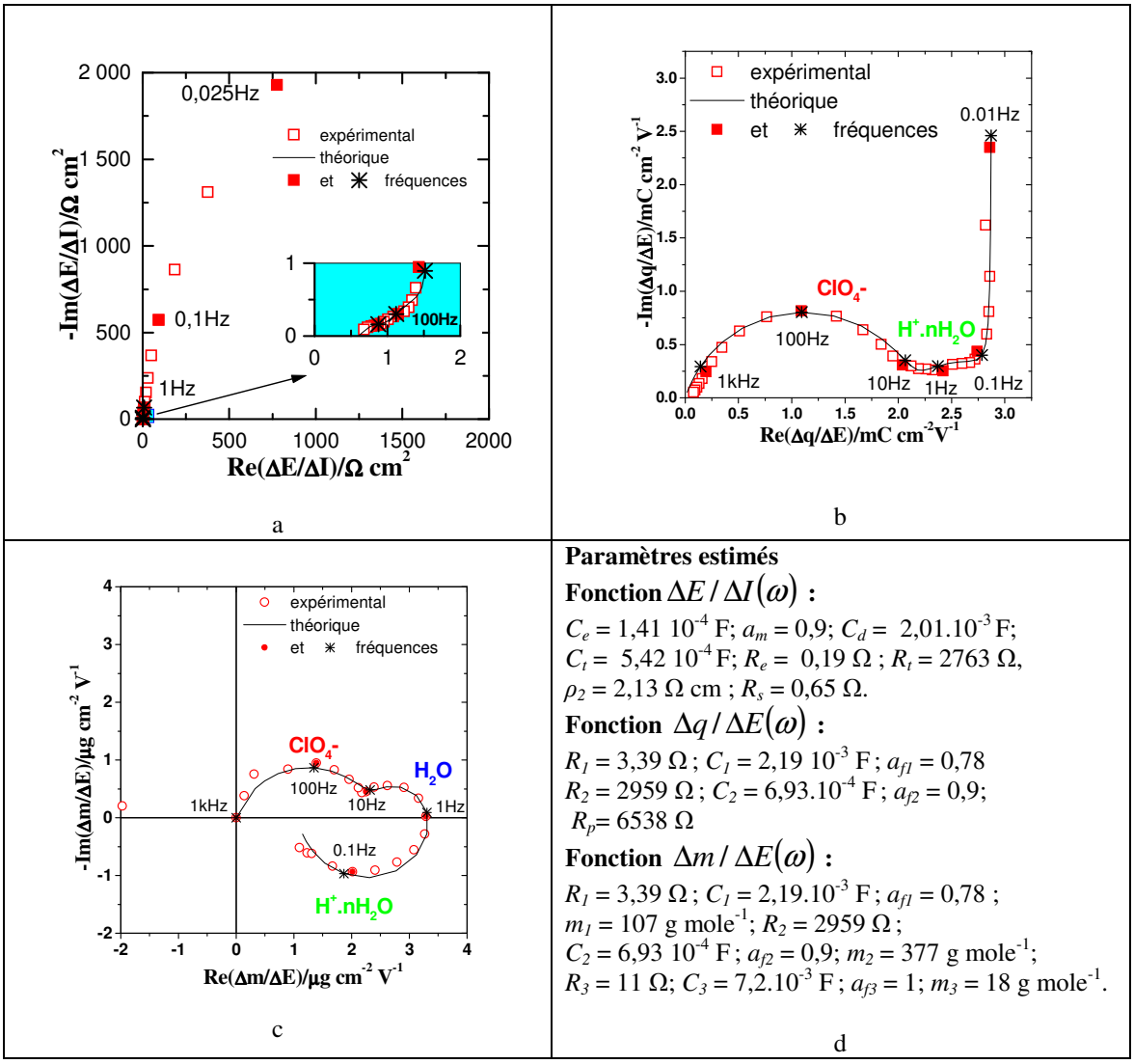


Figure IV-22 : Fonctions de transfert expérimentales et théoriques (a, b, c) avec les paramètres estimés (d) à 0,0V vs ECS pour un film Pani-SO_4 dans 1M $HClO_4$.

Les allures de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ et de la fonction de transfert charge/potentiel, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, sont similaire à celles obtenues avec le film de Pani-ClO_4 (figure IV-19a,b). L'ajustement sous WINCLNSF basé sur l'équation (III-14) a été effectué pour les résultats expérimentaux de l'impédance électrochimique sans tenir en compte de l'amorce de la boucle capacitive aux basses fréquences. L'ajustement sous WINCLSF de la fonction de transfert charge/potentiel, basé sur l'équation (III-18), a pris en compte deux espèces chargées et une réaction parallèle aux basses fréquences. La fonction de transfert masse/potentiel présente trois boucles bien séparées. Cela signifie qu'il y a d'autres espèces qui participent au

processus de compensation de charge du film. Comme les deux espèces chargées sont déterminées à partir de la fonction de charge/potentiel, la troisième espèce ne peut être que de l'eau libre. L'ajustement sous WINCLFS à partir de l'équation (III-19) permet de déterminer la contribution de chaque espèce : la première boucle aux hautes fréquences correspond à l'insertion de l'anion, qui est donc le plus rapide, la deuxième boucle correspond à l'insertion du solvant et la troisième boucle aux basses fréquences correspond à l'expulsion du proton qui est le plus lent. La réaction parallèle ne participant pas au changement de masse ne donne par conséquent pas de réponse dans la fonction transfert électrogravimétrique.

Comme à 0,0V vs ECS, les mêmes observations sont obtenues pour le film à tous les potentiels pour les trois fonctions de transfert.

La variation des différents paramètres estimés à partir de l'impédance électrochimique est présentée sur la figure IV-23. Comme dans le cas du film Pani-SO_4, la cinétique globale du film est contrôlée par le transfert ionique car la résistance de transfert ionique est plus importante que celle du transfert électronique, quelque soit le potentiel imposé au film. Nous obtenons également une information sur l'influence de la porosité avec le potentiel. En effet, le diamètre des pores augmente lors de la conversion LE↔EM aux potentiels où une diminution de la résistivité des pores, ρ_2, est observée. Ce phénomène a la même cause que pour le cas de Pani-SO_4 avec une expansion du volume du film lors de l'oxydation LE↔EM.[199]

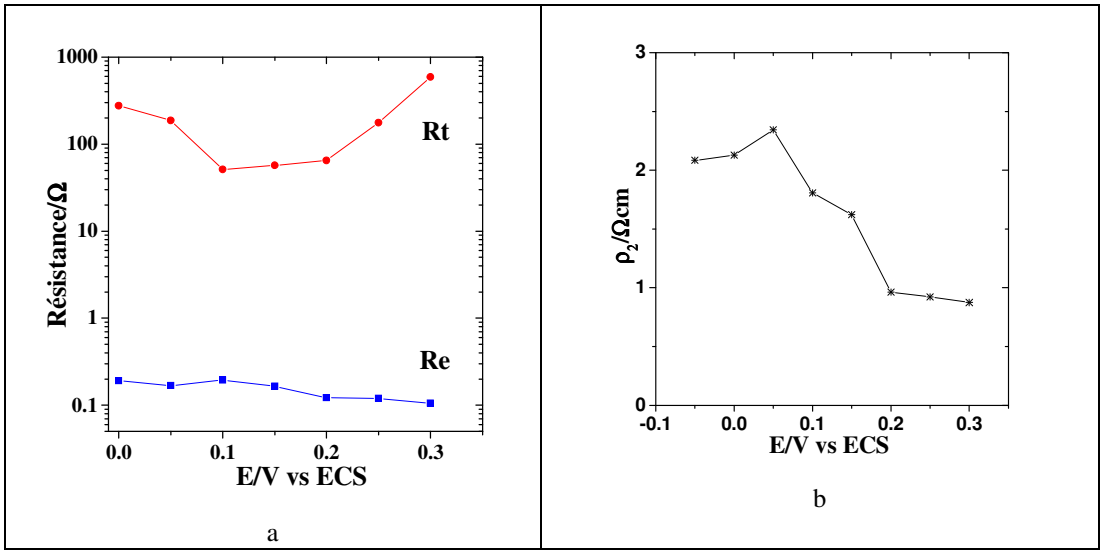


Figure IV-23 : Variation de différents paramètres estimés à partir de la fonction de $\Delta E / \Delta I(\omega)$ selon le potentiel pour un film Pani-SO_4 dans $HClO_4$ 1M.

Comme le montre la figure IV-24a, la production d'hydrogène a de plus en plus d'influence sur la réponse électrochimique du film à des potentiels cathodiques où les valeurs de la résistance parasite, R_p, sont de plus en plus faibles.

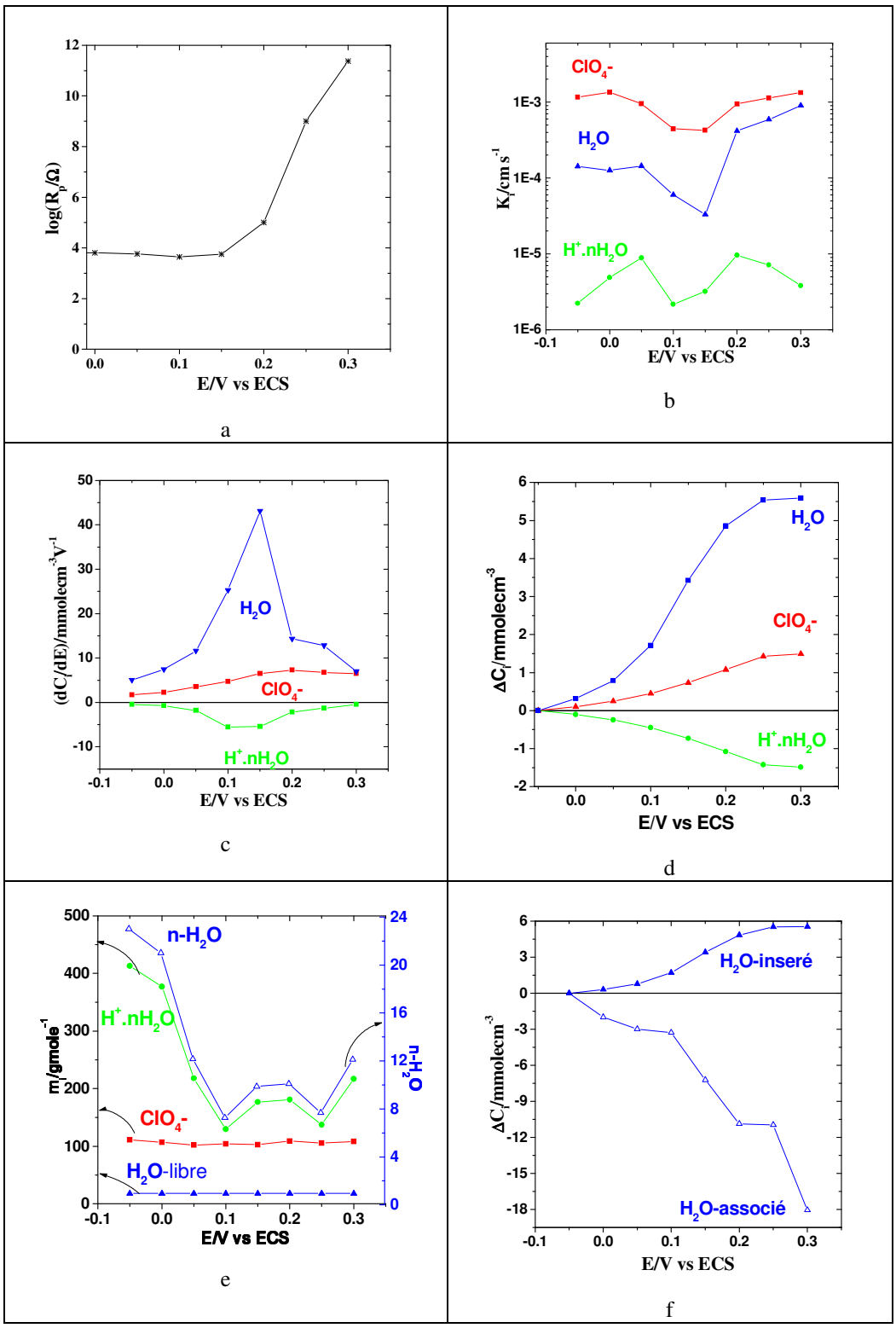


Figure IV-24 : Variation de log(R_P) (a), K_i (b), dC_c / dE (c), ΔC_i (d), m_i et n-H_2O (e), ΔC_s (f) selon le potentiel pour un film Pani-ClO_4 dans 1M $HClO_4$.

La constante K_i (figure IV-24b) renseigne sur la cinétique d'insertion des espèces à l'interface film/solution. L'anion le plus rapide a la constante K_i la plus importante tandis que le proton « solvaté » a la constante K_i la plus faible quelque soit le potentiel imposé au film. Toutefois, elles ont la même évolution avec le potentiel avec des valeurs minimales obtenues autour de 0,15V vs ECS, liées à la conversion LE↔EM.

La même évolution de la valeur dC_i / dE (figure IV-24c) est obtenue pour le solvant libre et le proton « solvaté ». Il est à noter que le signe négatif indique l'expulsion de l'espèce du film et le signe positif indique l'insertion de l'espèce dans le film quand il est oxydé. Bien que la constante de temps K_i soit plus faible pour le solvant et pour le proton « solvaté » au potentiel de 0,15V vs ECS, les valeurs de dC_i / dE du solvant et du proton solvaté sont maximales à ce potentiel. L'anion ClO_4^- joue un rôle plus important aux potentiels anodiques car une valeur de dC_i / dE plus faible est obtenue quand le potentiel diminue.

La variation relative des concentrations de chacune des espèces dans le sens des potentiels anodiques est présentée sur la figure IV-24d. Quand le film est totalement oxydé à 0,35V, une quantité importante de solvant libre inséré est mesurée (5,56 mmole.cm^{-3}) alors que pour l'anion et le proton « solvaté », des quantités moindres (1,49 mmole.cm^{-3}), sont détectées. Ceci veut dire que le solvant libre joue un rôle prédominant dans le changement de masse alors que les deux espèces chargées joue un rôle comparable dans la compensation de charge.

La masse molaire de chaque espèce, m_i, est déterminée à partir de la fonction de transfert électrogravimétrique présentée sur la figure IV-24e, en fonction du potentiel. Nous obtenons une masse pour l'anion d'environ 100g.mole^{-1} ce qui correspond à ClO_4^- et une masse pour le solvant de 18 g.mole^{-1} ce qui correspond à l'eau quelque soit le potentiel imposé au film. Comme dans le cas du film Pani-SO_4, la masse apparente de cation change avec le potentiel imposé. Mais elle est toutefois plus grande à tous les potentiels. En supposant que le proton est expulsé du film accompagné d'un certain nombre de molécules d'eau qui augmente avec le potentiel cathodique, nous pouvons alors estimer la quantité du solvant associé expulsé du film. La figure IV-24f montre que la quantité du solvant associé avec le proton expulsé est plus importante que celle du solvant libre inséré. Globalement, le film a tendance à se déshydrater quand le potentiel devient plus anodique.

2.2 Influence de la nature de l'anion de l'électrolyte du dépôt

Nous analysons maintenant l'impact de la nature de l'anion de l'électrolyte du dépôt sur la réponse électrogravimétrique en milieu $HClO_4$, de deux films, Pani-ClO_4 qui est formé dans la solution de $HClO_4$ et Pani-SO_4 qui est formé dans la solution de H_2SO_4.

Nous remarquons tout d'abord que la cinétique globale de transfert de charge est toujours contrôlée par le transfert ionique à l'interface film/solution car la résistance de transfert électronique est beaucoup plus petite que la résistance de transfert ionique quelque soit la nature de l'anion de l'électrolyte de dépôt.

Toutefois, le nombre d'espèce qui participe à la compensation de charge n'est pas le même pour chaque film. L'électroneutralité du film Pani-ClO_4 est maintenue par l'insertion de l'anion dans un premier temps et l'expulsion du proton solvaté plus tard. Dans le cas du film Pani-SO_4, le solvant libre qui apparaît aux fréquences moyennes intervient également lors de la compensation de charge due à l'anion et au cation. Cependant, l'anion ClO_4^- joue un rôle prédominant devant le proton solvaté dans le cas de Pani-ClO_4 alors qu'il est en compétition avec le cation dans le cas de Pani-SO_4. De plus, le nombre de molécule d'eau associée au proton est beaucoup plus important pour les films Pani-SO_4 que pour ceux de Pani-ClO_4 ; il est plus important à l'état réduit qu'à l'état oxydé (figure IV-24) quelque soit la nature de l'anion présent dans la solution de dépôt. L'eau est associée plus facilement avec le proton dans le cas des films Pani-SO_4 que dans le cas des films Pani-ClO_4, ceci pouvant être lié à un effet électro-osmotique. La masse apparente importante du cation associé à la boucle d'électrogravimétrie qui se situe dans le troisième quadrant, pourrait aussi être due à la relaxation de la structure de la polyaniline.

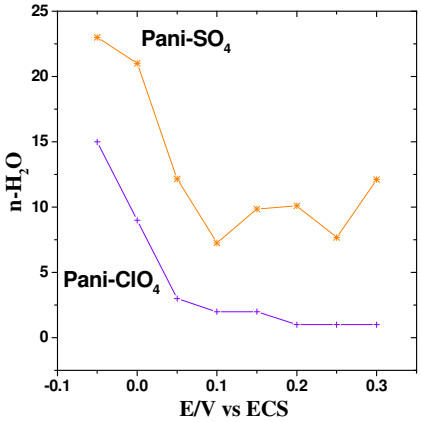


Figure IV-25 : Nombre de molecules d'eau associée au proton estimées à partir de la masse du proton solvaté et à partir de la fonction de transfert électrogravimétrique pour les deux films Pani-ClO_4 et Pani-SO_4.

En effet, Kitani et al [72] rapportent que la vitesse de croissance du film Pani est 2,7-2,8 fois plus rapide dans l'acide sulfurique que dans l'acide perchlorique, nitrique ou chlorhydrique. Ceci conduit une structure poreuse et granulaire, plus facilement accessible à l'électrolyte, du polymère synthétisé en milieu sulfurique, par rapport à la structure plus compacte formée en milieu perchlorique[73]. C'est pour cette raison que l'eau peut être entraînée avec le proton expulsé des deux films mais elle peut aussi être inséré facilement dans le film Pani-SO_4. Bien que la quantité d'eau libre insérée soit moins importante que celle de l'eau associée expulsée, elle est 3,7 fois plus importante que celle de l'anion et que celle du cation. Un modèle théorique proposé par Hilmann *et al* [139] permet d'expliquer le processus de transfert de solvant à partir d'interactions, attractives ou répulsives, entre celui-ci et les sites redox. Le solvant entre pendant l'oxydation et est expulsé pendant la réduction du film ce qui

correspond au cas du film de Pani-SO_4. Par contre, le solvant libre n'est pas identifié dans le cas du film de Pani-ClO_4 qui a une structure compacte.

2.3 Conclusion

En utilisant la technique d'électrogravimétrie, nous avons montré que l'électroneutralité est maintenue par différents processus : tout d'abord par l'insertion de l'anion, puis par l'insertion du solvant libre (Pani-SO_4) et enfin, par l'expulsion de protons associés à des molécules d'eau lors de l'oxydation du film en milieu $HClO_4$. Le nombre de molécule d'eau associé avec le proton ainsi que la quantité du solvant libre dépendent de la nature de l'anion présent dans la solution de dépôt. Une information sur la cinétique de transfert de charge a été aussi démontrée et cette dernière est contrôlée par le transfert ionique quelque soit le film étudié.

3 Films de structure hybride : Polypyrrole dopé avec des hétéropolyanions

Les hétéropolyacides de type Keggin et leurs sels sont étudiés depuis les années 80 pour leurs propriétés intéressantes : taille nanométrique, masse molaire élevée, possibilité de stockage et de transfert d'électrons et de protons, stabilité thermique. Leurs applications principales sont dans le domaine de la catalyse, des systèmes électrochromes et des détecteurs de cations[200]. Par exemple, les hétéropolyacides de molybdène sont utilisés comme catalyseurs pour des réactions industrielles importantes : hydrodésulfurisation, époxidation des oléfines, alkylation[201], réduction des chlorates[202]. Ces hétéropolyanions (HPAs) peuvent être immobilisés dans des polymères conducteurs afin de former des matériaux hybrides inorganique-organique avec des propriétés intéressantes comme la flexibilité, la stabilité thermique ou la résistance chimique.... Parmi les polymères conducteurs possibles, polyaniline[203], polythiophène[204], polypyrrole[200,202,205], nous avons choisi le polypyrrole comme matrice conductrice servant à immobiliser les HPAs. Les films de polypyrrole (Ppy) sont obtenus par synthèse électrochimique. Lors de l'oxydation du pyrrole, les HPAs sont incorporés dans la structure de polymère comme contre-ions. Normalement, tous les atomes de Mo sont au degré d'oxydation +VI dans la forme la plus oxydée des HPAs. Dans une solution acide de pH compris entre 0 et 1, les HPAs réduits sont protonés, des atomes de Mo passent au degré d'oxydation +V (bleu HPA), l'ensemble des réactions étant réversibles à deux potentiels différents :

$$SiMo^{VI}_{12}O_{40}^{4-} + 2\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrows H_2SiMo^{VI}_{10}Mo^{V}_{2}O_{40}^{4-} \qquad \text{(IV-9)}$$

$$H_2SiMo^{VI}_{10}Mo^{V}_{2}O_{40}^{4-} + 2\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrows H_4SiMo^{VI}_{8}Mo^{V}_{4}O_{40}^{4-} \qquad \text{(IV-10)}$$

La structure composite Ppy-HPA a été étudiée dans notre laboratoire. Par des techniques d'analyse de surface (XPS, RBS)[206,207], l'incorporation des HPAs dans la matrice de polypyrrole a bien été démontrée. Les films de Ppy-HPA se déposent facilement sur une des électrodes d'or de la microbalance à quartz quelque soit le mode d'électro-synthèse. Par voltamétrie cyclique, la réponse électrochimique du film de Ppy-HPA en milieu acide a été également examinée. Pour le domaine de potentiel compris entre 0,05V et 0,4V vs ECS, le polypyrrole joue uniquement un rôle de matrice conductrice et les HPAs sont les seules espèces redox sollicitées[207]. Des mesures d'*ac*-électrogravimétrie ont été effectuées afin de vérifier que le transfert d'électrons était contrebalancé par un transfert de protons à une seule valeur de potentiel donnée[208]. Le but de nos travaux est d'effectuer une étude plus systématique de ces films Ppy-HPA en milieu $HClO_4$ 0,5M par *ac*-électrogravimétrie et de mettre en évidence les phénomènes d'échange d'électrons, de protons et de solvant libre lors du processus électrochimique.

3.1 Etude par électrogravimétrie cyclique

Le film de Ppy- HPA est tout d'abord étudié par électrogravimétrie cyclique. La figure IV-26a montre les variations de courant et de masse du film Ppy-HPA lorsqu'il est réduit et ré-oxydé entre 0,4V et 0,05V vs ECS à une vitesse de balayage de 20mV.s^{-1} dans la solution de $HClO_4$ 0,5M. Il y a deux pics redox réversibles qui correspondent aux deux systèmes redox de $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ (réactions (IV-9,10)). L'aire du premier pic (zone 1) est légèrement moins importante que celle du deuxième pic (zone 2). Il faut bien noter que le polypyrrole n'est pas réduit dans ce domaine de potentiel. L'augmentation de la masse du film lors de la réduction des HPAs montre que la compensation de charge est due majoritairement à une insertion de cations. De plus, la variation de masse du film est réversible entre l'état réduit et l'état ré-oxydé des HPAs.

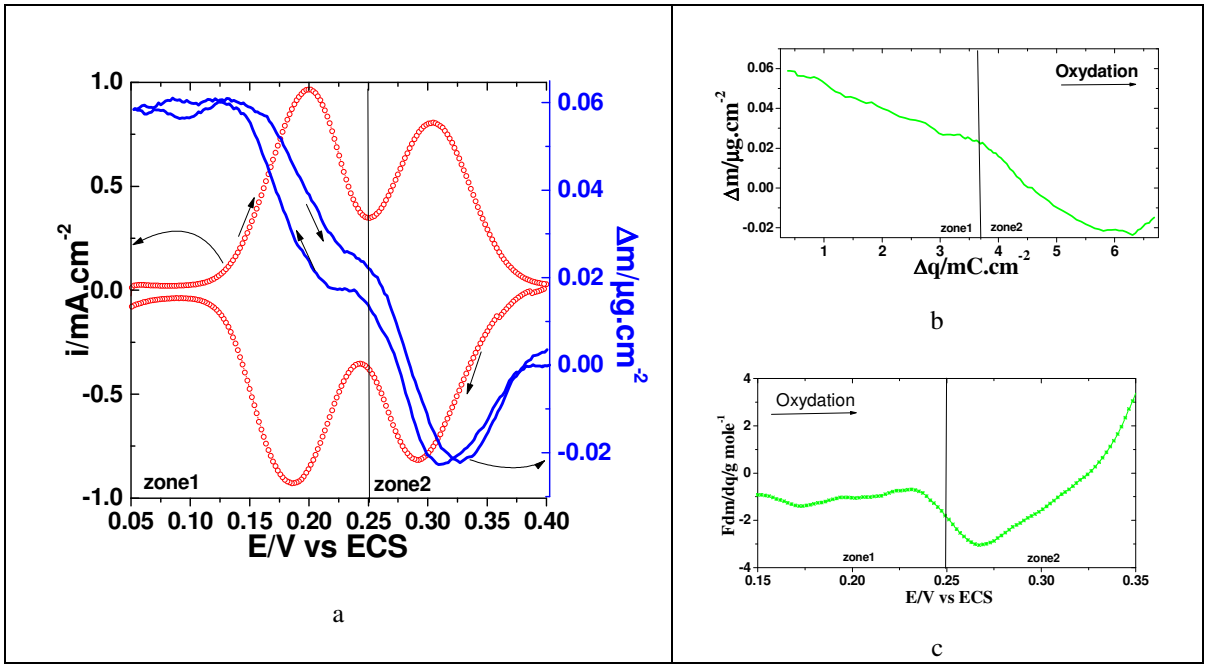


Figure IV- 26: Courbes i-E, Δm-E (a), Δm-Δq (b) et *Fdm/dq*-E (c) d'un film Ppy-HPA pour un balayage de potentiel entre 0,05V et 0,4V vs ECS pour une vitesse de balayage 20 mV.s^{-1}.

La masse molaire des espèces qui participent au processus de compensation de charge du film a également été calculée à partir de la pente de la courbe Δm-Δq (figure IV-26b). Pour la première zone de potentiel, une masse moyenne d'environ 1 g.mole^{-1} est obtenue ce qui correspond à la participation de protons. Tandis que pour la deuxième zone de potentiel, une masse d'environ 2 g.mole^{-1} correspond à la participation de plusieurs espèces comme l'expulsion de protons (m = 1 g.mole^{-1}) et de solvant (m = 18 g.mole^{-1}) lors de l'oxydation du film.

La valeur de *Fdm/dq* a aussi été calculée à partir du courant et de la masse (équation IV-11). Celle-ci permet d'estimer la nature des espèces qui participent à la compensation de charge à chaque valeur de potentiel.

$$F\frac{dm}{dq} = F\frac{dm/dt}{dq/dt} = F\frac{dm/dt}{I} \qquad \text{(IV- 11)}$$

La figure IV-26c permet d'estimer la masse molaire des espèces impliquées dans la compensation de charge à partir des valeurs de *Fdm/dq*. Elle varie de façon différente pour les deux réactions redox des HPAs. Au premier pic redox (0,15V-0,25V vs ECS), la valeur de Fdm/dq ne change pratiquement pas et une masse de 1 $g.mole^{-1}$ est trouvée correspondant uniquement à la masse du proton. Au deuxième pic (0,25-0,32V vs ECS), la valeur de Fdm/dq varie avec le potentiel et a une valeur maximale de -3,0 $g.mole^{-1}$ à 0,27V vs ECS, ce qui indique que le processus de compensation de charge est dû à la participation de plusieurs espèces. Par exemple, pour des potentiels entre 0,3V et 0,35V, la valeur Fdm/dq varie de -1 à 2 $g.mole^{-1}$ ce qui pourrait se traduire par la participation du solvant qui serait expulsé quand le proton est inséré. Par conséquent, la compensation de charge est essentiellement due à l'insertion de protons pour tout le domaine de potentiel et est associée à du solvant libre qui apparaît vers les potentiels plus anodiques.

3.2 Etude par *ac*-électrogravimétrie

En utilisant la technique d'*ac*-électrogravimétrie, la nature chimique des espèces ainsi que la cinétique de transfert de charge peuvent être mis en évidence. Les différentes fonctions de transfert expérimentales et calculées du film Ppy-HPA sont présentées sur la figure IV-27 à un potentiel de 0,295 V vs ECS. L'ajustement de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, (figure IV-27a) sous WINCLFS basé sur l'équation (III-14) permet d'estimer les paramètres associés à celle-ci dans le cadre de notre modèle de films poreux. La cinétique est liée à un processus de transfert ionique qui contrebalance le transfert électronique. Les valeurs des résistances obtenues sont identiques pour les deux types de transfert ionique (de 0,25 Ω) et électronique (de 0,25 Ω). De plus, une valeur de 2,4 Ω.cm a également été estimée pour la résistivité dans les pores à partir de la courbe d'impédance électrochimique. Il est à noter qu'une pente à 45° a été observée aux fréquences moyennes (100 et 10 Hz) sur le diagramme d'impédance électrochimique (figure IV-27a). Celle-ci est due à la répartition de potentiel liée à la chute ohmique de l'électrolyte selon l'axe du pore dans le film.

La fonction de transfert $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ présente une seule boucle (figure IV-27b). Cette boucle correspond à une seule espèce participant à la compensation de charge. L'ajustement sous WINCLFS basé que l'équation (III-18) permet d'extraire les valeurs de la résistance de transfert ionique 1,43 Ω et de la capacité d'insertion $4{,}57.10^{-2}$ F.

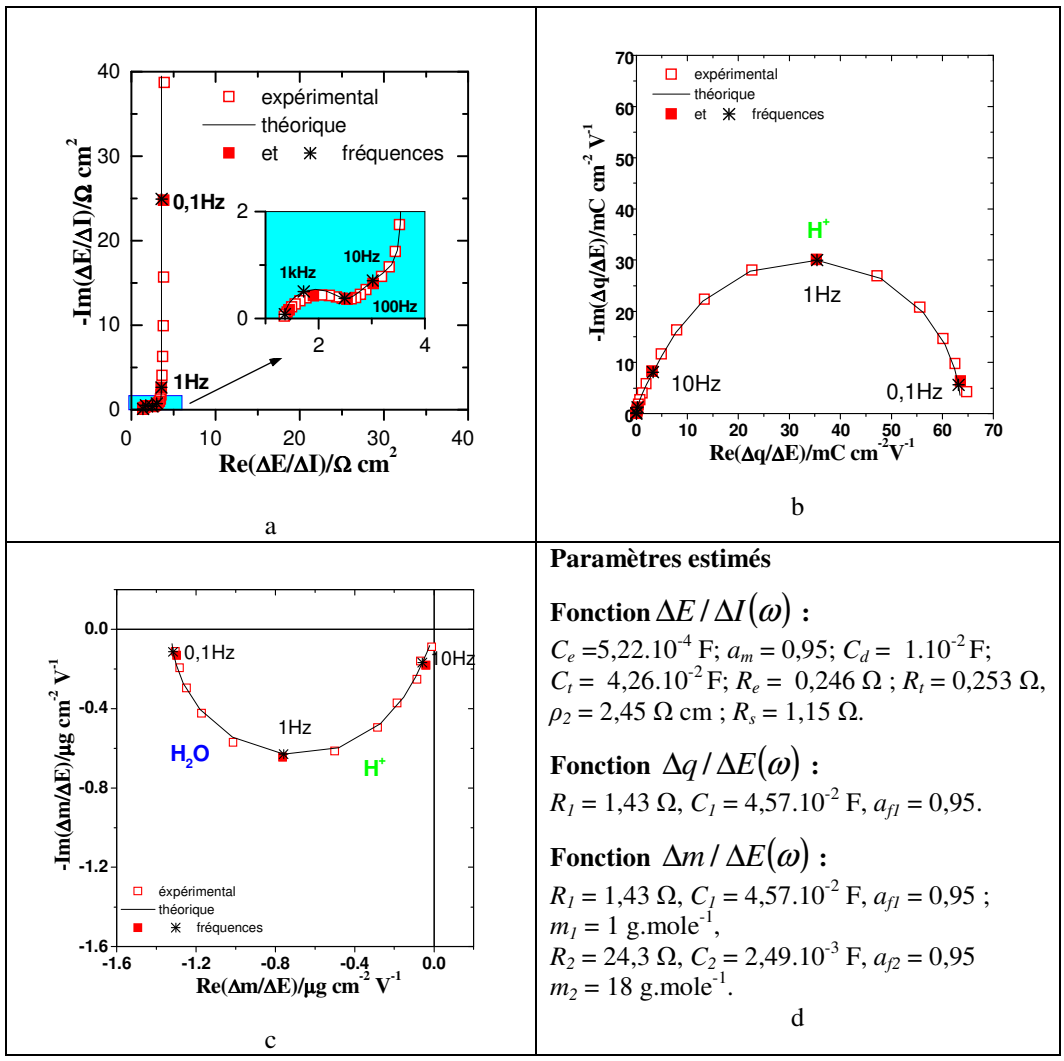


Figure IV-27 : Fonctions de transfert expérimentales et calculées (a, b, c) avec les paramètres estimés (d) à à 0,295 V vs ECS pour un film de Ppy- HPA dans $HClO_4$ 0,5M.

Dans le diagramme de la fonction de transfert $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ (figure IV-27c), un demi-cercle qui se situe dans le troisième quadrant, correspond à l'expulsion de cations ou à l'expulsion de cation et de solvant libre. L'ajustement sous WINCLFS basé sur l'équation (III-19) a été a effectué en prenant en compte deux espèces (proton et solvant libre). La courbe électrogravimétrique n'est bien ajustée qu'en utilisant les valeurs R_i et C_i estimées à partir de la fonction charge/potentiel et pour une masse de 1 g.mole^{-1} correspondant au proton. Enfin, la contribution du solvant libre associée à la compensation de charge est déterminée avec une résistance de transfert de 24,3 Ω et une capacité d'insertion de 2,49.10^{-3} F. Toutefois, les deux boucles sont regroupées dans le diagramme de la fonction de transfert masse/potentiel (figure IV-27c) car les constantes de temps d'insertion des deux espèces, calculées à partir de l'équation (III-17), sont très proches. Par conséquent, pour compenser les charges positives créées par un changement anodique imposé au film Ppy-HPA, un cation est expulsé et accompagné par du solvant libre avec des cinétiques quasi-identiques. En effet,

l'analyse des données permet de montrer que c'est le solvant libre et non pas de solvant lié à H_3O^+ qui est expulsé.

De façon similaire, des ajustements ont été effectués à tous les potentiels entre 0,14V et 0,32V vs ECS. Nous analysons maintenant l'influence du potentiel sur les paramètres caractéristiques du film de Ppy-HPA.

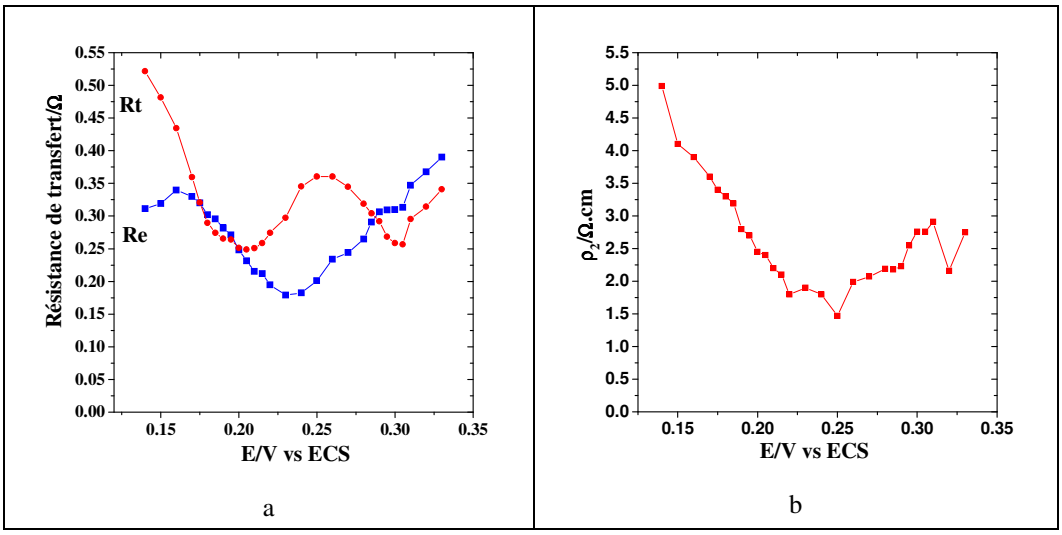


Figure IV-28: Variation de différents paramètres estimés à partir de la fonction de l'impédance électrochimique selon le potentiel pour un film Ppy-HPA dans $HClO_4$ 0,5M.

La figure IV-28 montre la variation de la résistance de transfert électronique, R_e, et de la résistance de transfert ionique, R_t, estimées à partir de l'impédance électrochimique. Les valeurs minimales de la résistance ionique sont obtenues autour de 0,2V et de 0, 3V vs ECS alors que la valeur minimale de la résistance de transfert électronique est obtenue à 0,23V. Cela veut dire que quand les deux réactions redox de $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ (réactions (IV-9,10)) ont lieu, les échanges de protons à l'interface film/électrolyte sont favorisés tandis que le transfert électronique à l'interface électrode/film est légèrement ralenti. Nous constatons donc un contrôle mixte de la cinétique de la compensation de charge qui est un processus rapide. Dans les applications de type catalytique, les cinétiques rapides de transfert électronique et protonique sont un des facteurs importants qui influencent directement l'activité catalytique du système[209].

La figure IV-28 montre une augmentation de la résistivité dans les pores du film Ppy-HPA avec le déplacement cathodique du potentiel. Cela pourrait résulter de l'appauvrissement des cations dans le pore quand le film est réduit ce qui conduirait à une augmentation de sa résistivité.

Les variations de K_i, G_i, dC_i/dE et ΔC_i ont été présentées sur la figure IV-29. Nous remarquons que la constante de temps d'insertion du proton diminue quand les deux réactions redox de $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ ont lieu car la valeur K_i atteint deux valeurs minimales à des potentiels de 0,18V et 0,29V vs ECS. Par contre, la cinétique d'insertion des protons est plus rapide que

celle du solvant libre quelque soit le potentiel imposé au film sauf aux potentiels entre 0,29 et 0,3V vs ECS où les cinétiques des deux espèces sont proches. Comme la valeur de G_i du proton est inversement proportionnelle à la résistance de transfert protonique, il est normal que les valeurs maximales soient trouvées aux potentiels de 0,3V et 0,2V vs ECS. Cette valeur est beaucoup plus grande que celle du solvant.

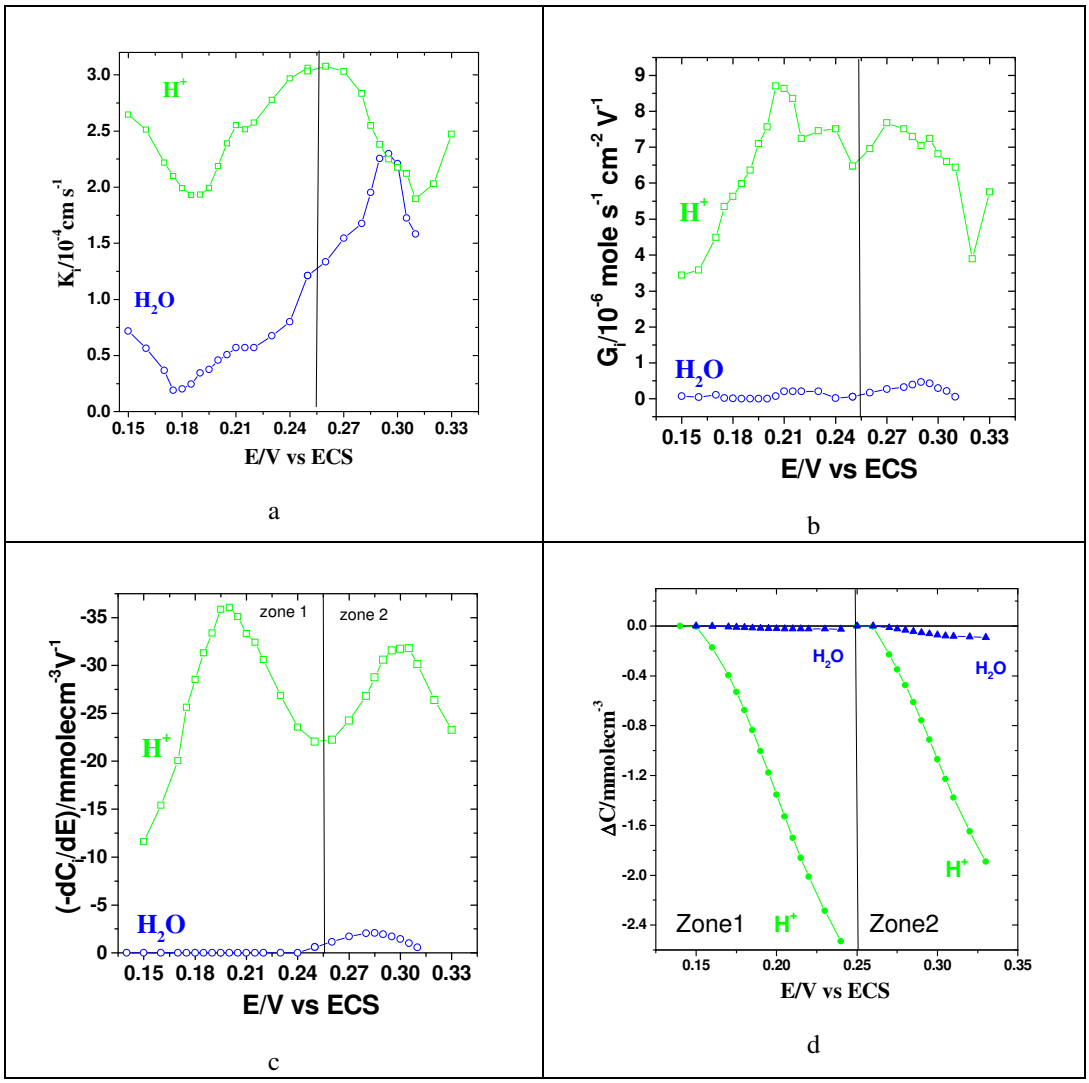


Figure IV-29: Variation de K_i (a), G_i (b) dC_i / dE (c), et ΔC_i (d) selon le potentiel pour un film Ppy- HPA dans $HClO_4$ 0,5M.

L'évolution de dC_i / dE du proton est quasiment identique à celle du courant mesuré en électrogravimétrie cyclique. Ceci veut dire que la compensation de charge du film est évidemment due à la participation des protons mais elle est aussi accompagnée d'un faible transfert d'eau dans chaque zone de potentiel. Pourtant, le rôle du solvant est plus significatif dans la deuxième zone alors que le rôle des protons est légèrement plus important dans la première zone. En observant la variation de concentration des deux espèces (figure IV-4d), le solvant contribue pour 1% dans la première zone et pour 4,6% dans la deuxième zone par rapport au flux total de matière échangée au cours du processus réactionnel. L'échange du

solvant entre les deux états réduit et oxydé durant la deuxième réaction redox des HPAs est quatre fois plus grand par rapport à celui lié à la première réaction aux potentiels plus cathodiques. Ce résultat est compatible avec la masse molaire calculée par voltammétrie cyclique où nous obtenons tout d'abord une masse de 1 $g.mole^{-1}$ et puis, une masse de 2 $g.mole^{-1}$ selon les zones de potentiel. L'évolution de la résistivité de l'électrolyte dans les pores du film peut s'expliquer par les différentes quantités d'espèces insérées dans les pores du film. Quand le film est oxydé, la résistivité du pore diminue significativement dans la première zone. Ceci est dû majoritairement à une quantité important de protons (2,53 $mmole.cm^{-3}$) insérée dans le film. Pour la deuxième zone, une quantité plus faible de protons (1,89 $mmole.cm^{-3}$) est obtenue alors qu'une quantité plus importante de solvant (0,091 $mmole.cm^{-3}$) est libérée ce qui induit un changement de la résistivité plus faible.

Le mouvement des protons est dû aux propriétés acido-basiques des espèces réduites de $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$. Quand la réduction a lieu, la basicité des HPAs augmente et par conséquent, les HPAs ont tendance à devenir protonés (équations IV-9,10). La faible quantité d'eau détectée peut être due à la structure microporeuse de la matrice Ppy qui est perméable à l'eau. Nous supposons que l'eau peut s'échanger à l'interface des pores de la matrice de polypyrrole. Ceci est cohérent avec les travaux de l'équipe M. J. Ariza[210] qui ont montré que le film Ppy est de plus en plus hydraté quand il devient oxydé.

3.3 Conclusion

Dans ce paragraphe, la cinétique globale et les échanges de protons et de solvant libre à l'interface film/électrolyte ont été mis en évidence avec un film polarisé. Le transfert ionique et le transfert électronique pour le système Ppy-HPA sont rapides car les valeurs de résistance déterminées sont relativement faibles. Dépendant du potentiel appliqué, la cinétique globale est contrôlée à la fois par le transfert ionique et par le transfert électronique. Le proton joue un rôle important dans la compensation de charge quelque soit le potentiel imposé au sein du film Ppy-HPA. Ce phénomène résulte des propriétés acido-basiques des espèces réduites de $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$. Une faible quantité d'eau, intervenant dans le processus réactionnel du film, a été également déterminée.

4 Structure bicouche : Film électroactif/Membrane échangeuse de proton

4.1 Bleu de Prusse/Nafion

Le Nafion®, basé sur un polymère de l'acide poly(perfluorosulfonique), se présente depuis 1960[211] comme une des meilleures membranes échangeuses de protons pour réaliser des piles à combustibles de type PEMFC (en anglais PEMFC : Proton Echange Membrane Fuel Cell). Ces atouts sont une grande stabilité thermique et mécanique lors du fonctionnement de la pile. A l'heure actuelle, il y a encore beaucoup d'études menées sur le Nafion® afin de mieux connaître les relations entre ses propriétés physicochimiques et sa structure ainsi que les phénomènes de transfert d'espèces entre celui-ci et un électrolyte. Malheureusement, pour ce dernier point, il reste encore du travail à faire. Au laboratoire, la technique d'électrogravimétrie a été retenue afin de mettre en évidence, pour la première fois, le mouvement des espèces (chargées comme les cations et les anions et non chargé comme le solvant) à l'interface film/électrolyte et aussi de les identifier.

Dans les précédents travaux, la technique d'électrogravimétrie a été mise au point pour étudier des films électroactifs, c'est-à-dire conducteur ionique et électronique, comme le polypyrrole[163] ou le Bleu de Prusse.[212,213] En mesurant simultanément l'impédance électrochimique qui concerne l'aspect charge électrique et une fonction de transfert électrogravimétrique qui concerne l'aspect masse, le rôle de chaque ion participant au processus de compensation de charge a pu être établi lorsque le film électroactif est réduit ou oxydé. Cependant, le Nafion est seulement un conducteur ionique, et ne peut être étudié directement sur l'électrode d'or de la microbalance à quartz,. Un film médiateur permettant un échange ionique avec le Nafion et un échange électronique avec l'électrode d'or est nécessaire. Selon la littérature, il a été montré que, par voltammétrie cyclique, la stabilité d'un film de PB est significativement améliorée en milieu KCl et NaCl à pH acide quand le film de PB est recouvert par une couche de Nafion[181,214]. De plus, les auteurs ont montré que la présence de cette couche ne change pas la réponse électrochimique du film de PB où le processus faradique est dû à la participation de cation alors que l'anion n'a pas été détecté. Pour cette raison, nous avons choisi le Bleu de Prusse comme film médiateur pour étudier des films de Nafion par électrogravimétrie. Les réponses électrochimiques de la structure PB/ Nafion® ont été obtenues par cette technique pour la première fois[215] dans deux milieux différents HCl 0,05M et KCl 0,05M + HCl 0,05M. Nous avons montré que le transfert cationique est assuré majoritairement par l'ion hydronium mais est aussi accompagné du mouvement du solvant libre. Ainsi, malgré le caractère conducteur protonique du Nafion®, la technique d'électrogravimétrie a révélé que d'autres espèces, comme l'anion Cl^-, pouvaient se

déplacer à travers le film lors du processus de compensation de charge de la structure PB/ Nafion®117.

Dans ce travail, la structure bicouche PB/Nafion a été étudiée à différentes concentrations de KCl - pH 5,4. Afin de comparer avec les résultats obtenus pour le film de PB, présentés au paragraphe 1.3 de ce chapitre, les mêmes conditions expérimentales ont été utilisées. En effet, un pré-conditionnement a été effectué pendant une heure dans KCl 0,1M. Les mesures électrochimiques ont été effectuées sur la même structure bicouche PB/Nafion de 250 nm en augmentant la concentration de KCl de 0,01M à 0,5M. A chaque concentration, la mesure d'électrogravimétrie cyclique a été effectuée pendant environ 3 cycles afin d'obtenir un film bien équilibré avant de réaliser la mesure d'*ac*-électrogravimétrie à 0,25V vs ECS.

4.1.1 Electrogravimétrie cyclique

Les courbes d'électrogravimétrie cyclique de la structure PB/Nafion à différentes concentrations de KCl sont présentées dans la figure IV-30a. Les mêmes allures de courbes courant-potentiel et masse-potentiel pour le film de PB seul (figure IV-12) et la structure bicouches PB/Nafion, sont à remarquer. Cela indique que la réponse électrochimique ne change pas significativement quand le film de PB est recouvert par une couche de Nafion et que le processus Faradique de la structure bicouche est principalement dû au film de PB.

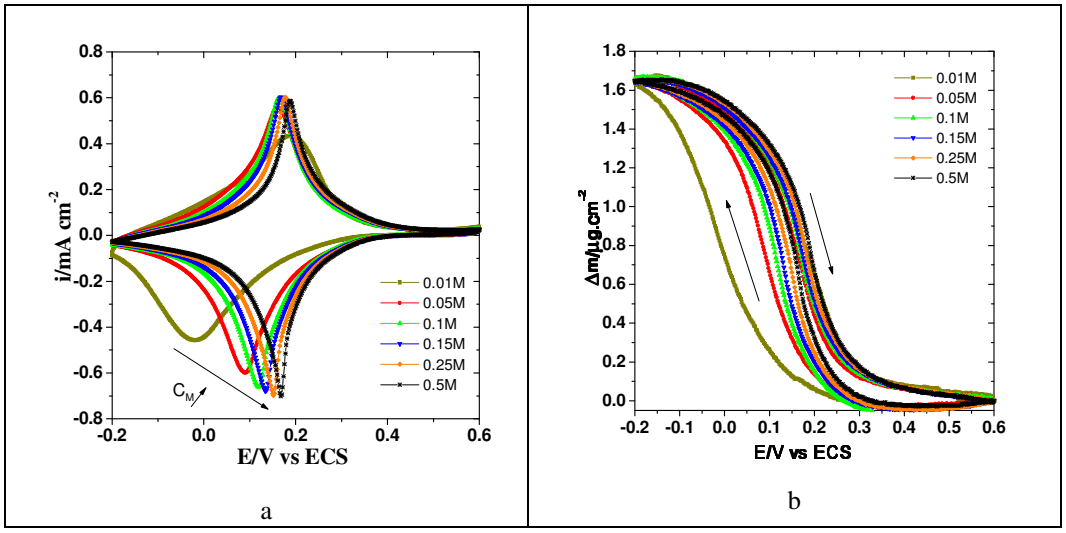


Figure IV-30 : Courbes d'électrogravimétrie cyclique: i-E (a) et Δm-E (b) pour un film de PB/Nafion cyclé entre -0,2 et 0,6V vs ECS à une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1}, pour différentes concentrations de KCl.

Bien que le potentiel formel (Tableau IV-3) lié à la conversion PB↔ES se déplace vers les potentiels cathodiques avec la diminution de la concentration de KCl, il est légèrement plus anodique que celui du film PB seul pour les mêmes concentrations en KCl. L'ajustement linéaire de la dépendance du potentiel formel en fonction du logarithme de la concentration de KCl nous donne une valeur de 55 mV/décade. Elle est plus proche de la valeur théorique de 59 mV/décade prévue par l'équation Nernst que celle trouvée pour le film

de PB seul (43 mV/décade). Cela veut dire que la couche de Nafion améliore la réponse électrochimique du film de PB.

Les charges anodiques (Q_a) et cathodiques (Q_c) calculées (tableau IV-3) sont égales à chaque concentration mais elles sont plus importantes avec la couche de Nafion que sans. Ceci implique qu'il y a plus d'espèces chargées qui participent à la réaction PB↔ES. Cela revient à augmenter l'électroactivité du film de PB grâce à la couche de Nafion.

C_M (mole/l)	log(C_M)	E_a (V)	E_c (V)	E_{p-p} (V)	Q_c (mC cm^{-2})	Q_a (mC cm^{-2})	$\Delta m/\Delta E_c$ (µg cm^{-2} V^{-1})	$\Delta m/\Delta E_a$ (µg cm^{-2} V^{-1})
0,01	-2	0,189	-0,02	0,085	5,41	5,351	-0,733	-4,991
0,05	-1,3	0,162	0,09	0,126	5,421	5,32	-1,416	-2,972
0,1	-1	0,167	0,12	0,144	5,158	4,937	-1,822	-3,339
0,15	-0,83	0,168	0,134	0,151	4,949	4,949	-2,028	-3,413
0,25	-0,6	0,177	0,152	0,165	4,700	4,700	-2,376	-3,865
0,5	-0,3	0,187	0,166	0,177	4,432	4,432	-2,895	-4,608

Tableau IV-3: Paramètres évalués à partir des courbes d'électrogravimétrie cyclique pour la structure bicouche PB/Nafion en fonction de la concentration de KCl.

Les différences de masse entre les deux potentiels extrêmes, -0,2V et 0,6V vs ECS, (figure IV-30b) sont pratiquement égales (≈1,65 µg cm^{-2}) pour le sens cathodique et anodique et ne changent pratiquement pas avec la concentration de KCl. Comme le Nafion favorise l'insertion des cations K^+ et H_3O^+, la masse totale échangée de la structure bicouche est donc plus importante que celle du film de PB seul (figure IV-12b).

A partir des courbes masse-potentiel, nous avons également calculé les pentes anodiques $\Delta m/\Delta E_a$, et cathodiques $\Delta m/\Delta E_c$ pour des potentiels entre 0,2 et 0,3V vs ECS (tableau IV-3). Nous observons un écart entre les valeurs cathodiques et anodiques à chaque concentration et ces valeurs augmentent avec la concentration de KCl.

4.1.2 Ac-électrogravimétrie

La figure IV-31 montre les deux fonctions de transfert expérimentale et calculées de la bicouche PB/Nafion à 0,25V vs ECS dans une solution de KCl 0,15M - pH 5,4. Basé sur le modèle de film poreux, présenté dans le chapitre II, les deux fonctions de transfert expérimentales ont été ajustées de façon séparée. L'impédance électrochimique représente toujours le comportement d'une électrode bloquante. En effet, le transfert électronique intervient aux hautes fréquences avec une valeur de R_e de 5 Ω alors que le transfert ionique, R_t = 285 Ω, s'effectue dans le pore avec une distribution de potentiel aux basses fréquences (ρ_2 = 27 Ω cm). Il est à noter que la pente de 45° qui apparaît entre 10 et 100 Hz est supposée ne pas être due à la diffusion de matière dans le film mais à la chute ohmique selon l'axe du pore. L'ajustement avec deux cations, K^+ et H_3O^+, a été effectué pour la fonction électrogravimétrique qui présente deux boucles avec deux constantes de temps bien distinctes.

Les paramètres ajustés R_c, C_c pour chaque cation permettent de calculer les constantes K_c et G_c (éq III-16,-17) qui caractérisent la cinétique d'insertion ionique à l'interface film/solution.

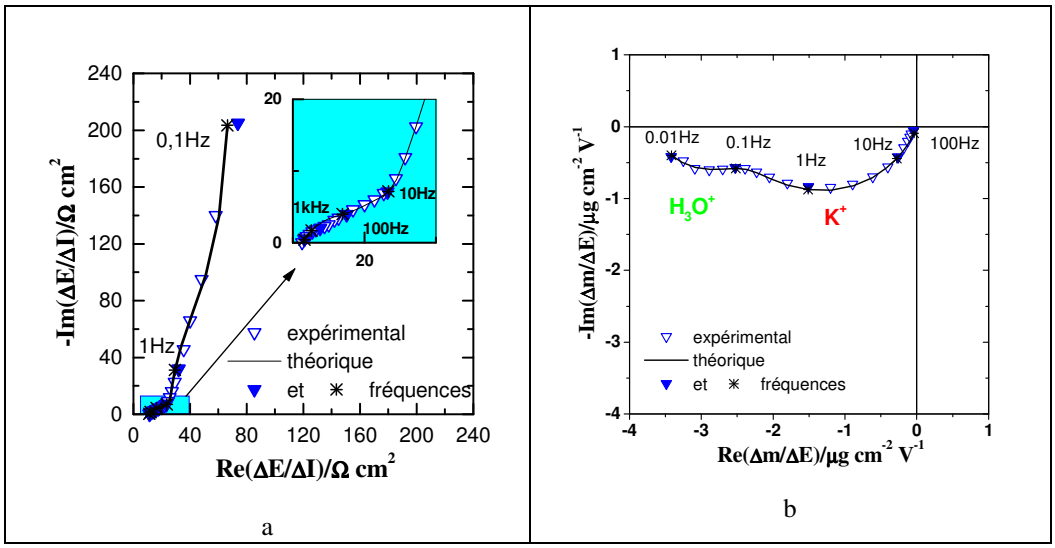


Figure IV-31: Fonctions de transfert expérimentales et calculées à 0,25V avec les paramètres estimés $C_e = 8{,}36\ 10^{-4}$ F ; $a_m = 0{,}8$; $C_d = 5{,}06\ 10^{-3}$ F; $C_t = 3{,}36\ 10^{-3}$F ; $R_e = 5\ \Omega$; $R_t = 285\ \Omega$, $\rho_2 = 27\ \Omega$ cm ; $R_s = 11{,}9\ \Omega$; pour $\Delta E / \Delta I(\omega)$ (a) et $R_{c1} = 100\ \Omega$; $C_{c1} = 6{,}11\ 10^{-3}$ F ; $a_{f1} = 0{,}77$; $m_{c1} = 39$ g mole^{-1}, $R_{c2} = 2230\ \Omega$; $C_{c2} = 6{,}07\ 10^{-3}$ F ; $a_{f2} = 0{,}85$; $m_{c2} = 19$ g mole^{-1} pour $\Delta m / \Delta E(\omega)$ (b). Bicouche PB/Nafion dans KCl 0,15M.

Comparons maintenant les résultats obtenus pour les deux structures, PB seul et PB/Nafion, pour différentes concentrations de KCl.

- *Impédance électrochimique*

L'impédance électrochimique du film de PB/Nafion à 0,25V vs ECS, à différentes concentrations de KCl est présentée dans la figure IV-32a. Les mêmes ajustements sous WINCLNSF sont effectués pour toutes ces concentrations dans le cadre de notre modèle de film poreux

Comme dans le cas de PB, nous observons que les deux résistances R_e et R_t diminuent avec l'augmentation de la concentration de KCl (figure IV-32b) et que le processus de transfert de charge global est toujours contrôlé par le transfert ionique car la résistance de transfert ionique est plus importante que celle de transfert électronique quelque soit la concentration de KCl étudiée (figure IV-32b). Pourtant, les cinétiques de transfert de charge sont plus rapides dans le cas de PB/Nafion où les résistances R_e et R_t sont plus petites. De plus, le rapport entre R_e et R_t décroit légèrement avec l'augmentation de concentration de KCl dans le cas de PB alors qu'il diminue beaucoup dans le cas de PB/Nafion. Cela signifie que le transfert électronique intervient de plus en plus au cours du processus de transfert de charge global mais celui-ci reste fortement contrôlé par le transfert ionique qui est ralenti par la présence du Nafion.

L'ajustement de la courbe d'impédance électrochimique nous permet de calculer également la résistivité du pore. Cette dernière a la même évolution en fonction de la concentration que les résistances R_e, R_t et R_s, elle décroit avec l'augmentation de la concentration. De plus, la résistivité du pore est plus petite pour le cas de PB/Nafion.

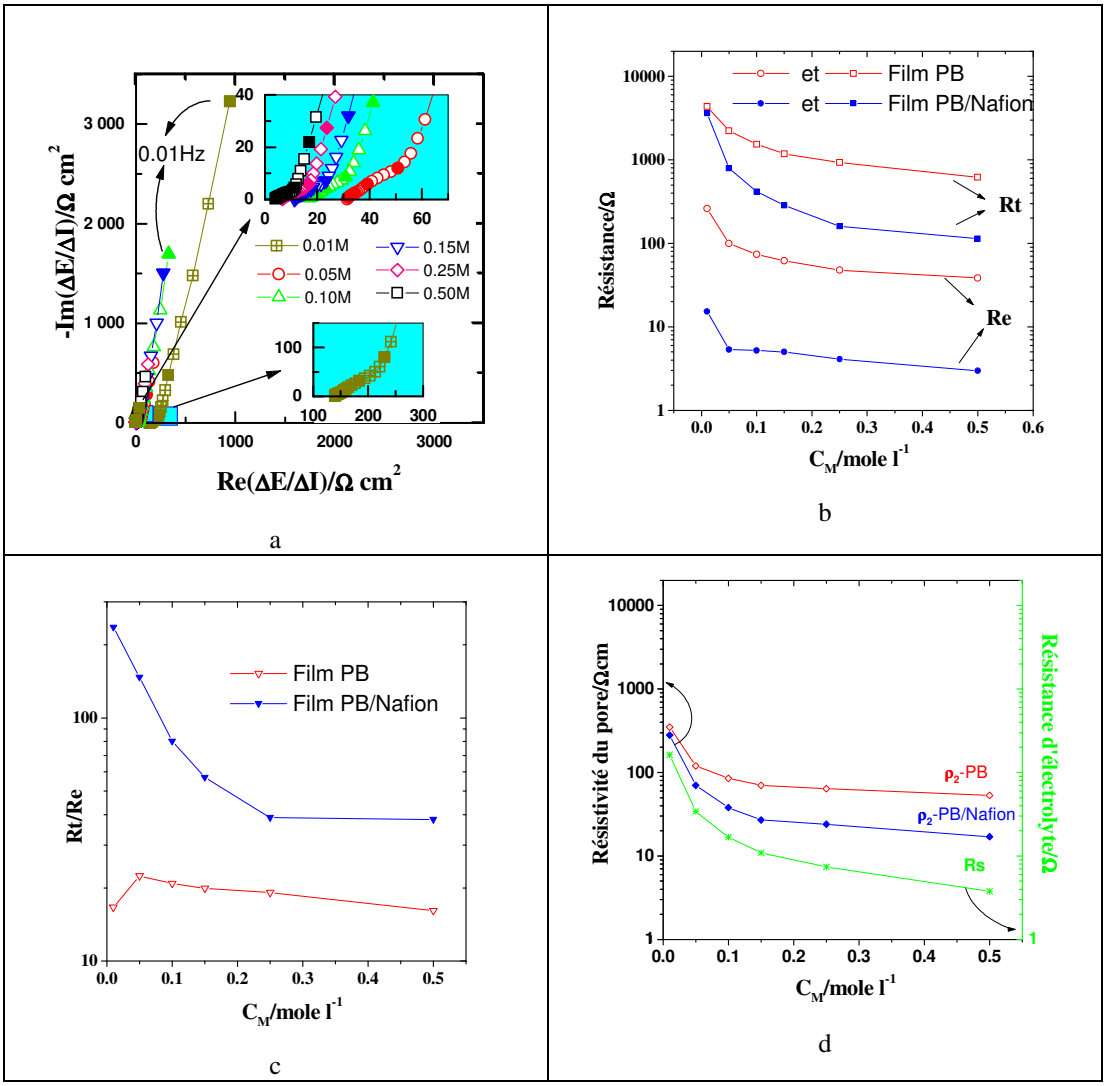


Figure IV-32 : Diagrammes d'impédance électrochimique (a) et variation des paramètres estimés (b,c,d) à partir de l'impédance électrochimique en fonction de la concentration de KCl - pH 5,4 à 0,25V vs ECS.

- *Ac-électrogravimétrie*

La figure IV-33a compare les fonctions de transfert électrogravimétrique, $\Delta m / \Delta E(\omega)$ selon la concentration en KCl, de la même structure bicouche de PB/Nafion au potentiel 0,25V vs ECS. En effet, en augmentant la concentration en KCl, il y a plus d'espèces échangées à l'interface Nafion/solution, ce qui implique que la taille de la boucle augmente avec la concentration.

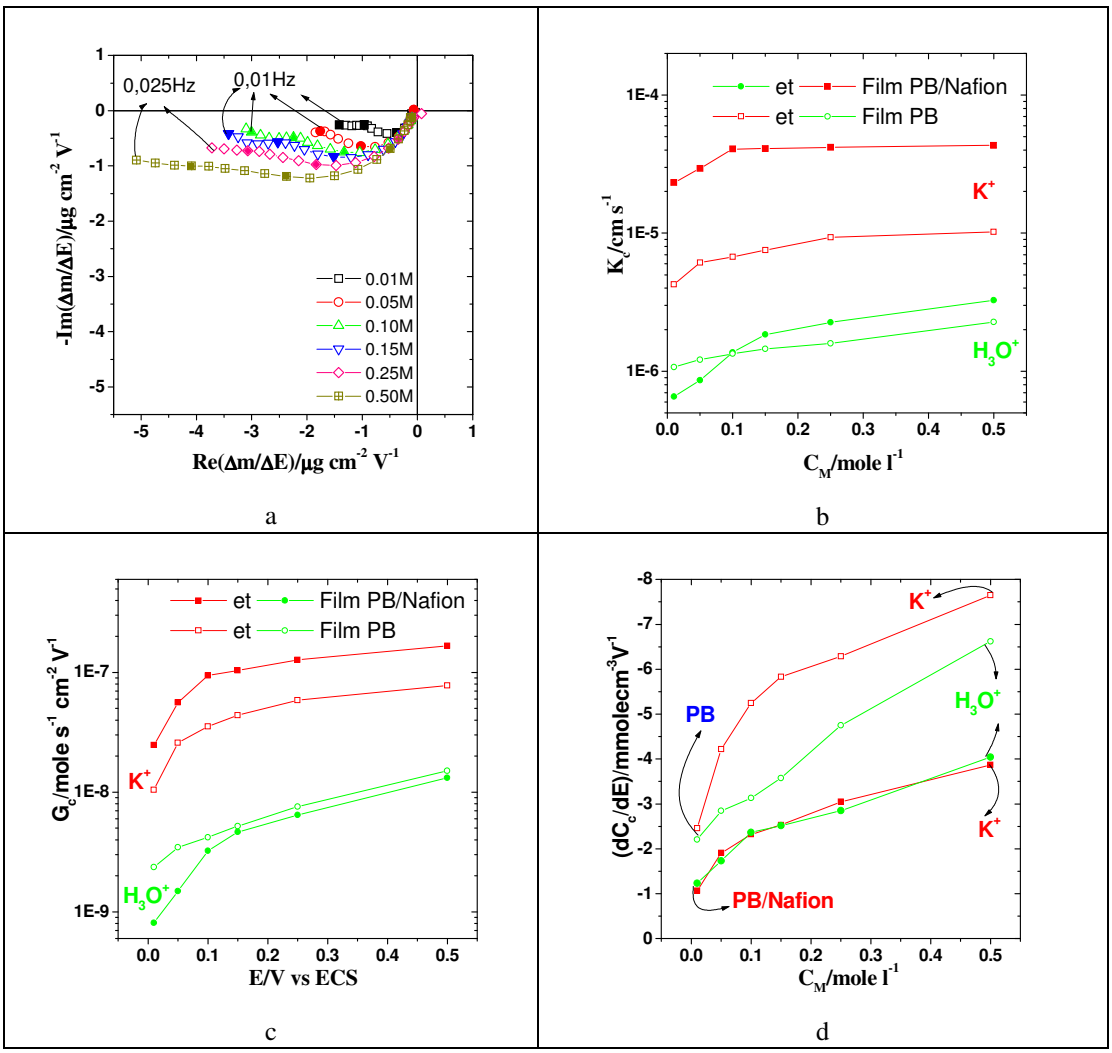


Figure IV-33: Diagrammes électrogravimétriques (a) et variation des paramètres calculés (b,c,d) à partir de $\Delta m / \Delta E(\omega)$ à 0,25V vs ECS, en fonction de la concentration de KCl et pH 5,4.

Remarquons que la mesure à une fréquence de 0,025 Hz des courbes de $\left|\frac{\Delta m}{\Delta E}\right|$ correspond approximativement à une fréquence de balayage à 20 mV.s^{-1} pour une gamme de 0,8 V en électrogravimétrie cyclique. Les valeurs du module $\left|\frac{\Delta m}{\Delta E}\right|$ extraites des diagrammes électrogravimétriques augmentent avec la concentration de KCl (tableau IV-4). Comme dans le cas de PB, elles sont plus proches des valeurs anodiques pour les concentrations comprises entre 0,15M et 0,5M et plus proches des valeurs anodiques calculées à partir de l'électrogravimétrie cyclique (tableau IV-4) pour les concentrations comprise entre 0,01M et 0,1M.

C_M(mole/l) (µg cm^{-2}V^{-1})	0,01	0,05	0,1	0,15	0,25	0,5
$\Delta m/\Delta E_c$	-0,733	-1,416	-1,822	-2,028	-2,376	-2,895
$\Delta m/\Delta E_a$	-4,991	-2,972	-3,339	-3,413	-3,865	-4,608
$\left\lvert\frac{\Delta m}{\Delta E}\right\rvert_{0,025\,Hz}$	1,219	1,632	2,730	3,140	3,779	5,161

Tableau IV-4: Valeurs $\left|\frac{\Delta m}{\Delta E}\right|$ pour le film de PB selon la concentration de KCl et comparaison avec Δm/ΔE obtenues en électrogravimétrie cyclique.

Comparons maintenant les constantes caractéristiques K_c et G_c en fonction de la concentration (figure IV-33b,c). Comme dans le cas de PB, les constantes K_c et G_c du cation K^+ augmentent avec la concentration de KCl et ont tendance à saturer vers les concentrations supérieure à 0,25M. La cinétique du transfert de K^+ est plus rapide en présence de la couche de Nafion car les constantes K_c et G_c de K^+ sont plus grandes pour la structure PB/Nafion (figure IV-14b,c).

Bien que la concentration de protons ne change pas avec l'augmentation de concentration de KCl, les constantes K_c et G_c du cation H_3O^+ augmente avec la concentration de KCl. Ceci veut dire que le rôle de H_3O^+ devient de plus en plus important dans le processus de compensation de charge vers les fortes concentrations en KCl. La couche de Nafion favorise l'insertion de H_3O^+ vers les concentrations de KCl plus importantes, entre 0,1M et 0,5M, où la constante K_c de H_3O^+ est plus grande. Remarquons que la constante G_c de H_3O^+ est plus petite pour la bicouche PB/Nafion mais elle est plus proche de celle de PB en augmentant la concentration. Il est à noter que la présence de la couche de Nafion ne mofidife pas beaucoup la cinétique de transfert de H_3O^+.

La valeur dC_c / dE a été également calculée pour les deux cations K^+ et H_3O^+. Bien que les constantes K_c et G_c de K^+ soient plus grandes que celles de H_3O^+, nous obtenons pratiquement les mêmes valeurs dC_c / dE pour les deux cations quelque soit la concentration de KCl. Cela indique que les deux cations K^+ et H_3O^+ joue un rôle comparable dans le processus de compensation de charge de la structure PB/Nafion tandis que le K^+ joue le rôle prépondérant dans le cas de PB seul.

4.1.3 Conclusion

L'étude par électrogravimétrie de la structure PB/Nafion®117 à différentes concentrations de KCl nous permet d'estimer, d'une manière aisée, le rôle des deux cations qui interviennent dans le processus de compensation de charge. Le processus faradique au

sein de la structure PB/Nafion est uniquement dû à la réaction PB↔ES du film PB dont l'électroneutralité est maintenue majoritairement par l'insertion de K^+. Ceci implique une cinétique plus rapide pour le K^+ par rapport au H_3O^+ pour les deux structures PB et PB/Nafion. La présence de la couche de Nafion favorise l'insertion de H_3O^+ ce qui implique que le rôle de H_3O^+ est plus important dans le processus de compensation de charge pour la structure bicouche PB/Nafion.

4.2 Ppy-HPA/MH

Les matériaux hybrides sont envisagés pour obtenir de nouvelles membranes dans les piles à combustible permettant un fonctionnant à des températures plus élevées. Par exemple, les matériaux hybrides organique-inorganique[216], utilisés comme membranes échangeuse protoniques, sont proposés pour remplacer les membranes classiques de type Nafion®. Ils permettraient, en plus de leur coût moins important de fabrication, de travailler à des températures de fonctionnement plus élevées (120°C-180°C). Ce qui conduirait à un meilleur rendement des piles. Pour cette raison, le laboratoire LCMCP, a synthétisé de nouvelles membranes hybrides organique-inorganique, grâce à la technique sol-gel. La phase inorganique, de la silice mésoporeuse fonctionnalisée avec des groupement sulfoniques (-SO_3H)), assure la conductivité et la stabilité thermique. Tandis que la phase organique, des polymères fluorés chimiquement inertes, les poly (vinylidènefluorure co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP) apporte les propriétés mécaniques nécessaires, la flexibilité et l'étanchéité du système.

Dans ce paragraphe, nous avons étudié par *ac*-électrogravimétrie, les mouvements d'espèces, cations, anions et solvant, dans la membrane hybride et à l'interface membrane/solution. Comme le Nafion, la membrane hybride échangeuse de protons ne peut être étudiée directement sur l'électrode d'or de la microbalance à quartz car elle n'est pas conductrice électronique. Un film médiateur permettant l'échange ionique entre la membrane et le médiateur et l'échange électronique entre le médiateur et l'électrode d'or est nécessaire. Dans le paragraphe 4.3, nous avons montré qu'un film mince électroactif de polypyrrole dopé avec des hétéropolyanions (Ppy-HPA) peut échanger des protons avec l'électrolyte ($HClO_4$ 0,5M) sous polarisation. Le Ppy-HPA est donc un bon médiateur pour caractériser la membrane hybride (MH-SO_3H) en solution acide.

4.2.1 Electrogravimétrie cyclique

Les mesures d'électrogravimétrie cyclique ont été effectuées pour un film de polypyrrole dopé avec les hétéropolyanions (Ppy-HPA) seul et d'autre part pour deux structures bicouches de Ppy-HPA recouvertes de membranes hybrides contenant des groupements $-SO_3^-$ (Ppy-HPA/MH-SO_3H) et sans groupements $-SO_3^-$ (Ppy-HPA/MH), en milieu $HClO_4$ 0,5M.

La figure IV-34 présente les variations du courant et de la masse en fonction du potentiel. Les variations du courant observées sont pratiquement identiques pour les trois structures. Rappelons que l'électroactivité du film médiateur Ppy-HPA est uniquement due aux HPAs qui sont piégés dans la matrice conductrice de polypyrrole. Cela indique que les

deux pic redox correspondent aux deux réactions redox des HPAs (éq IV-9,10). La présence de la membrane hybride sans et avec les groupements sulfoniques ne modifie pas fondamentalement le processus faradique associé aux HPAs du film médiateur. Par exemple, la charge totale calculée à partir des courbes *i-E* est de 3,9 mC.cm^{-2} pour Ppy-HPA/MH, de 3,75 mC.cm^{-2} pour Ppy-HPA/MH-SO_3H et de 3,35 mC.cm^{-2} pour Ppy-HPA pour le premier pics redox aux potentiels entre 0,15V et 0,25V.

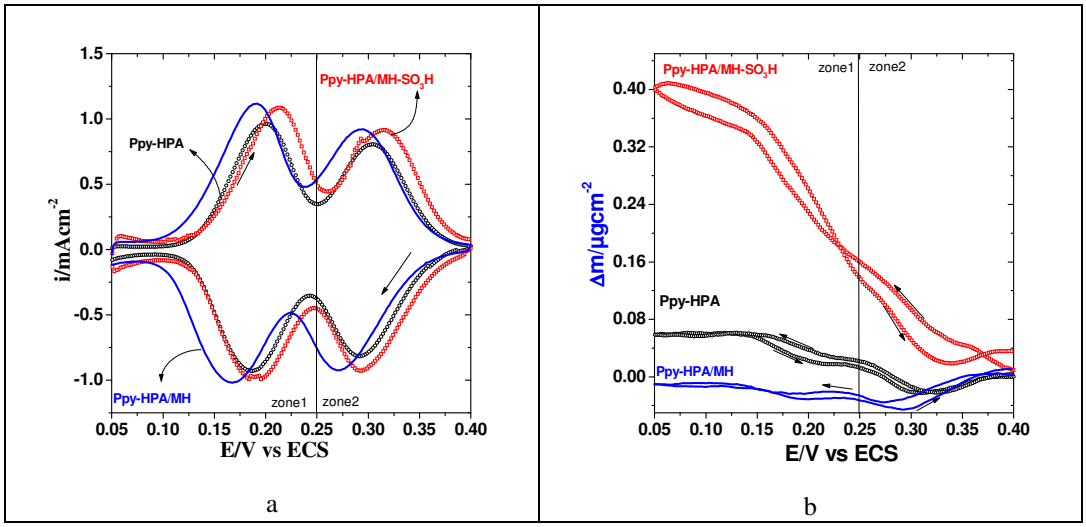


Figure IV-34: Courbes *i-E* (a) et Δm-E pour des tructures Ppy-HPA, Ppy-HPA/MH-SO_3^-H et Ppy-HPA/MH. Etude dans $HClO_4$ 0,5M avec un balayage de potentiel entre 0,05V-0,4V vs ECS et une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1}.

Les courbes Δ*m-E* pour les trois structures Ppy-HPA, Ppy-HPA/MH-SO_3H et Ppy-HPA/MH sont présentées sur la figure IV-34b pour des balayages en potentiels entre 0,05V et 0,32V. La masse augmente et diminue, relativement réversiblement, lors de la réduction et de l'oxydation, respectivement. Ceci veut dire que le processus faradique des trois structures est majoritairement dû aux échanges des protons. Cependant, les variations de la masse entre deux potentiels extrêmes sont très différentes pour les trois structures. Observons que la variation pour le premier pic redox pour la structure Ppy-HPA (0,03 µg.cm^{-2}) est 7 fois plus faible que celle de Ppy-HPA/MH-SO_3H (0,206 µg.cm^{-2}) mais elle est 3 fois plus importante que celle de Ppy-HPA/MH (0,009 µg.cm^{-2}). Il a été montré au paragraphe 3.1 de ce chapitre que le proton est le seul ion impliqué dans la deuxième réaction redox des HPAs entre 0,15V et 0,25V. Bien que la charge totale ne change pas significativement entre les trois structures, la variation de masse importante de la structure Ppy-HPA/MH-SO_3H signifie qu'il y a une autre espèce, non chargée, qui participe, dans le même sens que celui des protons, au processus électrochimique. Tandis qu'une variation de masse moins importante pour le film Ppy-HPA/MH comparée à celle de Ppy-HPA indique que d'autres espèces peuvent participer dans le sens inverse à celui des protons : soit du solvant, soit un anion en faible quantité qui n'augmente pas significativement la charge.

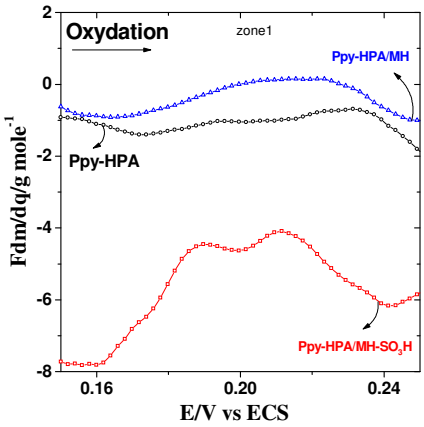


Figure IV-35: Fonction *Fdm/dq* calculée à partir des courbes électrogravimétries selon le potentiel pour les trois structures Ppy-HPA, Ppy-HPA/MH-SO_3^-H et Ppy-HPA/MH.

La valeur de la fonction *Fdm/dq* des trois structures en fonction du potentiel est présentée sur la figure IV-35. Aux potentiels entre 0,15V et 0,25V associés au premier pic redox, la valeur est autour de 1 g.mole^{-1} ce qui correspond à un proton dans le cas du film Ppy-HPA. Cette valeur varie de -8 à -4 g.mole^{-1} pour la structure Ppy-HPA/MH-SO_3H ce qui confirme que le solvant est associé au processus électrochimique. Dans le cas de la structure Ppy-HPA/MH, cette valeur varie entre -1 et 0 g.mole^{-1} ce qui confirme que d'autres espèces peuvent également participer au processus électrochimique soit le solvant soit l'anion en sens contraire du proton. Bien que les deux membranes aient, à priori, la même morphologie, elles diffèrent par leur perm-sélectivité aux ions. Grâce à la phase inorganique mésoporeuse, chargée par des groupements SO_3^- qui sont facilement associées aux protons, la membrane MH-SO_3H permet néanmoins le déplacement des protons accompagnés par des molécules d'eau à travers celle-ci par un effet osmotique. Il est possible que la masse importante observée correspondant aux échanges de solvant dans le cas de Ppy-HPA/MH-SO_3H ne soit due qu'au film MH-SO_3H et non au film Ppy-HPA.

4.2.2 Ac-électrogravimétrie

- *Etude à 0,2V vs ECS*

La figure IV-36a présente des diagrammes d'impédance électrochimique pour les trois structures Ppy-HPA, Ppy-HPA/MH-SO_3^-H et Ppy-HPA/MH. L'allure générale des courbes est quasiment identique et présente une partie capacitive bloquante verticale aux basses fréquences. L'ajustement sous WINCLFS, basé sur l'équation IV-14, permet d'estimer les paramètres qui sont présentés sur la figure IV-36b,c. Les résistances de transfert électronique, R_e, des trois structures sont proches. Cela confirme que le transfert électronique est pratiquement indépendant de la configuration car il est contrôlé par l'interface électrode/Ppy-

HPA. Par contre, le transfert ionique devient plus difficile dans le cas des structures bicouches car les valeurs de la résistance de transfert ionique sont plus grandes (4,19 Ω pour Ppy-HPA/MH-SO_3^-H et de 3,6 Ω pour Ppy-HPA/MH) que pour Ppy-HPA (0,25Ω). En effet, les protons sont tout d'abord obligés de traverser la membrane hybride avant de parvenir au film Ppy-HPA afin de compenser les charges négatives créées dans ce film par un changement cathodique. De plus, la concentration en protons est plus faible dans la membrane hybride comparée à celle de l'électrolyte, ce qui se traduit par une augmentation de R_t. Ces deux effets combinés ralentissent le transfert ionique de la structure étudiée. La valeur de la résistivité de l'électrolyte dans les pores est également estimée. Nous observons des valeurs plus petites pour les structures bicouches (figure IV-36d).

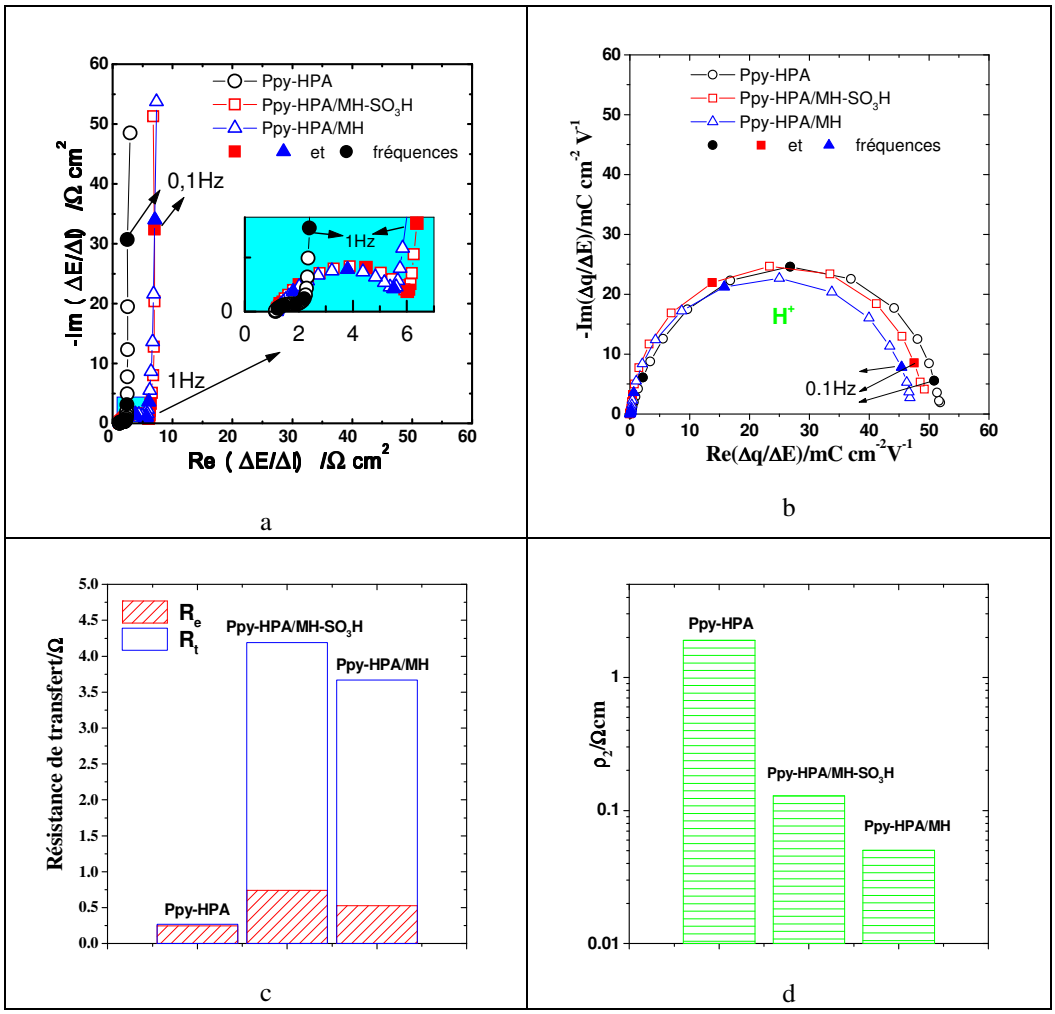


Figure IV-36 : Fonctions de transfert expérimentales et calculées (a, b) avec les paramètres estimés (c,d) à 0,2 V vs ECS pour des trois structures Ppy-HPA, Ppy-HPA/MH-SO_3^-H et Ppy-HPA/MH dans $HClO_4$ 0,5M.

Le diamètre de la boucle charge/potentiel (figure IV-36b) est pratiquement la même pour les trois structures. Comme pour les films Ppy-HPA, le proton est la seule espèce chargée impliquée dans les réactions électrochimiques des structures bicouches. Nous obtenons donc des valeurs proches pour la capacité d'insertion du proton, $C_i \approx 0,05$ F pour les

trois structures. Cela confirme que la réponse électrochimique des structures bicouches dépend majoritairement du film Ppy-HPA.

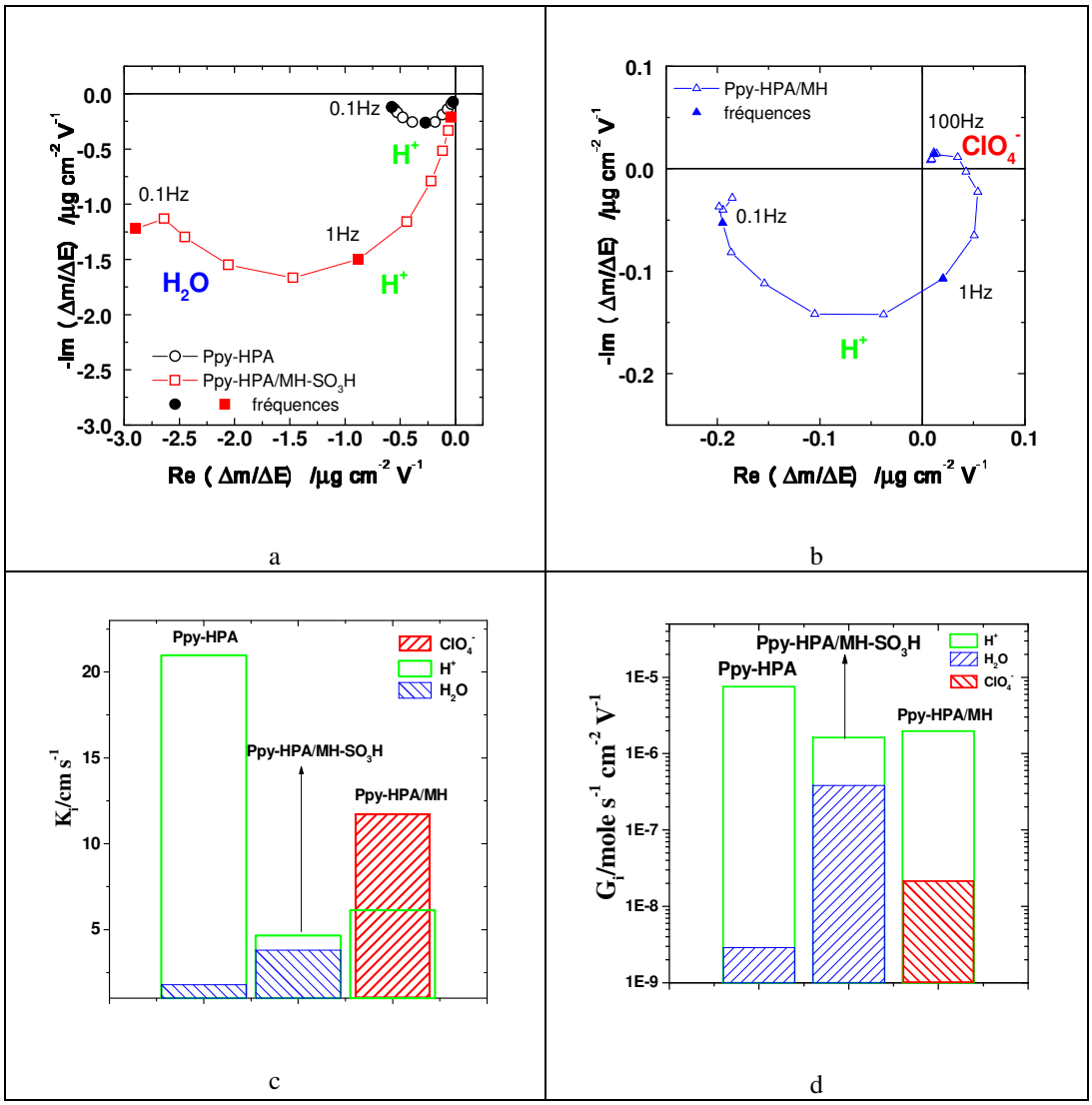


Figure IV-37: Fonctions de transfert expérimentales et calculées (a, b) avec les paramètres estimés (c,d) à 0,2 V vs ECS pour des trois structures Ppy-HPA, Ppy-HPA/MH-SO_3^-H et Ppy-HPA/MH dans $HClO_4$ 0,5M.

Les diagrammes de la fonction de transfert électrogravimétrique pour les trois structures sont présentés sur la figure IV-37a,b. L'ajustement sous WINCLFS du film Ppy-HPA a été effectué en tenant compte de deux espèces : le proton et le solvant. La boucle du film Ppy-HPA est majoritairement dû au transfert des protons et le transfert du solvant est très minoritaire car les constantes K_i et G_i obtenues pour le solvant sont très faibles par rapport celles de l'ion H^+. La courbe électrogravimétrique de la structure Ppy-HPA/MH-SO_3^-H qui se situe dans le troisième quadrant correspond également au transfert des protons et du solvant libre avec les deux constantes K_i très proches (figure IV-37c). Ce qui est bien corrélé avec l'hypothèse prévue par l'électrogravimétrie cyclique avec la participation de protons et du solvant libre dans le processus électrochimique. L'eau peut facilement accompagner les protons échangés à l'interface membrane/solution grâce à la phase inorganique mésoporeuse

contenant des groupements $-SO_3^-$ qui assure le mouvement des protons accompagnés de l'eau libre dans la membrane $MH-SO_3^-H$.

Dans le cas de Ppy-HPA/MH, le diagramme électrogravimétrique (figure IV-37b) présente deux boucles : une se situe dans le premier quadrant correspondant au transfert d'un anion ou du solvant libre et l'autre se situe dans le troisième quadrant correspondant au proton. Dans la membrane hybride (MH) sans groupement $-SO_3^-$, la surface de la silice qui est chargée positivement peut avoir des interactions électrostatiques avec l'anion ClO_4^- de la solution. Il est donc probable que le processus électrochimique inclus à la fois la participation de protons et d'anion ClO_4^- existants dans la solution. L'ajustement a été réussit en tenant compte d'un transfert rapide de l'anion ClO_4^- et d'un transfert du proton plus lent. Ceci est en bon accord avec l'hypothèse proposée à partir des résultats de l'électrogravimétrie cyclique. En comparant les trois structures, le transfert protonique est plus lent pour le cas de Ppy-HPA/$MH-SO_3^-H$ car les constantes K_i et G_i sont plus petites par rapport aux celles de Ppy-HPA/MH et Ppy-HPA. Cependant, le transfert le plus rapide intervient pour le film Ppy-HPA qui est directement en contact avec la solution électrolytique. Le solvant libre joue un rôle plus important en présence de la membrane $MH-SO_3^-H$ car les constantes K_i et G_i sont beaucoup plus grandes que celles du film Ppy-HPA seul. Il est remarquable que le solvant n'intervienne pas dans le processus de compensation de charge pour le Ppy-HPA/MH où il n'y a pas de groupement sulfoniques.

- ***<u>Influence du potentiel</u>***

De façon similaire, les ajustements ont été effectués à tous les potentiels entre 0,15V et 0,25V vs ECS.

La figure IV-38a montre la variation des résistances de transfert électronique, R_e, et des résistances de transfert ionique, R_t, estimées à partir de l'impédance électrochimique pour les trois structures. Pour le cas du film Ppy-HPA, nous observons des valeurs proches pour les résistances de transfert ionique et électronique ce qui indique un contrôle mixte de la cinétique de la compensation de charge. Cependant, en présence de la membrane hybride sans et avec les groupements sulfoniques, la résistance de transfert ionique est pratiquement 10 fois plus grande que la résistance de transfert électronique ce qui signifie que le transfert ionique devient l'étape limitante de la cinétique pour les structures bicouches. De plus, le transfert électronique qui suit le transfert ionique devient légèrement plus difficile mais les valeurs de la résistance électronique des trois structures sont pratiquement du même ordre grandeur.

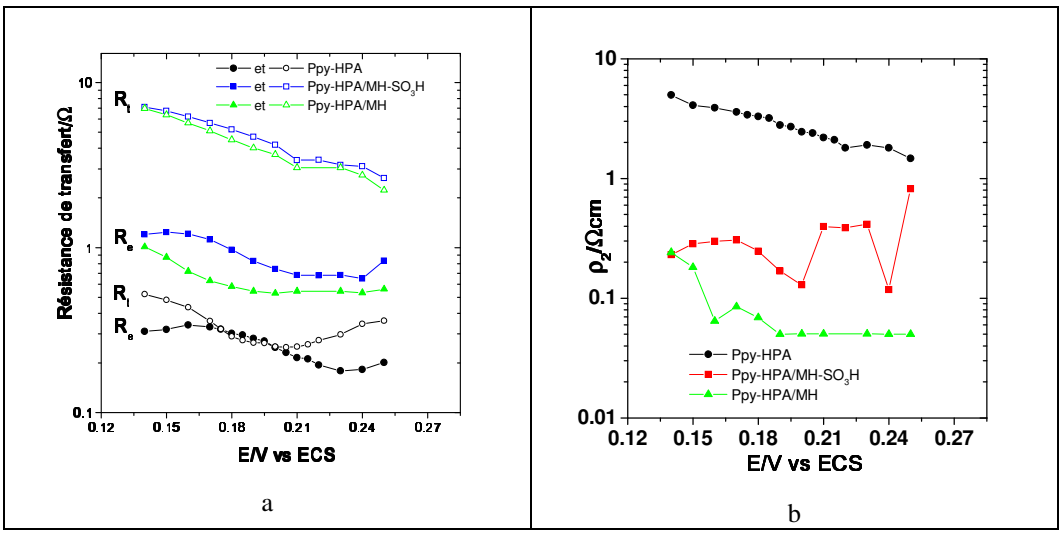


Figure IV-38: Variation de différents paramètres estimés à partir de la fonction de l'impédance électrochimique selon le potentiel pour des trois structures Ppy-HPA, Ppy-HPA/MH-SO_3^-H et Ppy-HPA/MH dans $HClO_4$ 0,5M.

La résistivité de l'électrolyte dans les pores change peu avec le potentiel mais elle change avec la structure étudiée. Remarquons que, dans notre modèle, les films électroactifs sont constitués de pores cylindriques où les réactions d'insertion ont lieu à l'interface pore/électrolyte. La présence de la membrane hybride conduit à un changement de concentration des espèces dans les pores du film Ppy-HPA ce qui induit un changement de résistivité de l'électrolyte dans ces pores.

Les variations des constantes K_i et G_i avec le potentiel sont présentées sur la figures IV-39a,b. Elles confirment que le transfert des protons est plus rapide dans le cas de Ppy-HPA avec les constantes K_i et G_i plus grandes que pour celles des structures bicouches. Le rôle de chaque espèce est mis en évidence grâce à la variation de la valeur dC_i/dE, selon le potentiel. Nous obtenons pratiquement la même variation de dC_i/dE pour les protons quelque soit la structure étudiée. Cela est en bon accord avec la variation du courant de l'électrogravimétrie cyclique entre 0,15V et 0,25V vs ECS. Les valeurs de courant et de dC_i/dE maximales sont obtenues autour de 0,2V où se déroule la première réaction redox des HPAs. La contribution de l'eau est égale à 23% du flux total des espèces échangées pour la structure bicouche Ppy-HPA/MH-SO_3^-H entre 0,15V et 0,25V alors que seulement 1% d'eau participe pour le Ppy-HPA (figure IV-39d). L'eau joue un rôle important dans le processus électrochimique des structures Ppy-HPA/MH-SO_3^-H. L'anion a été également détecté mais il contribue très faiblement en terme de concentration au processus électrochimique dans le cas de Ppy-HPA/MH. Cela confirme encore une fois que la perm-sélectivité de la membrane hybride dépend de la présence des groupements SO_3^- dans la phase inorganique. Le mouvement des protons est accompagné par des molécules d'eau sous l'effet osmotique grâce à la phase inorganique mésoporeuse fortement chargée par les groupements SO_3^-. En absence de groupements SO_3^-, les protons peuvent toujours traverser les pores de la membrane hybride

mais l'anion peut également intervenir à cause de la présence de silice chargée positivement à la surface de la membrane. Comme la membrane MH est mésoporeuse, il existe toujours un pourcentage d'électrolyte non négligeable dans la membrane. C'est pour cela que les protons peuvent s'échanger à l'interface MH/solution et parvenir au film Ppy/HPA pour assurer le processus de compensation de charge malgré le fait que cette membrane ne soit pas sélective aux protons.

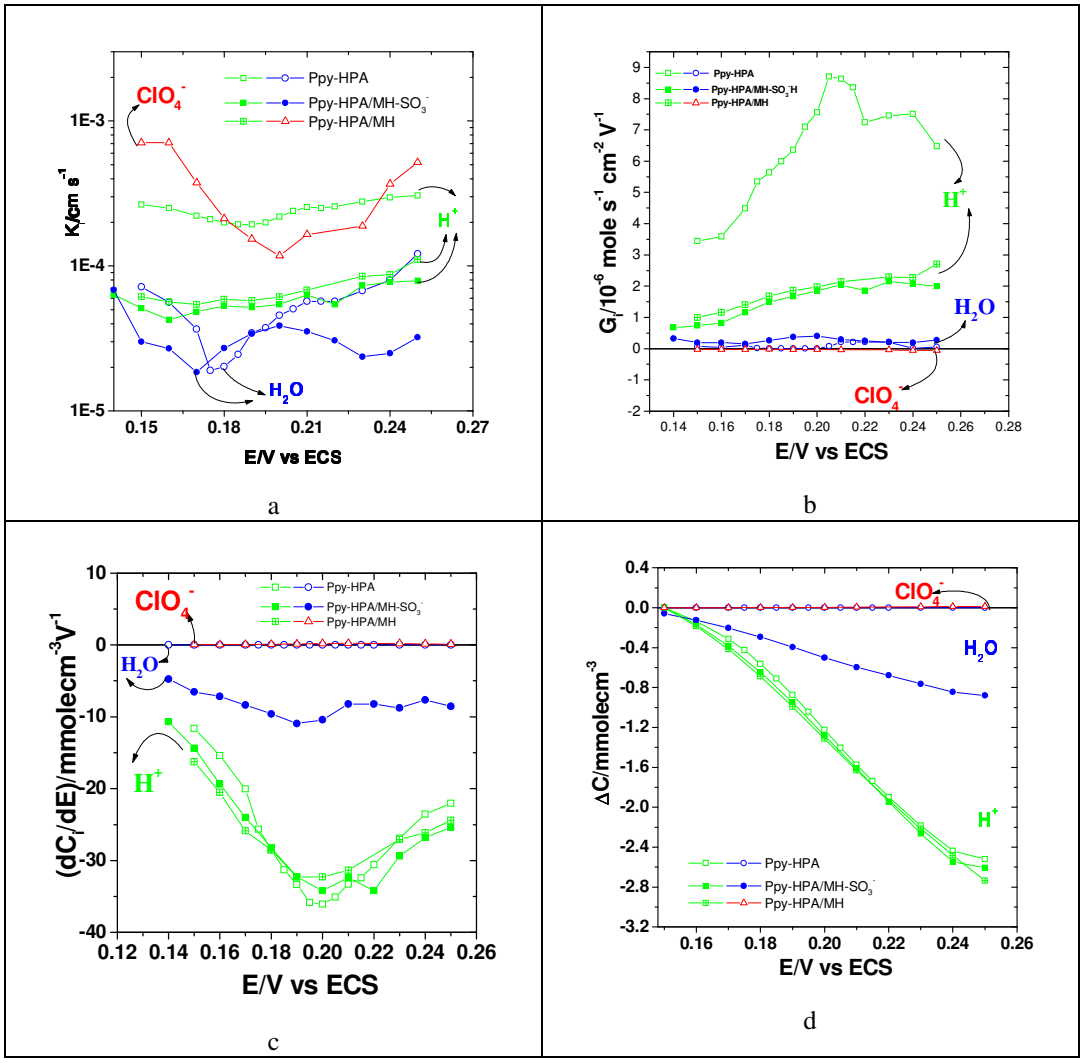


Figure IV-39: Variation de K_i (a), G_i (b) dC_i / dE (c), et ΔC_i (d) selon le potentiel pour des trois structures Ppy-HPA, Ppy-HPA/MH-SO_3^-H et Ppy-HPA/MH dans $HClO_4$ 0,5M.

4.2.3 Conclusion

Dans ce paragraphe, la cinétique globale et les échanges de protons, du solvant libre et aussi de l'anion à l'interface film/électrolyte ont été étudiées. En fonction du potentiel appliqué, la cinétique globale est contrôlée à la fois par le transfert ionique et par le transfert électronique dans le cas du film Ppy-HPA. La présence de la membrane hybride sans ou avec des groupements sulfoniques ralenti la cinétique globale de compensation de charge du Ppy-HPA. Le proton joue un rôle prépondérant dans la compensation de charge quelque soit le potentiel imposé et aussi la structure étudiée. Ce phénomène résulte de la propriété acido-

basique des espèces réduites $SiMo_{12}O_{40}^{-4}$. Toutefois, une quantité importante d''eau est détecté dans le cas de Ppy-HPA/MH-SO_3^-H alors que une très faible quantité d'anion ClO_4^- de Ppy-HPA/MH a été également obtenue. Il est remarquable que la présence de $–SO_3^-$ rend la membrane sélective aux protons et à l'eau alors que pour la membrane ne contenant pas $–SO_3^-$, des anions peuvent s'échanger à l'interface membrane/solution.

Conclusions et perspectives

Ce travail a abouti à une analyse fine des différents processus relatifs à nos films électroactifs associés ou non avec des membranes échangeuses protoniques.

Le nouveau modèle développé dans ce travail a permis d'interpréter certain aspect de la cinétique de la compensation de charge intervenant lors du processus redox d'un film électroactif. Il a été validé par rapport aux données expérimentales obtenues par la technique d'*ac*-électrogravimétrie sur ces films. Ce nouveau modèle théorique a apporté des informations supplémentaires par rapport à l'ancien modèle utilisé au laboratoire depuis une dizaine d'année. Le nouveau modèle considère que les films électroactifs ont une nature poreuse et il permet de séparer le transfert électronique à l'interface électrode/film du transfert ionique à l'interface film/solution.

La première partie des résultats s'est focalisée sur l'étude de films de Bleu de Prusse en milieu KCl à deux pH 2,5 et 5,4. A pH 2,5, nous avons obtenu les mêmes résultats expérimentaux par rapport à ceux déjà réalisés au laboratoire. Basé sur le nouveau modèle, c'est la première fois que la contribution de deux cations a été séparée et que leur cinétique est déterminée clairement. Nous avons montré que l'ion K^+ joue un rôle plus important que l'ion H_3O^+ dans le processus de compensation de charge quelque soit le pH et la concentration de la solution de KCl étudiée ou le potentiel appliqué. Toutefois, le rôle de l'ion H_3O^+ augmente pour des concentrations élevées de KCl entre 0,1M et 0,5M quand le film PB est étudié à pH 5,4 pour un potentiel de 0,25V. La cinétique de compensation de charge a aussi été identifiée et détaillée pour la première fois. Celle-ci est toujours contrôlée par le transfert ionique quelque soit la solution étudiée et le potentiel imposé au sein du film PB. La deuxième information extraite concerne la porosité du film de PB qui a été mise en évidence. De plus, la résistivité de l'électrolyte des pores du film PB dépend du potentiel. Cela est lié à la variation de concentration dans les pores et aussi au changement du diamètre des pores des films PB en fonction du potentiel.

Les films de polyaniline électrogénérés dans l'acide sulfurique, Pani-SO_4 et dans l'acide perchlorique, Pani-ClO_4 ont été caractérisés en milieu $HClO_4$ dans cette thèse. Grâce à la puissante technique d'*ac*-électrogravimétrieles les réactions électrochimiques complexes qui se déroulent dans les films de Pani ont été également abordées. Le transfert ionique est encore l'étape limitante des processus électrochimiques pour les films de Pani. Nous avons montré que le processus de compensation de charge implique différentes espèces : tout d'abord le transfert de l'anion ClO_4^- qui est le plus rapide, puis le transfert de l'eau libre dans le cas de Pani-SO_4 et enfin, le transfert des protons associés à des molécules d'eau lors de la réaction redox LM↔EM. La réponse électrogravimétrique aux basses fréquences n'est pas encore clairement expliquée. Pour interpréter cette réponse, nous avons supposé un transfert

de protons solvatés avec un nombre de molécules d'eau important. Celui-ci varie selon le potentiel appliqué et pourrait aussi être due à un phénomène électro-osmotique ou à la relaxation de la structure de la polyaniline. Dans ce travail, nous n'avons pris en compte que la réaction électrochimique de la conversion LM↔EM pour interpréter les résultats expérimentaux alors que le phénomène d'équilibre acido-basique plus lent entre la Leucoémeraldine base et la Leucoémeraldine sel a été négligé. Ce dernier point pourrait être compris en compte dans la réponse électrogravimétrique aux basses fréquences. Jusqu'à présent, ceci reste toujours un phénomène intéressant à discuter et éventuellement à confirmer par d'autres techniques.

La troisième partie de résultats a été consacrée à l'étude de film Ppy-HPA. Par rapport aux résultats obtenus antérieurement à une seule valeur de potentiel, nous avons effectué une étude plus systématique en milieu $HClO_4$ à tous les potentiels où se déroulent les deux réactions redox des HPAs. Un contrôle mixte et rapide de la cinétique de compensation de charge a été prouvé. Le proton qui a été détecté avec une masse de 1 $g.mole^{-1}$ est la seule espèce chargée impliquée dans le processus de compensation de charge quel que soit le potentiel imposé au sein du film Ppy-HPA. Ce phénomène résulte des propriétés acido-basiques de l'espèce réduite $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$. La faible quantité d'eau libre détectée, de 1% et 4% par rapport au flux total d'espèces échangées à l'interface film/électrolyte au cours des réactions redox, est certainement corrélée à la structure microporeuse de la matrice conductrice de polypyrrole.

Enfin, l'étude des structures bicouches film électroactif/PEM a été pour la première fois réalisée afin de caractériser des membranes échangeuse de protons. Tout d'abord, le film de Bleu de Prusse échangeur de cation (K^+ et H_3O^+) a été utilisé pour former une structure bicouche PB/Nafion. Nous avons montré que le processus Faradique de la structure PB/Nafion est uniquement dû la réaction PB↔ES du film PB. La présence de la membrane Nafion favorise le transfert de deux cations et surtout de l'ion H_3O^+. Cela implique que le rôle de l'ion H_3O^+ est plus important dans le processus électrochimiques pour la structure bicouche PB/Nafion que pour le PB seul. Les membranes hybrides (MH) sans ou avec groupement $-SO_3^-$ ont été également caractérisées par notre technique en utilisant un film médiateur échangeur de protons Ppy-HPA. La présence de la membrane hybride ne modifie pas fondamentalement le processus Faradique des HPAs du film médiateur mais cette présence ralentie la cinétique globale de compensation de charge des HPAs. Toutefois, une quantité importante d'eau est détectée dans le cas des structures Ppy-HPA/MH-SO_3H alors qu'une très faible quantité de l'anion ClO_4^- est mise en évidence pour les films Ppy-HPA/MH sans groupement $–SO_3^-$. La présence de fonction acide $–SO_3^-$ rend la membrane perm-

sélective aux protons et à l'eau. Par contre, des anions peuvent s'échanger à l'interface de la membrane hybride sans groupement $-SO_3^-$ et la solution. Le transfert électronique est contrôlé par l'interface électrode/film électroactif alors que le transfert ionique a lieu aux deux interfaces film/PEM et PEM/solution. En utilisant notre technique, le courant mesuré (ΔI) est donc la quantité d'électrons échangés à l'interface électrode/film tandis que la masse mesurée (Δm) est la masse d'espèces échangées à l'interface PEM/solution sous une perturbation sinusoïdale (ΔE). Il est évident que les espèces détectées par notre technique sont à l'interface PEM/solution. Toutefois, le transport des espèces dans la membrane PEM, directement lié à la conduction protonique, n'est pas encore mis en évidence dans ce travail. Une étude plus systématique est nécessaire dans l'avenir afin de comprendre le mécanisme de conduction protonique dans la membrane. Ainsi, nous pensons d'une part, à faire varier l'épaisseur de la membrane PEM et d'autre part, à développer un modèle plus sophistiqué où le transport de matière sera pris en compte, particulièrement pour la structure bicouche. Cela permettra de caractériser de façon plus directe la conduction du proton qui est une des propriétés capitales pour son application dans le domaine des piles à combustible.

ANNEXE-Symboles

(dans l'ordre d'apparition)

Symbole	Désignation	Unité
C_s^+, C_p^+	Partition des cations (s : solution, p : polymère)	
A_s^-, A_p^-	Partition des anions (s : solution, p : polymère)	
K_{sel}	Constante partition du sel	
$\gamma^{\pm}$	Coefficient d'activité dans la phase signée	
c_s	Concentration du sel dans la solution électrolyte	mole.cm^{-3}
M^+	Site cationique fixe du polymère	
$c^+_{M^+p}$	Concentration des sites cationiques fixes du polymère	mole.cm^{-3}
c_{A^-p}, c_{C^+p}	Concentration des ions mobiles dans la phase du polymère	mole.cm^{-3}
J_i	Flux de l'espèce i (i=e (électron), c (cation), a (anion), s (solvant))	mole.cm^{-3}s^{-1}
d_f	Epaisseur d'un film électroactif	cm
E_1	Différence interfaciale de potentiel à l'interface métal/film	V
E_2	Différence de potentiel à travers du film	V
E_3	Différence interfaciale de potentiel à l'interface film/électrolyte	V
$Z_F(\omega)$	Impédance faradique total	Ω
$Z_1(\omega)$	Impédance faradique à l'interface métal/film	Ω
$Z_2(\omega)$	Impédance faradique du film	Ω
$Z_3(\omega)$	Impédance faradique à l'interface film/électrolyte	Ω
I_F	Densité de courant faradique	A
c_i	Concentration de l'espèce i	mole.cm^{-3}
k, k'	Constantes de vitesse du transfert électrique	
k_i, k_i'	Constantes de vitesse du transfert de l'espèce i	s^{-1}
k_{i0}, k_{i0}'	Constantes relatives aux constantes cinétiques	
b_i, b_i'	Constantes relatives aux constantes cinétiques	
F	Constante de Faraday, F=96500	C.mole^{-1}
D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i	cm^2.s^{-1}
z_i	Nombre de charge de l'espèce i	
R	Constante de gaz parfait, R=8,314570 [1]	J·mol^{-1}·K$^-$
T	Température de Kelvin	K
R_i	Résistance de transfert de charge (i=e) et ionique (i=a,c)	Ω
R_p	Résistance dans le polymère	Ω
σ	Conductivité du film	S.cm^{-1}
C_e et C_i	Capacité à l'interface film/électrolyte et l'interface électrode/film	F
g_{ct}	Conductance du transfert de charge (électrons et ions)	S.cm^{-1}
ρ_1 et ρ_2	Résistivités d'un film poreux et de l'électrolyte dans le pore	Ω.cm
C	Capacité par unité de surface d'un pore	F
S_c	Aire effective d'un pore	cm^2
E	Potentiel stationnaire	V
q	Charge	C.cm^{-2}
Γ_i	Population des sites oxydés (i=Ox) et réduits (i=Re) et du solant	mole.cm^{-2}

	(i=S).	
$k_f^{'}$ et k_b	Constants de vitesses hétérogènes	
M_A et M_S	Masse molaire de l'anion et de solvant	g.mole^{-1}
m_T, m_A et m_S	Changement de masse total, de l'anion et du solvant	g
ξ_i	Quantité de moles de l'espèce i échangée	mole.cm^{-2}
C_d	Capacité de la double couche à l'interface électrode/film ou film/solution	F
R_{ct}	Résistance de transfert de charge	Ω
R_D	Résistance ionique	Ω
C_D	Capacité redox du film	F
Z', Z_D	Impédance liée au transport de charge dans le film	Ω. cm^2
L	Longueur de pore	cm
r_0	Rayon de pore	cm
$de(x)$	Potentiel à une distance x	V
$i(x)$	Courant à une distance x	A.cm^{-2}
dx	Un accroissement de la distance x	cm
K	Constante de vitesse	cm.s^{-1}
R_0	Résistance d'électrolyte par unité de longueur du pore	Ω
Z_0	Impédance interfaciale du pore de longueur unité	Ω.cm^2
Z_p	Impédance du pore par unité de surface	Ω.cm^2
λ	Profondeur de pénétration du signal électrique	cm
Δm	Variation de masse par unité de surface	µg.cm^{-2}
Δq	Variation de la charge électrique par unité de surface	C.cm-^{2}
m_i	Masse molaire de l'espèce	g.mole^{-1}
$<P>$	Site électroactif libre du film	
$<P,C^+>$, et $<P,A^->$	Cations et anions insérés dans le film associé aux sites.	
C_i	Concentration de l'espèce *i* dans le film	Mole.L^{-1}
C_{isol}	Concentration de l'espèce *i* de la solution	Mole.L^{-1}
$[C_{imax} - C_i]$	Concentration en sites libres pour l'espèce *i* à l'instant *t*	Mole.L^{-1}
C_{imax}	Concentration maximum de sites libres dans le film pour l'espèce *i*	Mole.L^{-1}
$[C_i - C_{imin}]$	Concentration de l'espèce *i* au sein du film à l'instant *t*	Mole.L^{-1}
C_{imin}	Concentration minimum de l'espèce *i* présente dans le film	Mole.L^{-1}
E_i°	Potentiel normal apparent	V
$(E- E_i^{\circ})$	Surtension	V
K_i	Constante de temps de la cinétique de transfert global des espèces	cm.s^{-1}
G_i	Inverse de la résistance de transfert des espèces à l'interface film/solution	Mole.s^{-1}.cm^{-2}.V^{-1}
Z_e	Impédance faradique relative au transfert ionique	Ω.cm^2
R_e	Résistance de transfert électronique	Ω
Z_{Fi}	Impédance faradique relative au transfert ionique de l'espèce *i*	Ω.cm^2
$Z_0(\omega)$	Impédance interfaciale du pore relative au transfert ionique	Ω.cm^2
$Z(\omega)$	Impédance électrochimique globale	Ω.cm^2
f_m	Fréquence de la microbalance	Hz
S	Surface des électrodes métalliques déposées sur le quartz	cm^2
ρ	Densité du quartz	g.cm^{-3}
µ	Module de cisaillement du quartz	g.s^{-2}.cm^{-1}
n	Numéro de l'harmonique	-
f_0	Fréquence de la microbalance dans l'air	Hz

k_{th}^{s}	Sensibilité théorique de la microbalance	$Hz.g^{-1}.cm^{+2}$
Δf_m	Variation de la fréquence microbalance	Hz

Fonction de transfert

Fonction	Désignation	Unité
$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$	Fonction de transfert électrogravimétrique	$g.cm^{-2}.V^{-1}$
$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$	Fonction de transfert de charge/potentiel	$C.cm^{-2}.V^{-1}$
$\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$	Impédance électrochimique	$\Omega.cm^{2}$

Abréviation

PEM	Membrane échangeuse de proton
PEMFC	Piles à combustible
POM	Polyoxométallate
HPA	Hétéropolyanion
PB	Bleu de Prusse
PR	Polymère redox
PCE	Polymère conducteur électronique
Pani	Polyaniline
Ppy	Polypyrrole
Ptp	Polythiophène
GOD	Enzyme redox de glucose oxydase
ECS	Electrode de référence au calomel saturé
MH	Membrane hybride sans groupement $-SO_3H$
$MH-SO_3H$	Membrane hybride contenant des groupements $-SO_3H$

Réferences

1. Chiang, C. K.; Fincher, C. R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. Phys.Rev.Lett. 39[17], 1098-1101. 1977.

2. Andrieux, C. P.; Saveant, J. M. Heterogeneous (chemically modified electrodes, polymer electrodes) vs. homogeneous catalysis of electrochemical reactions. J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem. 93[2], 163-168. 1978.

3. Andrieux, C. P.; Saveant, J. M. Kinetics of electrochemical reactions mediated by redox polymer films. Irreversible cross-exchange reactions: formulation in terms of characteristic currents for stationary techniques. J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem. 134[1], 163-166.1982.

4. Monk, P. M. S. Charge Movement through Electrochromic Thin-Film Tungsten Trioxide. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **1999,** *24* (3), 193-226.

5. Brigouleix, C.; Topart, P.; Bruneton, E.; Sabary, F.; Nouhaut, G.; Campet, G. Roll-to-roll pulsed dc magnetron sputtering deposition of WO3 for electrochromic windows. *Electrochimica Acta* **2001,** *46* (13-14), 1931-1936.

6. Burdis, M. S.; Siddle, J. R. Observation of non-ideal lithium insertion into sputtered thin films of tungsten oxide. *Thin Solid Films* **1994,** *237* (1-2), 320-325.

7. Bohnke, O.; Vuillemin, B.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; Perrot, H. An electrochemical quartz crystal microbalance study of lithium insertion into thin films of tungsten trioxide II. Experimental results and comparison with model calculations. Electrochim.Acta 40[17], 2765-2773.1995.

8. Bohnke, O.; Vuillemin, B.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; Perrot, H.; Takenouti, H.; Torresi, R. An electrochemical quartz crystal microbalance study of lithium insertion into thin films of tungsten trioxide I. Modeling of the ionic insertion mechanism. Electrochim.Acta 40[17], 2755-2764.1995.

9. Blackman, C. S.; Piccirillo, C.; Binions, R.; Parkin, I. P. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of thermochromic tungsten doped vanadium dioxide thin films for use in architectural glazing. *Thin Solid Films* **2009,** *517* (16), 4565-4570.

10. Su, Q.; Huang, C. K.; Wang, Y.; Fan, Y. C.; Lu, B. A.; Lan, W.; Wang, Y. Y.; Liu, X. Q. Formation of vanadium oxides with various morphologies by chemical vapor deposition. *Journal of Alloys and Compounds* **2009,** *475* (1-2), 518-523.

11. Zhang, Y.; Yuan, J.; Le, J.; Song, L.; Hu, X. Structural and electrochromic properties of tungsten oxide prepared by surfactant-assisted process. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009,** *93* (8), 1338-1344.

12. Cao, J. q.; Wang, X. y.; Tang, A.; Wang, X.; Wang, Y.; Wu, W. Sol-gel synthesis and electrochemical properties of CuV2O6 cathode material. *Journal of Alloys and Compounds* **2009,** *479* (1-2), 875-878.

13. Lee, J. K.; Kim, G. P.; Song, I. K.; Baeck, S. H. Electrodeposition of Mesoporous V2O5 with Enhanced Lithium-ion Intercalation Property. *Electrochemistry Communications In Press, Accepted Manuscript*.

14. Huang, Y. J.; Dai, H. H.; Li, W. S.; Li, G. L.; Shu, D.; Chen, H. Y. Electrodeposition preparation of Pt-HxWO3 composite and its catalytic activity toward oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources* **2008,** *184* (2), 348-352.

15. Simka, W.; Puszczyk, D.; Nawrat, G. Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions. *Electrochimica Acta In Press, Corrected Proof.*

16. Birss, V. I.; Elzanowska, H.; Gottesfeld, S. Quartz crystal microbalance measurements during oxidation/reduction of hydrous Ir oxide electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1991,** *318* (1-2), 327-333.

17. Joseph, J.; Kim, H. O. L.; Oh, S. J. Insitu Electrochemical Sensor for Measurement in Nonconductive Liquids. *Journal of the Electrochemical Society* **1993,** *140* (3), L33-L34.

18. Szirβki, L.; Bıbics, L. Impedance study of electrochromism in anodic Ir oxide films. *Electrochimica Acta* **2002,** *47* (13-14), 2189-2197.

19. Michael T.Pope; Achim Miiller . Polyoxometalate Chemistry : An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. Angew.Chem.Inr.Ed.Engl. 30, 34-48. 1991.

20. Keita, B.; Nadjo, L. Surface modifications with heteropoly and isopoly oxometalates. Part III. Electrode modification procedures. The necessity of proton interference during the electrodeposition of the hydrogen evolution reaction catalysts. J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem.247[1-2],157-172.1988.

21. Keita, B.; Nadjo, L.; Saveant, J. M. Surface modifications with heteropoly and isopoly oxometalates. Part II. Electrocatalytic behavior of glassy carbon surfaces modified with 17-tungsto, 1-molybdo-diphosphate. J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem. 243[1], 105-116.1988.

22. Keita, B.; Nadjo, L. Surface modifications with heteropoly and isopoly oxometalates. Part I. Qualitative aspects of the activation of electrode surfaces towards the hydrogen evolution reaction. J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem. 243[1], 87-103. 1988.

23. Kozhevnikov, I. V. Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids: Approaches to catalyst deactivation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009,** *305* (1-2), 104-111.

24. Kuhn, A.; Anson, F. C. Adsorption of Monolayers of P2Mo18O626- and Deposition of Multiple Layers of Os(bpy)32+ΓêÆP2Mo18O626- on Electrode Surfaces. *Langmuir* **1996,** *12* (22), 5481-5488.

25. Keita, B.; Nadjo, L.; Belanger, D.; Wilde, C. P.; Hilaire, M. Electrochemical quartz crystal microbalance: evidence for the adsorption of heteropoly and isopoly anions on gold electrodes. J.Electroanal.Chem. 384[1-2], 155-169. 1995.

26. Lee, L.; Gewirth, A. A. Electrochemical response of [alpha]-H4SiW12O40 on Ag and Au electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002,** *522* (1), 11-20.

27. Keita, B.; Abdeljalil, E.; Girard, F.; Gerschwiler, S.; Nadjo, L.; Contant, R.; Haut, C. Electrochemically induced transformations of heteropolyanions new electroactive metal oxide films studied by the electrochemical quartz crystal microbalance. J.Solid State Electrochem. 3[7-8],446-456.1999.

28. Keita, B.; Essaadi, K.; Nadjo, L. Surface functionalization with oxometalates entrapped in polymeric matrixes. Part I. New and remarkably stable poly(4-vinylpyridine)-based redox coatings. J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem. 259[1-2], 127-6. 1989.

29. Keita, B.; Bouaziz, D.; Nadjo, L. Surface functionalization with oxometalates entrapped in polymeric matrixes. Part 3. Homogeneous vs. heterogeneous-phase formation and equilibriums of isopolytungstates. J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem. 284[2], 431-444.1990.

30. Keita, B.; Bouaziz, D.; Nadjo, L.; Deronzier, A. Surface functionalization with oxometallates entrapped in polymeric matrices. Part 2. Substituted pyrrole-based ion-exchange polymers. J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem.279[1-2],187-203.1990.

31. Bidan, G.; Geniθs, E. M.; Lapkowski, M. One-step electrochemical immobilization of keggin-type heteropolyanions in poly(3-methylthiophene) film at an alectrode surface: Electrochemical and electrocatalytic properties. *Synthetic Metals* **1989,** *31* (3), 327-334.

32. Wang, P.; Li, Y. Electrochemical and electrocatalytic properties of polypyrrole film doped with heteropolyanions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996,** *408* (1-2), 77-81.

33. Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A. The crystal structure of Prussian Blue: Fe4[Fe(CN)6]3.xH2O. *Inorganic Chemistry* **1977,** *16* (11), 2704-2710.

34. Ellis, D.; Eckhoff, M.; Neff, V. D. Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of thin films of Prussian blue. *The Journal of Physical Chemistry* **1981,** *85* (9), 1225-1231.

35. Itaya, K.; Akahoshi, H.; Toshima, S. Polymer-modified electrodes. II. Spectroelectrochemical properties of aligand (bathophenanthrolinedisulfonic acid) bound to polyelectrolytes on electrodes and the use of the modified electrodes for an electrochromic display device. J.Electrochem.Soc.129[4],762-767.1982.

36. Itaya, K.; Ataka, T.; Toshima, S. Electrochemical preparation of a Prussian blue analog: iron-ruthenium cyanide. J.Am.Chem.Soc. 104[13], 3751-3752. 1982.

37. Kellawi, H.; Rosseinsky, D. R. Electrochemical bichromic behaviour of ferric ferrocyanide (Prussian Blue) in thin film redox processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1982,** *131*, 373-376.

38. Ikeda, S.; Oyama, N. Investigation of electrochemical behavior and mass-transfer process of ferrocene-siloxane polymer film using quartz crystal electrode method. *Analytical Chemistry* **1993,** *65* (14), 1910-1915.

39. Lyons, M. E. G.; Fay, H. G.; Vos, J. G.; Kelly, A. J. Temperature dependence of charge transport processes in surface deposited redox polymer layers. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1988,** *250* (1), 207-211.

40. Kelly, A. J.; Ohsaka, T.; Oyama, N.; Forster, R. J.; Vos, J. G. Determination of in-situ solvent transport by isotopic substitution in an osmium polymer film using a quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990,** *287* (1), 185-190.

41. Onikubo, T.; Ru-Jang, L.; Kaneko, M. In-situ twin-electrode spectrocyclic voltammetry with a cell composed of a pair of Nafion«-coated indium tin oxide electrodes each incorporating Ru(bpy)32+ and methylviologen. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993,** *361* (1-2), 143-148.

42. Sharp, M.; +berg, S. A comparative study of the impedance properties of glassy-carbon electrodes covered with poly(styrenesulphonate) and Nafion« films containing Os(bpy)33+/2+ redox sites. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998,** *449* (1-2), 137-151.

43. Komura, T.; Yamaguchi, T.; Sato, H.; Shimatani, H.; Takahashi, K. Incorporation of 1,1'-dibenzyl-4,4'-bipyridinium cation into Nafion films and charge transport in loaded film electrodes. *Electrochimica Acta* **2001,** *46* (23), 3579-3588.

44. Bertoncello, P.; Wilson, N. R.; Unwin, P. R. One-step formation of ultra-thin chemically functionalized redox-active Langmuir-Schaefer Nafion films. Soft Matter 3[10], 1300-1307. 2007.

45. Tantavichet, N.; Pritzker, M. D.; Burns, C. M. Electropolymerized poly(2-vinylpyridine) coatings as ion-exchange polymer modified electrodes. J.Appl.Electrochem. 31[3], 281-291. 2001.

46. Ling, X.; Pritzker, M. D.; Burns, C. M.; Byerley, J. J. A Mechanism for Electropolymerization of 2-Vinylpyridine Coatings on Metal Surfaces. *Macromolecules* **1998,** *31* (26), 9134-9140.

47. Galkowski, M. T.; Kulesza, P. J.; Miecznikowski, K.; Chojak, M.; Bala, H. Protective properties of redox polymer film deposited on stainless steel. J.Solid State Electrochem. 8[6], 430-434.2004.

48. Hosoda, N.; Ohno, H.; Tsuchida, E. Mediated electron transfer reactions at electrodes coated with poly(viologen)s. *Polymer* **1984,** *25* (9), 1302-1306.

49. Inzelt, G. Role of polymeric properties in the electrochemical behaviour of redox polymer-modified electrodes. *Electrochimica Acta* **1989,** *34* (2), 83-91.

50. A.J.Attias . Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques. Technique de l'Ingénieur.2002.

51. Bredas, J. L. Bipolarons in doped conjugated polymers: a critical comparison between theoretical results and experimental data. Mol.Cryst.Liq.Cryst. 118[1-4], 49-56. 1985.

52. Scott, J. C.; Bredas, J. L.; Kaufman, J. H.; Pfluger, P.; Street, G. B.; Yakushi, K. Evidence for bipolarons in pyrrole polymers. Mol.Cryst.Liq.Cryst. 118[1-4], 163-170. 1985.

53. Stafstrom, S.; Bredas, J. L.; Epstein, A. J.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. Polaron lattice in highly conducting polyaniline: theoretical and optical studies. Phys.Rev.Lett. 59[13], 1464-1467. 1987.

54. Bredas, J. L.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polarons and bipolarons in doped polythiophene: a theoretical investigation. Solid State Commun. 63[7], 577-580. 1987.

55. Roth, S.; Bleier, H.; Pukacki, W. Charge transport in conducting polymers. Faraday Discuss.Chem.Soc.88,223-233.1989.

56. Michael E.G.Lyons *Electroactive Polymer Electrochemistry;* Springer: New York, 1994.

57. Armes, S. P.; Miller, J. F. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate. *Synthetic Metals* **1988,** *22* (4), 385-393.

58. J.Rodriguez; H.J.Grande; T.F.Otero Polypyrroles: from Basic Research to Technological Applications. In *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol 2. Conductive Polymers: Synthesis and Electrical propeties*, H.S.nalwa, Ed.; Wiley: 1997.

59. Genies, E. M.; Bidan, G.; Diaz, A. F. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1983,** *149* (1-2), 101-113.

60. Abrantes, L. M.; Correia, J. P. On the initiation and growth of polymer films onto electrode surfaces. *Electrochimica Acta* **1999,** *44* (12), 1901-1910.

61. Hillman, A. R.; Mallen, E. F. Nucleation and growtn of polythiophene films on gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987,** *220* (2), 351-367.

62. GeniΦs, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. Polyaniline: A historical survey. *Synthetic Metals* **1990,** *36* (2), 139-182.

63. Keiji Kanazawa, K.; Diaz, A. F.; Gill, W. D.; Grant, P. M.; Street, G. B.; Piero Gardini, G.; Kwak, J. F. Polypyrrole: An electrochemically synthesized conducting organic polymer. *Synthetic Metals* **1980,** *1* (3), 329-336.

64. Kaufman, J. H.; Melroy, O. R.; Abraham, F. F.; Nazzal, A. I.; Kapitulnik, A. Growth instability in diffusion controlled polymerization. *Synthetic Metals* **1987,** *18* (1-3), 19-23.

65. Satoh, M.; Kaneto, K.; Yoshino, K. Dependences of electrical and mechanical properties of conducting polypyrrole films on conditions of electrochemical polymerization in an aqueous medium. *Synthetic Metals* **1986,** *14* (4), 289-296.

66. Lapkowski, M. Electrochemical synthesis of linear polyaniline in aqueous solutions. *Synthetic Metals* **1990,** *35* (1-2), 169-182.

67. Naoi, K.; Lien, M. M.; Smyrl, W. H. Quartz crystal microbalance analysis : Part I. Evidence of anion or cation insertion into electropolymerized conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1989,** *272* (1-2), 273-275.

68. Oyama, N.; Ohsaka, T. Coupling between electron and mass transfer kinetics in electroactive polymer films - an application of the in situ quartz crystal electrode. Prog.Polym.Sci. 20[5], 761-818.1995.

69. Schirmeisen, M.; Beck, F. Electrocoating of iron and other metals with polypyrrole. J.Appl.Electrochem.19[3],401-409.1989.

70. Huelser, P.; Beck, F. Electrodeposition of polypyrrole layers on aluminum from aqueous electrolytes.J.Appl.Electrochem.20[4],596-605.1990.

71. Brett, C. M. A.; Brett, A. M. C. F.; Pereira, J. L. C.; Rebelo, C. Properties of polyaniline formed at tin dioxide electrodes in weak acid solution: effect of the counterion. J.Appl.Electrochem.23[4],332-338.1993.

72. Kitani, A.; Izumi, J.; Yano, J.; Hiromoto, Y.; Sasaki, K. Basic behaviors and properties of electrodeposited polyaniline. Bull.Chem.Soc.Jpn. 57[8], 2254-2257. 1984.

73. Nunziante, P.; Pistoia, G. Factors affecting the growth of thick polyaniline films by the cyclic voltammetry technique. *Electrochimica Acta* **1989,** *34* (2), 223-228.

74. X.Wang Couplage spectro_électrochimique Raman-Impédance: application à la polyaniline. Université de Pierre et Marie Curie, 2009.

75. C.BRIGOULEIX **Elaboration et étude de couches minces électrochromesdéposées par pulvérisation cathodique. Mise en oeuvre de démonstrateurs sur substrat flexible**. Université de Bordeaux, 2003.

76. Deb, S. K. Opportunities and challenges in science and technology of WO3 for electrochromic and related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008,** *92* (2), 245-258.

77. Akhtar, M.; Weakliem, H. A.; Paiste, R. M.; Gaughan, K. Polyaniline thin film electrochromic devices. *Synthetic Metals* **1988,** *26* (3), 203-208.

78. de Tacconi, N. R.; Rajeshwar, K.; Lezna, R. O. Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. *Chemistry of Materials* **2003,** *15* (16), 3046-3062.

79. Cheung, K. C.; Wong, W. L.; Ma, D. L.; Lai, T. S.; Wong, K. Y. Transition metal complexes as electrocatalysts--Development and applications in electro-oxidation reactions. *Coordination Chemistry Reviews* **2007,** *251* (17-20), 2367-2385.

80. Pillai, K. C.; Kumar, A. S.; Zen, J. M. Nafion-RuO2-Ru(bpy)32+ composite electrodes for efficient electrocatalytic water oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000,** *160* (2), 277-285.

81. D.C.Trivedi Polyanilines. In *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol 2. Conductive Polymers: Synthesis and Electrical propeties*, H.S.nalwa, Ed.; Wiley: 1997.

82. Wudl, F.; Angus, R. O.; Lu, F. L.; Allemand, P. M.; Vachon, D.; Nowak, M.; Liu, Z. X.; Schaffer, H.; Heeger, A. J. Poly-p-phenyleneamineimine: synthesis and comparison to polyaniline. *Journal of the American Chemical Society* **1987,** *109* (12), 3677-3684.

83. F.X.Perrin . Revêtements anticorrosion obtenus par polymérisation électrochimique. Techniquedel'Ingénieur.20097.

84. Bruckenstein, S.; Hillman, A. R. Consequences of thermodynamic restraints on solvent and ion transfer during redox switching of electroactive polymers. *The Journal of Physical Chemistry* **1988,** *92* (17), 4837-4839.

85. Hillman, A. R.; Loveday, D. C.; Bruckenstein, S.; Wilde, C. P. Criteria governing ion and solvent transport rates in electroactive polymers: the existence of kinetic permselectivity. J.Chem.Soc.,FaradayTrans.86[2],437-438.1990.

86. Bruckenstein, S.; Hillman, A. R. Solvent and salt transfer upon redox switching of electroactive polymers. *The Journal of Physical Chemistry* **1991,** *95* (26), 10748-10752.

87. Pater, E.; Bruckenstein, S.; Hillman, A. R. Theory for Solvent and Salt Transfer Accompanying Partial Redox Conversion of Electroactive Polymer Films under Permselective and Nonpermselective Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006,** *110* (30), 14761-14769.

88. Pater, E.; Bruckenstein, S.; Hillman, A. R. Theory for solvent and salt transfer accompanying redox switching of electroactive polymers under permselective and non-permselective conditions. Part 1. Complete redox switching. J.Chem.Soc., Faraday Trans. 92[20], 4087-4092.1996.

89. Grande, H.; Otero, T. F. Conformational movements explain logarithmic relaxation in conducting polymers. *Electrochimica Acta* **1999,** *44* (12), 1893-1900.

90. Otero, T. F.; Grande, H. J. Reversible 2D to 3D electrode transitions in polypyrrole films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998,** *134* (1-2), 85-94.

91. Otero, T. F.; Grande, H.; Rodroguez, J. Conformational relaxation during polypyrrole oxidation: From experiment to theory. *Electrochimica Acta* **2007,** *41* (11-12), 1863-1869.

92. Lizarraga, L.; Andrade, E. M.; Florit, M. I.; Molina, F. V. Quasi-Equilibrium Volume Changes of Polyaniline Films upon Redox Switching. Formal Potential Distribution and Configurational Modeling. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005,** *109* (40), 18815-18821.

93. Lizarraga, L.; Maria Andrade, E.; Victor Molina, F. Swelling and volume changes of polyaniline upon redox switching. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004,** *561*, 127-135.

94. Lizarraga, L.; Andrade, E. M.; Molina, F. V. Anion exchange influence on the electrochemomechanical properties of polyaniline. *Electrochimica Acta* **2007,** *53* (2), 538-548.

95. Volfkovich, Y.; Bagotzky, V. S.; Zolotova, T. K.; Pisarevskaya, E. Yu. The influence of the porous structure, microkinetics and diffusion properties on the charge-discharge behaviour of conducting polymers. *Electrochimica Acta* **2007,** *41* (11-12), 1905-1912.

96. Bandey, H. L.; Gonsalves, M.; Hillman, A. R.; Glidle, A.; Bruckenstein, S. Dynamic quartz crystal impedance measurements of polyvinylferrocene film deposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996,** *410* (2), 219-227.

97. Efimov, I.; Hillman, A. R. Correlation of Viscoelastic Properties with Solvation of Regioregular Poly(3-decylthiophene) Films. *Analytical Chemistry* **2006,** *78* (11), 3616-3623.

98. Lagier, C. M.; Efimov, I.; Hillman, A. R. Film Resonance on Acoustic Wave Devices: The Roles of Frequency and Contacting Fluid. *Analytical Chemistry* **2005,** *77* (1), 335-343.

99. Bauermann, L. P.; Bartlett, P. N. EQCM measurements of the ion and solvent flux in thin poly(aniline)-poly(styrenesulfonate) films during redox switching. *Electrochimica Acta* **2005,** *50* (7-8), 1537-1546.

100. Mohamoud, M. A.; Hillman, A. R. The effect of anion identity on the viscoelastic properties of polyaniline films during electrochemical film deposition and redox cycling. *Electrochimica Acta* **1999,** *53* (3), 1206-1216.

101. Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Vercelli, B.; Berlin, A.; Dalcanale, E.; Groenendaal, L. Γ. B. Potential-Driven Conductivity of Polypyrroles, Poly-N-Alkylpyrroles, and Polythiophenes: Role of the Pyrrole NH Moiety in the Doping-Charge Dependence of Conductivity. *Chemistry of Materials* **2003,** *15* (24), 4642-4650.

102. Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Groenendaal, L. Γ. B. Conductive and Magnetic Properties of 3,4-Dimethoxy- and 3,4-Ethylenedioxy-Capped Polypyrrole and Polythiophene. *Chemistry of Materials* **2000,** *12* (10), 2996-3005.

103. Lacroix, J. C.; Fraoua, K.; Lacaze, P. C. Moving front phenomena in the switching of conductive polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998,** *444* (1), 83-93.

104. Malev, V. V.; Levin, O. V.; Vorotyntsev, M. A. Model treatment of double layer charging in electroactive polymer films with two kinds of charge carriers. *Electrochimica Acta* **1999,** *52* (1), 133-151.

105. Andrieux, C. P.; Saveant, J. M. Electroneutrality coupling of electron hopping between localized sites with electroinactive counterion displacement. 1. Potential-step plateau currents. *The Journal of Physical Chemistry* **1988,** *92* (23), 6761-6767.

106. Savθant, J. M. Electron hopping between fixed sites : Equivalent diffusion and migration laws. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1986,** *201* (1), 211-213.

107. Buck, R. P. Diffusion-migration impedances for finite, one-dimensional transport in thin-layer and membrane cells : Part II. Mixed conduction cases: Os(III)/Os(II)ClO4 polymer membranes including steady-state I-V responses. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987,** *219* (1-2), 23-48.

108. Buck, R. P. Comparison of steady-state electrical properties of two counterion and electron-counterion membranes. *The Journal of Physical Chemistry* **1988,** *92* (22), 6445-6451.

109. Buck, R. P. Electron hopping in one dimension: mixed conductor membranes. *The Journal of Physical Chemistry* **1988,** *92* (14), 4196-4200.

110. Albery, W. J.; Chen, Z.; Horrocks, B. R.; Mount, A. R.; Wilson, P. J.; Bloor, D.; Monkman, A. T.; Elliott, C. M. Spectroscopic and electrochemical studies of charge transfer in modified electrodes.FaradayDiscuss.Chem.Soc.88,247-259.1989.

111. Buck, R. P.; Madaras, M. B.; MΣckel, R. Simple hierarchical impedance functions for asymmetric cells: Thin-layer cells and modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993,** *362* (1-2), 33-46.

112. Vorotyntsev, M. A.; Daikhin, L. I.; Levi, M. D. Modelling the impedance properties of electrodes coated with electroactive polymer films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994,** *364* (1-2), 37-49.

113. Barker, G. C. Aperiodic equivalent electrical circuits for the electrolyte solution : The ideally polarizable electrode and the ion and its atmosphere. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1973,** *41* (2), 201-211.

114. Albery, W. J.; Elliott, C. M.; Mount, A. R. A transmission line model for modified electrodes and thin layer cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990,** *288* (1-2), 15-34.

115. Buck, R. P.; Mundt, C. Aperiodic equivalent circuit for charge permeable thin-layer cells of symmetric, asymmetric types. J.Chem.Soc., Faraday Trans. 92[20], 3947-3955. 1996.

116. Brumleve, T. R.; Buck, R. P. Transmission line equivalent circuit models for electrochemical impedances. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1981,** *126* (1-3), 73-104.

117. Ro¯berg, K.; Paasch, G.; Dunsch, L.; Ludwig, S. The influence of porosity and the nature of the charge storage capacitance on the impedance behaviour of electropolymerized polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998,** *443* (1), 49-62.

118. Nguyen, P. H.; Paasch, G. Transfer matrix method for the electrochemical impedance of inhomogeneous porous electrodes and membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999,** *460* (1-2), 63-79.

119. Paasch, G. Transport and reactions in doped conjugated polymers: Electrochemical processes and organic devices. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007,** *600* (1), 131-141.

120. Ehrenbeck, C.; J³ttner, K.; Ludwig, S.; Paasch, G. The electrochemical impedance of a free-standing polypyrrole membrane. *Electrochimica Acta* **1998,** *43* (19-20), 2781-2789.

121. Ehrenbeck, C.; Jnttner, K.; Ludwig, S.; Paasch, G. The electrochemical impedance of a free-standing polypyrrole membrane. *Electrochimica Acta* **1998,** *43* (19-20), 2781-2789.

122. Ro¯berg, K.; Paasch, G.; Dunsch, L.; Ludwig, S. The influence of porosity and the nature of the charge storage capacitance on the impedance behaviour of electropolymerized polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998,** *443* (1), 49-62.

123. Nguyen, P. H.; Paasch, G. Transfer matrix method for the electrochemical impedance of inhomogeneous porous electrodes and membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999,** *460* (1-2), 63-79.

124. Ren, X.; Pickup, P. G. Impedance spectroscopy of polypyrrole/poly(styrenesulphonate) composites. Simultaneous anion and cation transport. *Electrochimica Acta* **2007,** *41* (11-12), 1877-1882.

125. Amemiya, T.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Frequency-resolved faradaic processes in polypyrrole films observed by electromodulation techniques: electrochemical impedance and color impedance spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry* **2002,** *97* (16), 4187-4191.

126. Deslouis, C.; Musiani, M. M.; Tribollet, B. Free-Standing Membranes for the Study of Electrochemical Reactions Occurring at Conducting Polymer/Electrolyte Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry* **1996,** *100* (21), 8994-8999.

127. Garcıa-Jareno, J. J.; Sanmatıas, A.; Navarro-Laboulais, J.; Benito, D.; Vicente, F. Temperature dependence of impedance spectra of Prussian Blue films deposited on ITO electrodes. *Electrochimica Acta* **1998,** *43* (3-4), 235-243.

128. Garcıa-Jareo, J. J.; Navarro-Laboulais, J.; Vicente, F. Charge transport in prussian blue films deposited on ito electrodes. *Electrochimica Acta* **1996,** *41* (6), 835-841.

129. Garcıa-Jareno, J. J.; Navarro, J. J.; Roig, A. F.; Scholl, H.; Vicente, F. Impedance analysis of Prussian Blue films deposited on ITO electrodes. *Electrochimica Acta* **1995,** *40* (9), 1113-1119.

130. Gao, Z.; Bobacka, J.; Ivaska, A. Electrochemical impedance spectroscopy of cobalt(II)-hexacyanoferrate film modified electrodes. *Electrochimica Acta* **1993,** *38* (2-3), 379-385.

131. Retter, U.; Widmann, A.; Siegler, K.; Kahlert, H. On the impedance of potassium nickel(II) hexacyanoferrate(II) composite electrodes--the generalization of the Randles model referring to inhomogeneous electrode materials. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003,** *546*, 87-96.

132. Gao, Z. Electrochemical behavior of chromium(III)-hexacyanoferrate film modified electrodes: Voltammetric and electrochemical impedance studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994,** *370* (1-2), 95-102.

133. Durliat, H.; Delorme, P.; Comtat, M. Analysis of impedance measurements performed on the platinum hexacyanoferrate (II) and (III) system in phosphate media. *Electrochimica Acta* **1985,** *30* (8), 1071-1074.

134. Keiji Kanazawa, K.; Gordon, J. G. The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid. *Analytica Chimica Acta* **1985,** *175*, 99-105.

135. Naoi, K.; Lien, M. M.; Smyrl, W. H. Quartz crystal microbalance analysis : Part I. Evidence of anion or cation insertion into electropolymerized conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1989,** *272* (1-2), 273-275.

136. Bruckenstein, S.; Wilde, C. P.; Hillman, A. R. Transport phenomena accompanying redox switching in polythionine films immersed in aqueous acetic acid solutions. *The Journal of Physical Chemistry* **2002,** *94* (16), 6458-6464.

137. Bruckenstein, S.; Wilde, C. P.; Shay, M.; Hillman, A. R. Experimental observations on transport phenomena accompanying redox switching in polythionine films immersed in strong acid solutions. *The Journal of Physical Chemistry* **2002,** *94* (2), 787-793.

138. Bruckenstein, S.; Wilde, C. P.; Shay, M.; Hillman, A. R.; Loveday, D. C. Observation of kinetic effects during interfacial transfer at redox polymer films using the quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1989,** *258* (2), 457-462.

139. Jackson, A.; Hillman, A. R.; Bruckenstein, S.; Jureviciute, I. Modelling mobile species population changes in electroactive films under thermodynamically and kinetically controlled conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002,** *524-525*, 90-102.

140. Laviron, E.; Roullier, L. General Expression of the linear potential sweep voltammogram for a surface redox reaction with interactions between the adsorbed molecules: Applications to modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1980,** *115* (1), 65-74.

141. Hillman, A. R.; Mohamoud, M. A. Ion, solvent and polymer dynamics in polyaniline conducting polymer films. *Electrochimica Acta* **2006,** *51* (27), 6018-6024.

142. Hillman, A. R.; Daisley, S. J.; Bruckenstein, S. Kinetics and mechanism of the electrochemical p-doping of PEDOT. *Electrochemistry Communications* **2007,** *9* (6), 1316-1322.

143. Hillman, A. R.; Daisley, S. J.; Bruckenstein, S. Solvent effects on the electrochemical p-doping of PEDOT. Phys.Chem.Chem.Phys. 9[19], 2379-2388. 2007.

144. Maia, G.; Torresi, R. M.; Ticianelli, E. A.; Nart, F. C. Charge Compensation Dynamics in the Redox Processes of Polypyrrole-Modified Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry* **1996,** *100* (39), 15910-15916.

145. Varela, H.; Torresi, R. M. Ionic exchange phenomena related to the redox processes of polyaniline in nonaqueous media. J.Electrochem.Soc. 147[2], 665-670. 2000.

146. Varela, H.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A. Mixed cation and anion transport during redox cycling of a self-doped polyaniline derivative in nonaqueous media. J.Electrochem.Soc. 147[11], 4217-4223. 2000.

147. Agrisuelas, J.; Gabrielli, C.; Garcia-Jareno, J. J.; Gimenez-Romero, D.; Gregori, J.; Perrot, H.; Vicente, F. Usefulness of F(dm/dQ) Function for Elucidating the Ions Role in PB Films. J.Electrochem.Soc. 154[6], F134-F140. 2007.

148. Niu, L.; Kvarnstr÷m, C.; Ivaska, A. Mixed ion transfer in redox processes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004,** *569* (2), 151-160.

149. Bund, A.; Neudeck, S. Effect of the Solvent and the Anion on the Doping/Dedoping Behavior of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Studied with the Electrochemical Quartz Microbalance. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004,** *108* (46), 17845.

150. Lee, H.; Yang, H.; Kwak, J. Effects of dopant anions and N-substituents on the electrochemical behavior of polypyrrole films in propylene carbonate solution. *Electrochemistry Communications* **2002,** *4* (2), 128-133.

151. Yang, H.; Kwak, J. Mass Transport Investigated with the Electrochemical and Electrogravimetric Impedance Techniques. 2. Anion and Water Transport in PMPy and PPy Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997,** *101* (23), 4656.

152. Yang, H.; Kwak, J. Mass Transport Investigated with the Electrochemical and Electrogravimetric Impedance Techniques. 1. Water Transport in PPy/CuPTS Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997,** *101* (5), 774.

153. Yang, H.; Kwak, J. Mass transport investigated with the electrochemical and electrogravimetric impedance techniques. 3. Complex charge transport in PPy/PSS films. J.Phys.Chem.B102[11],1982-1988.1998.

154. Yang, H.; Kwak, J. Mass Transport Investigated with the Electrochemical and Electrogravimetric Impedance Techniques. 3. Complex Charge Transport in PPy/PSS Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998,** *102* (11), 1982-1988.

155. Yang, H.; Lee, H.; Kim, Y. T.; Kwak, J. Slow and fast charge transport processes in PPy/NO3 films.J.Electrochem.Soc.147[11],4239-4246.2000.

156. Lee, H.; Yang, H.; Kim, Y. T.; Kwak, J. Anion transport in Prussian blue films in acetonitrile and propylene carbonate solutions. J.Electrochem.Soc. 147[10], 3801-3807. 2000.

157. Oh, I.; Lee, H.; Yang, H.; Kwak, J. Ion and water transports in Prussian blue films investigated with electrochemical quartz crystal microbalance. *Electrochemistry Communications* **2001,** *3* (6), 274-280.

158. Euler, J.; Nonnenmacher, W. Stromverteilung in por÷sen elektroden. *Electrochimica Acta* **1960,** *2* (4), 268-286.

159. de Levie, R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. *Electrochimica Acta* **1963,** *8* (10), 751-780.

160. de Levie, R. On porous electrodes in electrolyte solutions--IV. *Electrochimica Acta* **1964,** *9* (9), 1231-1245.

161. de Levie, R. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta* **1965,** *10* (2), 113-130.

162. Gabrielli, C.; Garcia-Jareno, J. J.; Keddam, M.; Perrot, H.; Vicente, F. Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. I. Application to Prussian Blue. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002,** *106* (12), 3182-3191.

163. Gabrielli, C.; Garcia-Jareno, J. J.; Perrot, H. Charge compensation process in polypyrrole studied by ac electrogravimetry. Electrochim.Acta 46[26-27], 4095-4103. 2001.

164. Gabrielli, C.; Keddam, M.; Nadi, N.; Perrot, H. Ions and solvent transport across conducting polymers investigated by ac electrogravimetry. Application to polyaniline. J.Electroanal.Chem. 485[2], 101-113. 2000.

165. Curie P.; Curie J. *Les Comptes Rendus de l'Académie des sciences* **1880,** *91*, 294.

166. Mason W.P. *Physical Acoustics Principles and Methods;* Academic Press: New-York, 1964; Vol. 1.

167. T.Pauporté; D.Lincot. Microbalance à cristal de quartz. Technique de l'Ingénieur . 2006. Ref Type: Journal (Full)

168. *Piezoelectric Transducers and Applications;* Springer ed.; 2008.

169. Sauerbrey G. The use of a quartz crystal oscillator for weighing thin layers and microweighing applications. *Z. Phys* **1959,** *155*, 206.

170. Bizet, K.; Gabrielli, C.; Perrot, H. Immunodetection by quartz crystal microbalance: A new approach for direct detection of rabbit IgG and peroxidase. Appl.Biochem.Biotechnol. 89[2-3],139-149.2000.

171. Ehahoun, H. Conception et réalisation d'un capteur de corrosion pour métaux massifs basé sur un transducteur piézoélectrique. *Thèse de doctorat de l'université de Paris 6* **2001,** p19.

172. Garcia-Jareno, J. J.; Gabrielli, C.; Perrot, H. Validation of the mass response of a quartz crystal microbalance coated with Prussian Blue film for ac electrogravimetry. Electrochem.Commun.2[3],195-200.2000.

173. Gabrielli, C. Méthode électrochimiques Mesures d'impédances. Technique de l'Ingénieur . 1995.

174. Gabrielli, C.; Keddam, M. Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics. *Electrochimica Acta* **2005,** *41* (7-8), 957-965.

175. Gabrielli, C.; Perrot, H.; Rose, D.; Rubin, A.; Toque, J. P.; Pham, M. C.; Piro, B. New frequency/voltage converters for ac-electrogravimetric measurements based on fast quartz crystalmicrobalance.RevSciInstrum78[7],074103.2007.

176. Neff, V. D. Electrochemical oxidation and reduction of thin films of prussian blue. J.Electrochem.Soc.125[6],886-887.1978.

177. Keggin, J. F.; Miles, F. D. Structures and formulas of the Prussian blues and related compounds.Nature(London,U.K.)137,577-578.1936.

178. Herren, F.; Fischer, P.; Ludi, A.; Haelg, W. Neutron diffraction study of Prussian Blue, Fe4[Fe(CN)6]3.xH2O. Location of water molecules and long-range magnetic order. Inorg.Chem.19[4],956-959.1980.

179. Bal, B.; Ganguli, S.; Bhattacharya, M. Bonding of water molecules in Prussian Blue. A differential thermal analysis and nuclear magnetic resonance study. *The Journal of Physical Chemistry* **2002,** *88* (20), 4575-4577.

180. Itaya, K.; Ataka, T.; Toshima, S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. J.Am.Chem.Soc. 104[18], 4767-4772. 1982.

181. Garcia-Jareno, J. J.; Sanmatias, A.; Vicente, F.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; Perrot, H. Study of Prussian Blue (PB) films by ac-electrogravimetry: influence of PB morphology on ions movement.Electrochim.Acta45[22-23],3765-3776.2000.

182. Feldman, B. J.; Melroy, O. R. Ion flux during electrochemical charging of Prussian Blue films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987,** *234* (1-2), 213-227.

183. Plichon, V.; Besbes, S. Mirage detection of counter-ion flux between Prussian Blue films and electrolyte solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990,** *284* (1), 141-153.

184. Garcia-Jarero, J. J.; Sanmatias, A.; Navarro-Laboulais, J.; Vicente, F. The role of potassium and hydrogen ions in the Prussian Blue Everitt's Salt process. *Electrochimica Acta* **1998,** *44* (2-3), 395-405.

185. Garcıa-Jarero, J. J.; Navarro-Laboulais, J.; Vicente, F. Charge transport in prussian blue films deposited on ito electrodes. *Electrochimica Acta* **1996,** *41* (6), 835-841.

186. Kim, K.; Jureviciute, I.; Bruckenstein, S. Electrochemical quartz crystal microbalance studies of anion and pH effects on water fluxes accompanying redox switching of Prussian blue. *Electrochimica Acta* **2001,** *46* (26-27), 4133-4140.

187. Malik, M. A.; Horanyi, G.; Kulesza, P. J.; Inzelt, G.; Kertesz, V.; Schmidt, R.; Czirok, E. Microgravimetric monitoring of transport of cations during redox reactions of indium(III) hexacyanoferrate(III,II): Radiotracer evidence for the flux of anions in the film. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998,** *452* (1), 57-62.

188. Lin, C. L.; Ho, K. C. A study on the deposition efficiency, porosity and redox behavior of Prussian blue thin films using an EQCM. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002,** *524-525*, 286-293.

189. Dostal, A.; Kauschka, G.; Reddy, S. J.; Scholz, F. Lattice contractions and expansions accompanying the electrochemical conversions of Prussian blue and the reversible and irreversible insertion of rubidium and thallium ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996,** *406* (1-2), 155-163.

190. Gimenez-Romero, D.; Bueno, P. R.; Gabrielli, C.; Garcia-Jareno, J. J.; Perrot, H.; Vicente, F. Kinetic aspects of ion exchange in KhFek[Fe(CN)6]l*mH2O compounds: a combined electrical and mass transfer functions approach. J Phys Chem B 110[39], 19352-19363. 2006.

191. Gimenez-Romero, D.; Bueno, P. R.; Garcia-Jareno, J. J.; Gabrielli, C.; Perrot, H.; Vicente, F. Mechanism for interplay between electron and ionic fluxes in KhFek[Fe(CN)6]l.mH2O compounds.JPhysChemB110[6],2715-2722.2006.

192. Milind V.Kulkarni, A. K. V. R. M. T. S. Spectroscopic, transport, and morphological studies of polyaniline doped with inorganic acids. Polymer Engineering and Science , 1676-1681. 2004.

193. Pruneanu, S.; Csah£k, E.; Kertqsz, V.; Inzelt, G. Electrochemical quartz crystal microbalance study of the influence of the solution composition on the behaviour of poly(aniline) electrodes. *Electrochimica Acta* **1998,** *43* (16-17), 2305-2323.

194. Inzelt, G.; Horβnyi, G. Some problems connected with the study and evaluation of the effect of pH and electrolyte concentration on the behaviour of polyaniline film electrodes. *Electrochimica Acta* **1990,** *35* (1), 27-34.

195. Gabrielli, C.; Keddam, M.; Nadi, N.; Perrot, H. a.c. Electrogravimetry on conducting polymers. Application to polyaniline. Electrochim.Acta 44[12], 2095-2103. 1999.

196. Hillman, A. R.; Mohamoud, M. A. Ion, solvent and polymer dynamics in polyaniline conducting polymer films. *Electrochimica Acta* **2006,** *51* (27), 6018-6024.

197. Lizarraga, L.; Andrade, E. M.; Florit, M. I.; Molina, F. V. Quasi-Equilibrium Volume Changes of Polyaniline Films upon Redox Switching. Formal Potential Distribution and Configurational Modeling. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005,** *109* (40), 18815-18821.

198. E.M.Andrade, F. V. M. D. P. a. M. I. F. Temperature Effects on the Relaxation of Poly(aniline) and Poly(o-toluidine). J.Electrochem.Soc. 152, E75-E83. 2005.

199. Lizarraga, L.; Andrade, E. M.; Florit, M. I.; Molina, F. V. Quasi-Equilibrium Volume Changes of Polyaniline Films upon Redox Switching. Formal Potential Distribution and Configurational Modeling. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005,** *109* (40), 18815-18821.

200. Abrantes, L. M.; Cordas, C. M.; Vieil, E. EQCM study of polypyrrole modified electrodes doped with Keggin-type heteropolyanion for cation detection. *Electrochimica Acta* **2002,** *47* (9), 1481-1487.

201. Pope, M. T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. 227. 1990.

202. Wang, P.; Li, Y. Electrochemical and electrocatalytic properties of polypyrrole film doped with heteropolyanions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996,** *408* (1-2), 77-81.

203. Barth, M.; Lapkowski, M.; Lefrant, S. Electrochemical behaviour of polyaniline films doped with heteropolyanions of Keggin structure. *Electrochimica Acta* **1999,** *44* (12), 2117-2123.

204. Lapkowski, M.; Bidan, G.; Fournier, M. Synthesis of polypyrrole and polythiophene in aqueous solution of Keggin-type structure heteropolyanions. *Synthetic Metals* **1991,** *41* (1-2), 407-410.

205. Cui, Y.; Wu, Q.; Mao, J. Preparation and conductivity of polypyrrole molybdotungstovanadogermanic heteropoly acid hybrid material. *Materials Letters* **2004,** *58* (19), 2354-2356.

206. biemme-Chouvy, C.; Bernard, M. C.; Cachet, H.; Deslouis, C. XPS and RBS characterizations of electrosynthesized polypyrrole films doped with a heteropolyanion, SiMo12O404-. Surf.Interface Anal. 38[4], 531-534. 2006.

207. biemme-Chouvy, C.; Cachet, H.; Deslouis, C. Investigation by EQCM of the electrosynthesis and the properties of polypyrrole films doped with sulphate ions and/or a Keggin-type heteropolyanion, SiMo12O404-. *Electrochimica Acta* **2006,** *51* (18), 3622-3631.

208. biemme-Chouvy, C.; Rubin, A.; Perrot, H.; Deslouis, C.; Cachet, H. ac-Electrogravimetry study of ionic and solvent motion in polypyrrole films doped with an heteropolyanion, SiMo12O404-. *Electrochimica Acta* **2008,** *53* (11), 3836-3843.

209. J.Strzezik; A.Krowiak; W.Turek; K.Kozie; P.Szperlich . *Morphology and Conductivity of Polymeric Supportas the Key Factors Modifying Catalytic Activity of Keggin Type Heteropolyacids Dispersed in Poly(N-methylpyrrole) and Polypyrrole Matrices*. Catalysis Letters 127, 226-231. 15-10-2008.

210. Otero, T. F.; Ariza, M. J. Revisiting the Electrochemical and Polymeric Behavior of a Polypyrrole Free-Standing Electrode in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003,** *107* (50), 13954-13961.

211. Mauritz, K. A.; Moore, R. B. State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews* **2004,** *104* (10), 4535-4586.

212. Gabrielli, C.; Garcia-Jareno, J.; Keddam, M.; Perrot, H. Ac electrogravimetry on electroactive thin films. Proc.- Electrochem.Soc. 98-26[Molecular Functions of Electroactive Thin Films], 122-133. 1999.

213. Garcia-Jareno, J. J.; Sanmatias, A.; Vicente, F.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; Perrot, H. Study of Prussian Blue (PB) films by ac-electrogravimetry: influence of PB morphology on ions movement. Electrochim.Acta 45[22-23], 3765-3776. 2000. Ref Type: Journal (Full)

214. Garcia-Jareno, J. J.; Navarro-Laboulais, J.; Vicente, F. Electrochemical study of Nafion membranes/Prussian blue films on ITO electrodes. Electrochim.Acta 41[17], 2675-2682. 1996.

215. Kim, L. T. T.; Gabrielli, C.; Perrot, H.; Vicente, F.; Garcia-Jareno, J. J.; Gimenez-Romero, D. Study of Prussian blue/Nafion 117 films by fast quartz crystal microbalance. Mater.Tech.(Les Ulis, Fr.) 95[Hors Serie], 435-442. 2007.

216. Ozlem Sel, C. L.-R. T. A. a. C. S. Designing meso- and macropore architectures in hybrid organic–inorganic membranes by combining surfactant and breath figure templating (BFT). Phys.Chem.Chem.Phys. 11, 3733-3741. 2009.

Different kinds of electroactive films and the proton exchange membrane (PEM) have been characterized by coupling of electrochemical and gravimetric techniques. Specifically, two different configurations have been used and studied in different electrolytes: a simple, where the electroactive film is electrogenerated on the surface of gold electrode (gold / film) and another where a bilayer system, including an electroactive film called mediator and a proton exchange membrane (Gold/film/PEM) is carried.

At the first stage, a new theoretical model was created in considering that the electroactive film has a porous nature. The model allows the separation of the kinetic of electron transfer at electrode/film interface and ion and solvent transfer at film/solution interface to be obtained.

At the second stage, this model has been applied to experimental data of different films and the numerical values of various parameters were obtained by a fitting method. Thanks to a powerful technique, *ac*-electrogravimetry, several phenomena have been revealed. Depending on the type of electroactive films, the global kinetics of the electrochemical process is controlled mainly by the ionic transfer and sometimes by both the ionic and electronic transfers. Although the Faradic process of bilayer systems depends only on the film mediator, the presence of the PEM layer changes the global kinetic of this film mediator. Quantitatively and qualitatively, the contribution of each (charged or not) species, involved in this electrochemical process is determined. According to the perm-selectivity to ions and water from the PEM membrane, different species such as proton, anion and free water have been identified for the bilayer systems.

Key words: electroactive film, PEM, *ac*-electrogravimetry, quartz cristal microbalance, electrochemical impedance spectroscopy.

Divers films électroactifs à conduction mixte électronique et ionique ainsi que des membranes échangeuses de protons (PEM) ont été caractérisées par couplage de techniques électrochimique et gravimétrique. Plus précisément, deux configurations différentes ont été employées et étudiées dans différents électrolytes : l'une simple, où le film électroactif est électrogénéré à la surface d'une électrode d'or (Or/film) et l'autre, où une structure bicouche, comprenant le film électroactif dit médiateur et la membrane échangeuse de proton (Or/film/PEM), est réalisée.

Dans un premier temps, nous avons développé un nouveau modèle théorique qui considère que les films électroactifs ont une nature poreuse. Il permet aussi de séparer le transfert électronique à l'interface électrode/film du transfert ionique à l'interface film/solution.

Dans un deuxième temps, ce modèle a été appliqué aux données expérimentales déterminées à partir des différents films réalisés et les valeurs numériques des différents paramètres ont été obtenues par une méthode d'ajustement. Grâce à une technique puissante, l'électrogravimétrie, plusieurs phénomènes ont été mis en évidence. Dépendant du type de films électroactifs, la cinétique globale du processus électrochimique est majoritairement contrôlée par le transfert ionique et parfois, à la fois par celui-ci et le transfert électronique. Bien que le processus faradique des structures bicouches ne dépend que du film électroactif médiateur, la présence de la couche PEM change cette cinétique globale du film médiateur. De façon quantitative et qualitative, la contribution de chaque espèce chargée ou non, impliquée dans ce processus électrochimique est déterminée. Selon la perm-sélectivité aux ions et à l'eau de la membrane PEM, différentes espèces tels que le proton, l'anion et l'eau libre ont été identifiées pour les structures bicouches.

Mot clés : film électroactif, PEM, *ac*-électrogravimétrie, microbalance à quartz, impédance électrochimique.