



**HAL**  
open science

# Processus de transport mixte ionique-électronique dans un polymère conducteur. Application à l'étude de films de polyaniline et de polypyrrole par des mesures d'impédances

Tourya El Moustafid

## ► To cite this version:

Tourya El Moustafid. Processus de transport mixte ionique-électronique dans un polymère conducteur. Application à l'étude de films de polyaniline et de polypyrrole par des mesures d'impédances. Chimie. Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc), 1996. Français. NNT : . tel-04547028

**HAL Id: tel-04547028**

**<https://cnrs.hal.science/tel-04547028>**

Submitted on 15 Apr 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

UNIVERSITÉ CADI AYYAD  
FACULTÉ DES SCIENCES  
MARRAKECH

## THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences pour obtenir  
LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT ES-SCIENCES

(Option : ÉLECTROCHIMIE)

*PROCESSUS DE TRANSPORT MIXTE  
IONIQUE-ÉLECTRONIQUE  
DANS UN POLYMÈRE CONDUCTEUR.  
APPLICATION À L'ÉTUDE DE FILMS  
DE POLYANILINE ET DE POLYPYRROLE  
PAR DES MESURES D'IMPÉDANCES.*

Par  
Touriya EL MOUSTAFID  
(Docteur de l'Université Paris VII)

Soutenue le 6 Mai 1996  
Devant la commission d'examen :

Président :

E.L. AMEZIANE

Professeur à l'Université Cadi Ayyad Marrakech

Examineurs :

B. TRIBOLLET

Directeur de Recherche au CNRS, Université P. & M. Curie Paris

J.M. NIGRETTO

Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise

K. EL KACEMI

Professeur à l'Université Mohamed V Rabat

M. EL MERAY

Professeur à l'Université Cadi Ayyad Marrakech

C. DESLOUIS

Directeur de Recherche au CNRS, Université P. & M. Curie Paris

A. BENYAICH

Professeur à l'Université Cadi Ayyad Marrakech

*À la mémoire de ma chère maman,*

*À la mémoire de mon cher papa,*

*Galilée devant les autorités de la cour de Florence :*

*"La vérité est la fille du temps, et non de l'autorité.  
Notre ignorance est infinie, entamons-la d'un millimètre cube !  
À quoi bon vouloir encore être si intelligents,  
quand nous pouvons être enfin un tout petit peu moins bêtes !  
J'ai eu cette chance inconcevable de disposer  
d'un nouvel instrument avec lequel on peut examiner  
d'un peu plus près, pas de beaucoup,  
un petit bout de l'univers.  
Utilisez-le."*

*Bertold BRECHT  
(La Vie de Galilée)*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en collaboration entre le Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, UPR15 du CNRS (Paris 6) dirigé par Monsieur M. KEDDAM à qui j'exprime ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, et le Laboratoire d'Electrochimie de la Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad Marrakech.

• Je voudrais exprimer ma reconnaissance à M. AMEZIANE, Professeur à l'Université Cadi Ayyad, qui m'a fait l'honneur de juger ce travail et de présider la commission d'examen.

• J'adresse mes plus vifs remerciements à J.M. NIGRETTO, Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence à examiner et à juger ce travail.

• Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur B. TRIBOLLET, Directeur de Recherche au CNRS, Université P. et M. Curie (Paris), qui s'est intéressé de près à mon travail. Je le remercie sincèrement de ses précieux conseils, ses qualités humaines et scientifiques, il me fait l'honneur de participer à la commission d'examen.

• Je voudrais exprimer ma profonde et sincère reconnaissance à Monsieur C. DESLOUIS, Directeur de Recherche au CNRS, Université P. et M. Curie (Paris), qui a dirigé mon travail, pour sa disponibilité à toute épreuve, son soutien moral, la confiance qu'il a su constamment me témoigner. Ses qualités humaines et scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail.

• Je remercie également Messieurs K. EL KACEM, Professeur à l'Université Mohamed V, et M. EL MERAY, Professeur à l'Université Cadi Ayyad Marrakech, qui m'ont fait l'honneur de participer au jury.

• J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur A. BENYACH, Professeur à l'Université Cadi Ayyad Marrakech, pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire, et pour sa disponibilité et l'aide précieuse qu'il a apportée à ce travail.

• Je tiens à remercier Messieurs M. ORAZEM, Professeur à l'Université de Floride (USA), et M.M. MUSIANI, Chercheur au CNR de Padoue (Italie), pour leur précieuse collaboration qu'ils m'ont apportée au cours de ce travail.

▪ Je tiens à remercier Mademoiselle F. HAUBERT, Ingénieur au CNRS, pour son soutien et son assistance dans la partie informatique.

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

▪ Je ne peux évidemment pas oublier de remercier tous les collègues dont l'accueil amical et sympathique a facilité mon insertion dans le laboratoire.

▪ Je ne saurais oublier l'aide et l'appui que m'a apportés mon mari Moulay Brahim tout au long de ce travail. Sans lui, il m'aurait été très difficile de l'achever.

▪ Je remercie aussi mes enfants Yasser et Basma, j'ai abusé de leur temps pour terminer ce travail.

▪ Je remercie aussi mes frères et sœurs ainsi que mon beau-frère Noureddine pour leur soutien moral.

# SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	1
RÉFÉRENCES DE L'INTRODUCTION GÉNÉRALE	5
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>GÉNÉRALITÉS SUR LE TRANSPORT MIXTE DANS LES POLYMÈRES CONDUCTEURS</b>	7
I.1. RAPPELS SUR LES POLYMÈRES CONDUCTEURS	9
I.1.1. Introduction	9
I.1.2. Concept de dopage	10
I.1.3. Application	11
I.1.4. Nature des porteurs de charge	12
I.2. ANALYSE CRITIQUE DES MÉTHODES D'ÉTUDE	15
I.2.1. Voltamétrie cyclique	15
I.2.2. Méthode d'impédance	17
I.2.3. Microbalance à quartz	23
I.3. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE D'UN POLYMÈRE CONDUCTEUR	25
I.3.1. Introduction	25
I.3.2. Étude de PANI sans substrat rédox	28
I.3.3. Comportement électrochimique de la PANI en présence du substrat rédox	29
I.3.4. Réaction de protonation	34
I.4. ÉTUDE D'UNE ÉLECTRODE MODIFIÉE PAR LE PPy	37
I.4.1. Introduction	37
I.4.2. Conductivité et taux de dopage	38
I.4.3. Comportement électrochimique d'une électrode modifiée (EM) par le PPy	39
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE I	41

<b>CHAPITRE II</b>	
TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	47
II.1. SYNTHÈSE CHIMIQUE DES MEMBRANES DE PANI	49
II.2. DOPAGE CHIMIQUE	49
II.3. SYNTHÈSE ÉLECTROCHIMIQUE DE MEMBRANE DE PPy	49
II.4. ANALYSE D'UN FILM DE PANI PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	50
II.5. IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	51
II.5.1. Principe et définitions	51
II.5.2. Expression de l'impédance faradique	55
II.5.3. Mesures en mode de régulation galvanostatique	58
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE II	63
<b>CHAPITRE III</b>	
MODÈLES DE CALCUL POUR L'ÉTUDE DU TRANSPORT MIXTE	65
III.1. INTRODUCTION	67
III.2. CALCUL D'IMPÉDANCE $ac$ DANS LE CAS D'UNE ÉLECTRODE MODIFIÉE	70
III.2.1. Cas où les coefficients de diffusions ioniques et électroniques sont égaux : $D_e = D_i = D$	77
III.2.2. Cas où les coefficients de diffusions ioniques et électroniques sont différents : $D_e \neq D_i$	79
III.3. CONFIGURATION SYMÉTRIQUE : ÉLECTROLYTE/POLYMÈRE/ÉLECTROLYTE	81
III.4. EXEMPLE DE DIAGRAMMES D'IMPÉDANCES CALCULÉS	87
III.5. COMPARAISON DES GÉOMÉTRIES "MEMBRANE" ET ÉLECTRODE MODIFIÉE	89
III.6. CAS D'UNE CONFIGURATION SYMÉTRIQUE : MÉTAL/POLYMÈRE/MÉTAL	93
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE III	97



## CHAPITRE IV

### ÉTUDE DU TRANSPORT MIXTE DANS LE CAS D'UNE MEMBRANE DE POLYANILINE

	99
IV.1. INTRODUCTION	101
IV.2. PRINCIPES DE CALCUL DE STRUCTURE D'ERREUR	102
IV.3. ÉTUDE D'UNE MEMBRANE PANI	108
IV.3.1. Introduction	108
IV.3.2. Influence de l'agitation	108
IV.3.3. Influence du pH	111
IV.3.4. Influence du potentiel	115
IV.3.5. Mesures en milieu HCl	118
IV.3.6. Mesures en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	125
IV.3.7. Mesures en milieu HNO <sub>3</sub>	126
IV.3.8. Mesures en milieu H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	126
IV.3.9. Mesures en milieu HClO <sub>4</sub>	126
IV.3.10. Discussion des résultats	127
IV.3.11. Effet de la température de préparation de la membrane	135
IV.3.12. Effet du contre-ion sur l'atteinte de l'état d'équilibre	137
IV.3.13. Comparaison électrode modifiée - membrane	138
IV.3.14. Échange d'anion et de proton sur une électrode modifiée de PANI	144
IV.3.15. Effet d'anions	145
IV.3.16. Conclusion	146
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE IV	147

## CHAPITRE V

### ÉTUDE DU TRANSPORT MIXTE DANS LE CAS D'UNE MEMBRANE DE POLYRROLE PPy

	149
V.1. INTRODUCTION	151
V.2. ÉTUDE DU TRANSPORT MIXTE DANS UNE MEMBRANE DE PPy	152
V.3. ÉTUDE DU TRANSPORT MIXTE DANS LE CAS D'UNE ÉLECTRODE MODIFIÉE DE PPy	154
V.4. ÉVOLUTION DE LA RÉSISTANCE R <sub>dc</sub> AVEC LE TEMPS D'IMMERSION	158
V.5. DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS SUR LES DEUX GÉOMÉTRIES DE PPy	160

V.6. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ÉLECTROLYTE SUR $D_i$ ET $C_p$	163
V.7. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU FILM ET DE LA NATURE DE L'ANION SUR $D_i$ , $C_p$	164
V.7.1. Influence de l'épaisseur	164
V.7.2. Influence de la nature de l'anion sur $D_i$ , $C_p$	165
V.8. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR ET DE LA NATURE DU CATION SUR $D_i$ ET $C_p$	167
V.8.1. Influence de l'épaisseur	167
V.8.2. Influence de la nature du cation sur $C_p$ et $D_i$	168
V.9. CONCLUSION	171
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE V	173
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>175</b>
<b>ANNEXE</b>	<b>179</b>

***INTRODUCTION GÉNÉRALE***



Les polymères conducteurs sont des conducteurs mixtes où la conduction électronique est assurée par les radicaux cations (polarons, bipolarons) et la conduction ionique par les contre-ions (anions).

La plupart des études électrochimiques consacrées aux polymères conducteurs ont été menées avec des électrodes recouvertes de polymère (appelées électrodes modifiées) en utilisant la voltamétrie cyclique [1], les techniques d'impédance pour le bilan de charge [2], la microbalance à quartz ou effet mirage [3] pour les bilans de matière et de flux ou encore l'ellipsométrie [4].

Concernant les techniques électrochimiques, la spectroscopie d'impédance offre l'avantage d'étudier le système dans des conditions stationnaires. Différentes tentatives du calcul de l'impédance d'un film de polymère électroactif en configuration électrode modifiée ont été effectuées ces dernières années. Parmi les démarches adoptées, certaines partaient de modèles traitant les films comme des métaux poreux et d'autres utilisaient *a priori* les circuits électriques équivalents. En revanche, une minorité s'appuyait sur des considérations cinétiques, permettant de donner une signification physique aux paramètres.

La complexité inhérente du système électrode modifiée (mentionnée asymétrique selon la terminologie de Buck) réside dans le fait que deux interfaces sont impliquées. Le transfert est de nature électronique à l'interface métal/polymère et le transfert est ionique à l'interface polymère/solution. Aucun courant ne traverse le système à l'état stationnaire. Ainsi, cette configuration présente une ambiguïté sur les rôles respectifs des impédances interfaciales et également sur l'importance de chaque type de conduction pour les conditions de transport. La configuration métal/film/métal fournit la conduction électronique à l'état stationnaire, tandis que la conduction ionique est obtenue de manière similaire avec le système solution/film/solution.

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse constitue le prolongement d'études démarrées dans le laboratoire de l'UPR15 à la fin des années 80 sur les propriétés de transport dans des films de polymère conducteur et leur aptitude à réaliser des réactions de médiation. Notre propos a été centré sur un traitement plus rigoureux du premier point. La démarche suivie pourra être également utile pour l'étude des réactions de médiation dans une étape ultérieure.

Nous avons orienté nos recherches sur l'étude de membranes de PANI et de PPy dont le dopage peut être contrôlé à la fois par le potentiel et par le pH.

Le premier chapitre donne des rappels bibliographiques sur les électrodes modifiées par des polymères conducteurs. Nous développerons en particulier le cas de la polyaniline et du polypyrrole.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes techniques et conditions expérimentales.

Le troisième chapitre détaille les modèles de calcul adoptés pour l'impédance électrochimique ac d'un film de polymère conducteur sur la base de considérations cinétiques et pour les trois configurations possibles : métal/polymère/solution, solution/polymère/solution et métal/polymère/métal.

Le quatrième chapitre concerne l'étude de la perméabilité de membranes de PANI à différents anions en fonction du pH à partir de la mesure de l'impédance électrochimique. Nous montrerons que cette méthode peut nous fournir les coefficients de diffusion individuels (polarons, contre-ions) alors qu'une technique de perméation ne fournit dans les mêmes conditions qu'un coefficient de diffusion coopératif (anion 1 / anion 2 ou anion/cation).

Dans le dernier chapitre, nous présentons l'étude du transport mixte à travers un film de PPy en examinant aussi, de façon plus spécifique, l'effet du co-ion (cation dans le cas d'un dopage oxydant).

## RÉFÉRENCES DE L'INTRODUCTION GÉNÉRALE

- [1] A.F. DIAZ, J.I. CASTILLO, J.A. LOGAN, W.Y. LEE,  
J. Electroanal. Chem., 129 (1981) 13
- [2] I. RUBINSTEIN, E. SABATINI, J. RISHPON, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 3078
- [3] a) C. BARBERO, M.C. MIRAS, O. HAAS, R. KOTZ,  
J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 669  
b) S. SERVAGENT, E. VIEIL, J. Electroanal. Chem., 280 (1990) 227
- [4] F. CHAO, M. COSTA, G. JIN, C. TIAN, Electrochimica Acta, 39 (1994) 197





# CHAPITRE I

## **GÉNÉRALITÉS SUR LE TRANSPORT MIXTE DANS LES POLYMÈRES CONDUCTEURS**



## I.1. RAPPELS SUR LES POLYMÈRES CONDUCTEURS

### I.1.1. Introduction

Au cours de la dernière décennie, les polymères organiques conducteurs ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés physicochimiques et de leurs nombreuses possibilités d'applications.

Macdiarmid a été le premier à montrer qu'un polymère isolant tel que le polyacétylène  $(CH)_x$  peut être rendu conducteur en l'exposant à des vapeurs de  $AsF_5$  [1].

Cette découverte d'une extrême importance a connu dès ce moment là un retentissement très grand et a suscité de nombreuses recherches qui ont débouché par la suite sur la synthèse de nouveaux polymères conducteurs correspondant pour la plupart à des polymères de type aromatique ou hétérocyclique.

Plusieurs techniques sont généralement utilisées pour la synthèse des polymères conducteurs [2], il s'agit :

- du chauffage des monomères sous atmosphère inerte (films)
- de la polymérisation en phase gazeuse par plasma radiofréquence (films)
- de la synthèse chimique (poudres)
- de la synthèse électrochimique (films)

Les deux dernières méthodes sont utilisées le plus fréquemment.

La structure et les caractéristiques du polymère sont influencées par les conditions de synthèse : nature et concentration du monomère et de l'électrolyte, solvant, potentiel appliqué.

Plusieurs schémas ont été proposés dans la littérature pour expliquer le mécanisme de polymérisation et le transfert de charge.

### I.1.2. Concept de dopage

Dans cette partie, nous décrivons le processus de dopage chimique et électrochimique qui assure la transition de l'état isolant à l'état conducteur ou semiconducteur :



Le processus de dopage affecte les structures géométriques et électroniques des chaînes polymériques et provoque la formation de défauts chargés tels que solitons, polarons et bipolarons [3]. L'importance du rôle de ces derniers dans les phénomènes de transport sera expliquée par ailleurs. Les propriétés électroniques sont responsables des hautes conductivités observées sous dopage.

Pour Brédas [4], la limitation de la conductivité est due aux sauts interchaînes des charges. Savéant et al [5] ont introduit la notion de hopping d'électrons pour décrire le transport de charges à l'intérieur du polymère rédox.

Le dopage chimique s'effectue sous l'action d'un oxydant puissant tel que  $I_2$  ou  $AgClO_4$  [6] sur le polymère neutre. Ceci conduit à une augmentation de la conductivité par insertion d'ions. En revanche, le dopage électrochimique fait intervenir à la fois un transport des électrons et des ions, ce transport de charges électriques débute à l'électrode (cathode ou anode) par un échange électronique alors que les anions ou les cations de l'électrolyte support viennent compenser ces charges afin d'assurer l'électroneutralité. Plusieurs travaux ont montré que le dopage électrochimique joue sur la conductivité selon la nature du contre ion, le potentiel de polymérisation et la concentration du monomère.

Ainsi électrosynthèse et dopage électrochimique révèlent la nature rédox du processus de dopage [7], ce qui incite à utiliser les méthodes électrochimiques pour l'étude des polymères conducteurs.

Ces composés déposés sur métal appartiennent aussi au domaine très actif des électrodes modifiées [8]. En fait, l'étude des électrodes modifiées par dopage chimique devait élargir considérablement le champ des applications possibles.

### I.1.3. Application

L'intérêt que présente ces nouveaux matériaux conducteurs est multiple. Il est en particulier possible de les utiliser dans :

- Les afficheurs électrochromes :

Les propriétés électrochromes des polymères conducteurs modifiables par variation du taux de dopage rendent ces matériaux naturellement utilisables pour l'affichage électro-optique [9,10].

- Le stockage d'énergie :

De nombreux accumulateurs utilisant des polymères comme électrode ont été développés, tels que : le polyacétylène  $(CH)_x$  [11], le polypyrrole PPy [12] et la polyaniline PANI [13]. Les accumulateurs sont généralement constitués de deux électrodes dont l'une seulement est réalisée en polymère conducteur (anode ou cathode suivant la charge de l'ion inséré).

- La réalisation de composants électroniques :

Des transistors à effet de champ utilisant en base de la PANI et du PPy ont été développés [14,15]. Néanmoins, des problèmes de diffusion des dopants à travers les jonctions subsistent.

- La réalisation d'électrodes modifiées :

La possibilité de greffer des groupements spécifiquement actifs sur les chaînes des polymères conducteurs doit permettre la réalisation de dispositifs utilisables en catalyse rédox, en chimie de l'extraction et en physique des capteurs. On met à profit dans ce cas : la conductivité, la structure spongieuse, la richesse des greffages possibles [16], la spécificité des groupements greffés (stéréospécificité par exemple), la capture de l'information par la mesure du potentiel de l'électrode, le pilotage d'une réaction par le contrôle du potentiel ou par ampérométrie. Il est possible d'obtenir des batteries en plastique, de réaliser des cellules photovoltaïques [17].

La modulation de la conductivité des polymères conducteurs en jouant sur leur taux de dopage doit leur ouvrir un large éventail d'application dans le domaine de la connectique, de l'électronique et dans celui des matériaux de structure.

Après un bref historique des polymères conducteurs, nous décrirons l'état fondamental des polymères conjugués tels que la polyaniline et le polypyrrole.

Dans cette partie, nous présenterons les recherches antérieures relatives spécifiquement à ce travail, afin de bien montrer les résultats déjà acquis, les hypothèses considérées, les questions posées et objectifs choisis.

#### **I.1.4. Nature des porteurs de charge**

Les propriétés physiques (propriétés de transport, propriétés magnétiques, propriétés optiques) d'un polymère conducteur dépendent essentiellement de son état de dopage.

Pendant le processus de dopage de ces polymères, il y a une introduction de charges qui va induire des déformations dans les chaînes et crée des états énergétiques.

L'introduction des concepts soliton-polaron et bipolaron permet de rendre compte des propriétés optiques et magnétiques observées dans les polymères conducteurs [18].

Plusieurs techniques telles que la résonance paramagnétique électronique RPE [19], la spectroscopie dans l'ultra-violet et le visible [20], la microscopie à effet tunnel [21] etc... apportent des informations sur l'identification de la nature des porteurs de charges.

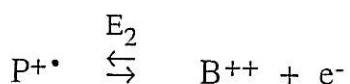
##### a) Soliton :

Les polymères conducteurs sont conjugués, ils possèdent un système de liaison  $\Pi$  couvrant l'ensemble de la chaîne polymère.

En effet, si l'on prend le cas du polyacétylène, lors de son dopage, le premier électron enlevé (ou ajouté) sera un électron contenu dans un état soliton dans la mesure où l'énergie d'un tel état (état excité) est soit plus élevée, soit moins élevée que celle des électrons contenus dans la bande  $\Pi$  [22,23].

b) Polaron et bipolarons

Dans le cas des polymères tels que le polyparaphénylène, le polythiophène, le polypyrrole et la polyaniline, le dopage ne peut entraîner la création d'états solitons. Les défauts prévus par les calculs de Brédas [24] sont de deux types : il s'agit d'un polaron  $P^{+\bullet}$  et de bipolarons  $B^{++}$  dans le cas d'un dopage p ( $P^{\bullet-}$  et  $B^{--}$  pour un dopage n).



$E_1$  : potentiel auquel on arrache le premier électron

$E_2$  : potentiel auquel on arrache un deuxième électron

Il est possible d'imaginer les structures d'un polaron comme résultant de la juxtaposition d'un soliton chargé  $S^+$  et d'un antisoliton neutre  $S^\bullet$ . Dans ces conditions, la charge du soliton chargé et le spin de l'antisoliton neutre confèrent au polaron les caractéristiques d'une particule chargée de spins  $S = 1/2$ . Le polaron possède donc une relation spin/charge normale. En ce qui concerne la structure de bipolarons, celle-ci peut être créée à partir de la juxtaposition de deux polarons ou de l'ionisation d'un polaron [25]. Nechtschein et al [26] ont montré par RPE, dans le cas de PPy, une augmentation de la concentration en spin du PPy en début de dopage correspondant à la formation de polarons.

Pour des potentiels plus élevés et donc pour des taux de dopage plus importants, ils observent une diminution du nombre de spin qu'ils attribuent à un appariement en bipolarons.

La spectroélectrochimie UV-visible est une méthode bien adaptée à la caractérisation *in situ* du comportement électroactif des films polymères conducteurs. La mesure des variations d'absorbance au cours du processus électrochimique peut en effet apporter des informations précieuses sur l'évolution du diagramme de bande (Figure 1a ci-après) et sur la création de nouveaux états énergétiques liés à la formation de polaron ou bipolaron [27]. Chung et al [25] ont montré clairement dans le cas du polythiophène l'évolution des bandes d'absorption en fonction du taux de dopage (Figure 1b).

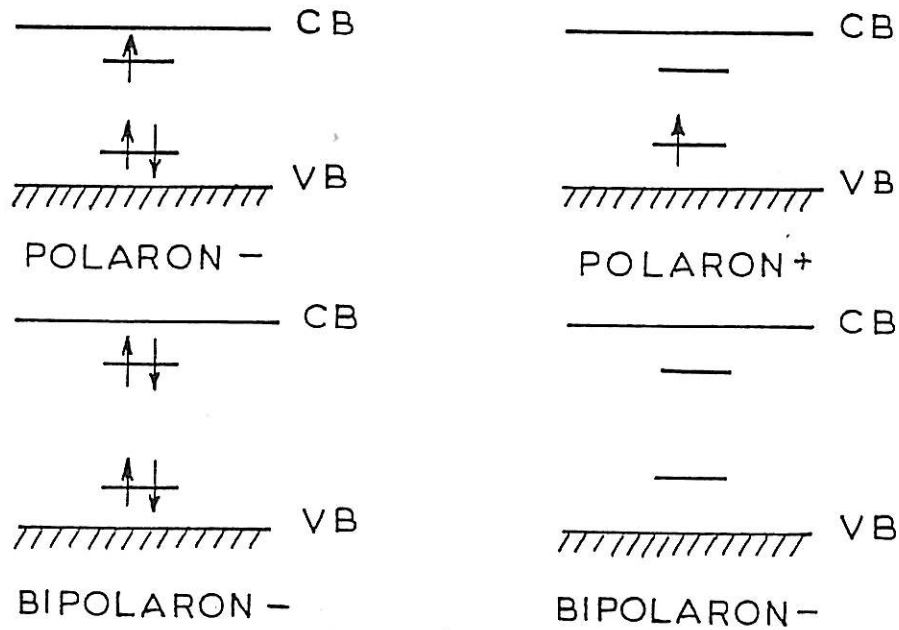


Figure 1a : Diagrammes de bandes avec différents niveaux énergétiques liés à la formation de polaron ou bipolaron (d'après G. Froyer et al, Synth. Met., 21 (1987) 34).

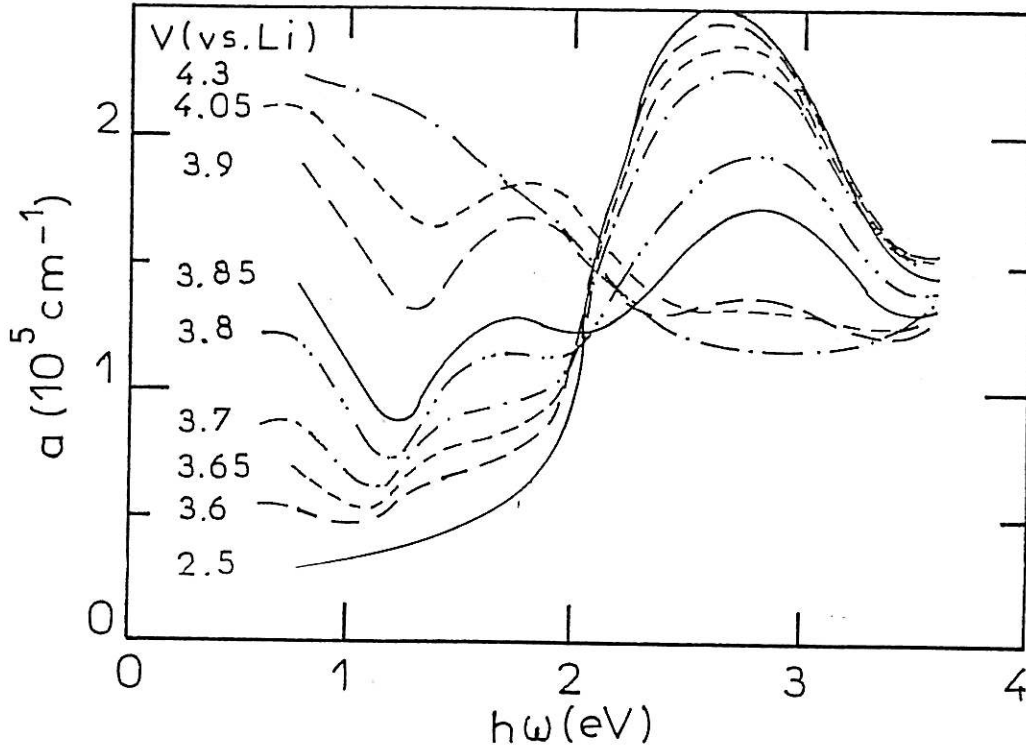


Figure 1b : Courbes d'absorption UV-vis obtenues au cours du dopage électrochimique du polythiophène (d'après T.C. Chung et al, Phys. Rev. B, 30 (1984) 25).



Lorsque le taux de dopage atteint sa valeur maximale, le spectre UV révèle un comportement de type métallique, correspondant à l'élargissement des bandes bipolaroniques, et à leur recouvrement avec les bandes de conduction et de valence.

## I.2. ANALYSE CRITIQUE DES MÉTHODES D'ÉTUDE

La cinétique du dopage dépend des processus de transfert électronique et des mécanismes du mouvement ionique. Plusieurs méthodes électrochimiques sont couramment employées : la voltampérométrie cyclique, la chronocoulométrie, les mesures d'impédance, les mesures de masse (effectuées à l'aide d'une électrode montée sur un quartz piézoélectrique) et la détection par effet mirage. La voltampérométrie qui utilise un balayage linéaire et cyclique du potentiel est une méthode semi-quantitative et comparative. La chronocoulométrie utilise des sauts de potentiels et permet une analyse cinétique en temps, tandis que les mesures d'impédance font appel à des courants sinusoïdaux et permettent une analyse en fréquence.

### I.2.1. Voltamétrie cyclique

Hutton et al [28] ont étudié les propriétés électroniques de la PANI en analysant la corrélation entre réponse optique et électrique du polymère sous des conditions expérimentales variées. Par voltamétrie cyclique, ils expliquent que le courant constant (du côté positif du pic) et l'interruption brusque observée quand le balayage est inversé traduit un courant de charge capacitive (Figure 2).

La Figure 2a montre la transmission optique de l'électrode modifiée à 620 nm enregistrée durant le potentiel de cycle. Les auteurs suggèrent que la dernière partie du plateau observé après le pic est associée à un transfert rapide de charge et qu'il traduit une capacité pseudo-faradique. Il est montré aussi qu'il n'y a aucune hystérésis dans la courbe d'adsorbance en fonction de la charge (Figure 2b).

Par ailleurs, Bard et al [29] interprètent le comportement capacitif comme résultant d'un phénomène de double couche : des charges s'accumuleraient à l'interface entre le polymère et l'électrolyte dans le domaine de tensions où le polymère devient métallique. Ainsi, le polymère posséderait deux types de charges : d'une part des charges faradiques correspondant à son oxydation et d'autre part des charges capacitives dont la nature reste à définir. En outre, le courant capacitif est influencé par le contre ion et le pH de la solution [30].

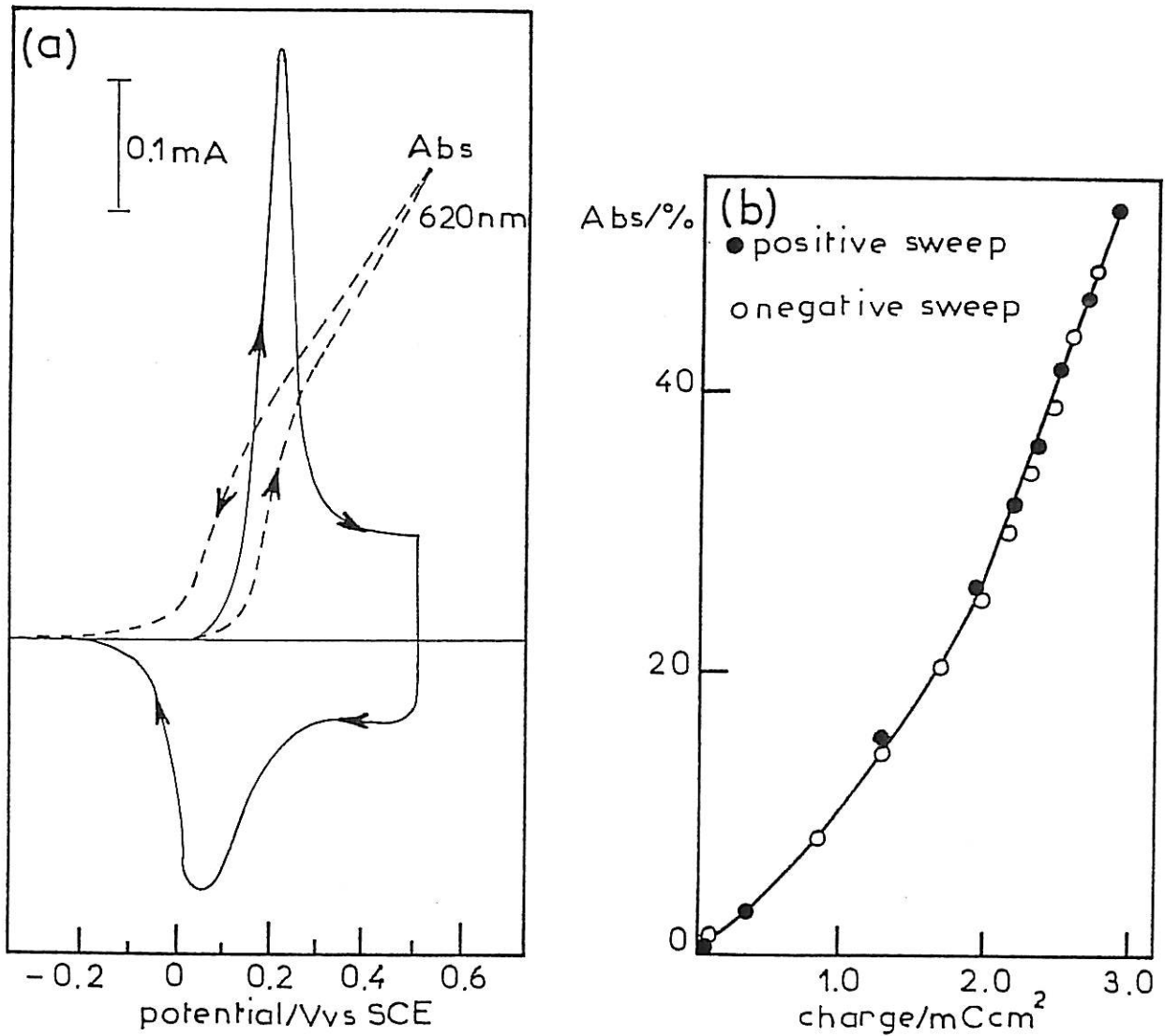


Figure 2 :

a) Voltamétrie cyclique d'un film de PANI (80 nm d'épaisseur) sur une électrode de verre ITO ( $v = 20 \text{ mV/s}$ ) ;

b) Adsorbance en fonction de la charge tirée du voltammogramme (a).

Pernault [31] a observé que la capacité des films de polypyrrole était proportionnelle à la charge faradique de ce dernier (la charge faradique étant la partie non capacitive de la charge totale). La capacité développée dans les polythiophènes atteint des valeurs de l'ordre de quelques centaines de  $F/cm^2$  [32]. L'origine de cette capacité a été attribuée à l'augmentation de la surface effective de l'électrode [32] et à la porosité microscopique et macroscopique du polymère.

D'autres travaux sur PMET [33] montrent que le courant de pic anodique est d'origine faradique. Une composante capacitive apparaît lors de la vague anodique et devient prédominante aux potentiels d'oxydation élevés ( $\geq 1,4$  V/ECS).

Une autre approche dans le cadre de la voltamétrie cyclique est que le sens de variation de la tension de balayage influence considérablement la forme des courbes. Ainsi, les courbes enregistrées en balayage anodique sont différentes de celles enregistrées en balayage cathodique. Ce comportement est typique d'un phénomène d'hystérésis. Il est observable dans le cas du PANI, la concentration en spins  $S_0$  enregistrée en  $V = 0,1$  V lors d'un balayage anodique est faible alors qu'elle prend sa valeur maximale pour le même potentiel lorsque l'enregistrement est effectué au cours d'un balayage cathodique [34]. La présence d'hystérésis limite l'exploitation des résultats du fait que les systèmes observés ne sont pas à l'équilibre thermodynamique.

On peut conclure qu'un certain nombre de phénomènes au cours du dopage électrochimique n'ont pas reçu d'interprétation satisfaisante. En particulier, les cinétiques lentes (chronocoulométrie) semblent procéder d'un mécanisme de diffusion ionique alors que les cinétiques rapides (voltampérométrie lente) semblent traduire l'effet cinétique du transfert électronique [35].

De plus, le comportement ionique ne semble pas purement diffusif et la nature des ions en mouvement pose question.

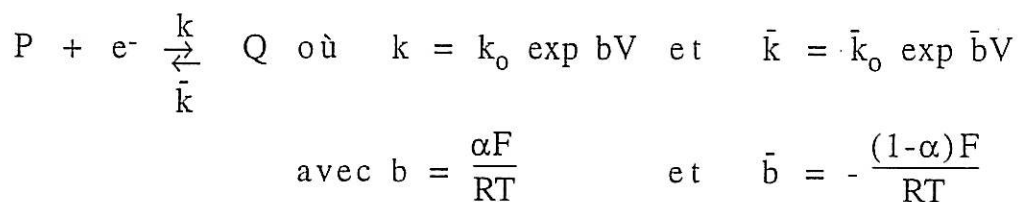
D'autre part, le transfert électronique n'apparaît pas être réversible. Enfin, l'origine du comportement capacitif reste à déterminer.

### I.2.2. Méthode d'impédance

La plupart des études d'impédance ont été consacrées au cas de l'électrode bloquante par polymère conducteur.

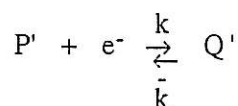
Gabrielli et al [36] ont fait une étude détaillée du transport et transfert de charge dans une électrode modifiée par un polymère rédox  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{poly}(4'\text{-vinylpyridine})\text{Cl}]\text{Cl}$ . Bien évidemment, pour la configuration choisie, le courant stationnaire est nul quelque soit le potentiel, et pour étudier le système il faut imposer une perturbation temporelle.

Le transport de charge des espèces électroactives P (Ox) et Q (Red) du polymère supposées mobiles s'effectuent par hopping avec les coefficients respectifs  $D_P$  et  $D_Q$  ; les espèces P et Q peuvent échanger des électrons avec l'électrode à l'interface électrode / film suivant le mécanisme d'oxydo-réduction :



Ce transfert de charge se traduit par un courant faradique  $I_F$ . L'équilibre des charges électriques imposant la condition aux limites à la surface de l'électrode ( $x = 0$ ) et l'impossibilité pour P et Q de quitter le film donne la condition aux limites à l'interface polymère / électrolyte ( $x = \phi$ ).

Le deuxième modèle proposé implique que le transport de charge est assuré par des porteurs intermédiaires P' et Q' (par exemple des ions métalliques labiles, ayant des états de valence variables, complexés au polymère) qui réagissent électrochimiquement à la surface de l'électrode suivant le mécanisme réactionnel :



Tandis que P et Q ne peuvent pas y réagir, comme les porteurs sont toujours sous la forme P' ou Q', on a :

$$C_P + C_Q = C^*$$

Le courant faradique  $I_F$  qui résulte de la décharge des porteurs de charge sur l'électrode impose la condition aux limites à la surface de l'électrode.

Il y a un échange d'électrons dans une couche à l'intérieur du film par une réaction chimique (Figure 3) :

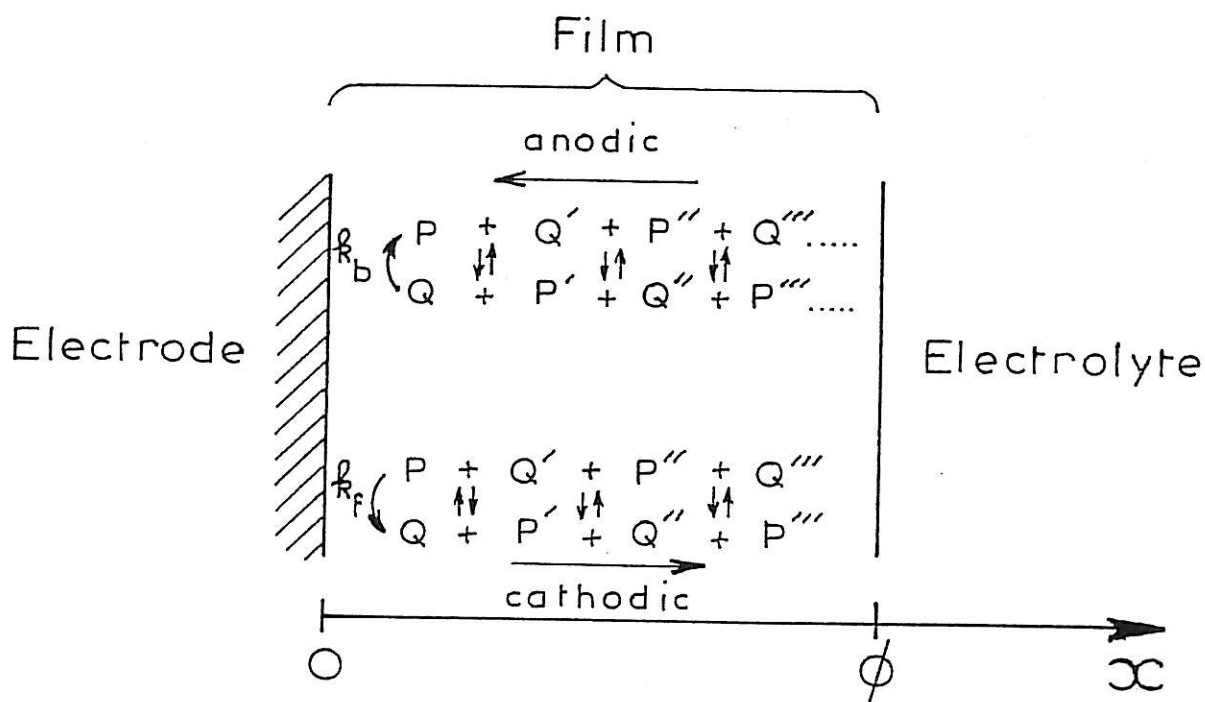
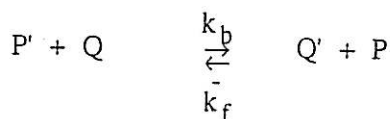


Figure 3 : Schéma du système électrode/film/électrolyte étudié.  
 $\phi$  = épaisseur du film de polymère rédox.

La condition aux limites à l'interface polymère / électrolyte est la suivante : il n'y a ni échange ionique ni électronique entre le polymère et l'électrolyte.

Le transport de charge est équivalent à un transport par diffusion des électrons eux-mêmes qui réagissent à l'intérieur du film avec les espèces électroactives P et Q [37].

La limitation globale du processus n'est pas due au transport mais à la conductivité électronique finie du polymère, c'est-à-dire à la chute  $E(x)$  du potentiel  $E(x)$  liée à la consommation locale du courant  $\Delta I(x)$ . Dans la solution, la conductivité est supposée infinie, ce qui impose la condition aux limites à l'interface polymère / électrolyte. En conclusion, cette approche ne tient pas compte de la migration et du transfert ionique à l'interface polymère / solution. En ce qui concerne les diagrammes d'impédance dans le cas de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{poly}(4\text{'-vinylpyridine})\text{Cl}]\text{Cl}$  sur électrode de carbone vitreux dans une solution de méthanol, Gabrielli et al [36] obtiennent une boucle en haute fréquence qui correspond à une capacité placée en parallèle sur l'impédance faradique. La limite haute fréquence de cette impédance permet d'obtenir la résistance de transfert de charge électronique (Figure 4).

En basse fréquence, l'interface se comporte comme un circuit résistance capacité série (résistance  $R_p$ , capacité  $C_{lf}$ ).

Le comportement capacitif BF est généralement observé à de plus hautes fréquences dans le cas d'un polymère conducteur que dans le cas d'un polymère rédox à cause de la propagation rapide de la charge, ce qui réduit l'étendue du domaine de Warburg [38].

Dans le cas d'un polymère très conducteur, le transfert de charge et le domaine de Warburg peuvent disparaître.

Feldberg et al [39] ont discuté un modèle de polymère conducteur dans lequel le comportement capacitif est attribué à la capacité de double couche de la phase conductrice. En revanche, Rubeinstein et al [40] se sont appuyés sur les mesures d'impédance ac de PANI pour conclure qu'il n'est pas possible de distinguer la capacité de double couche non faradique de la pseudo capacité faradique sur les bases de mesures électriques seulement. Une méthode directe de détection de transfert de charge faradique est nécessaire. D'autres travaux récents ont aussi été consacrés au calcul d'impédance sur électrode modifiée de PANI par Glarum et Marshall [41] et par Rubeinstein et al [40]. Buck et al ont suggéré que le transport de charge peut être décrit par la diffusion et migration des radicaux cations et contre ions (équation de Nernst-Planck). En revanche ils négligent l'impédance d'interface [42-45].

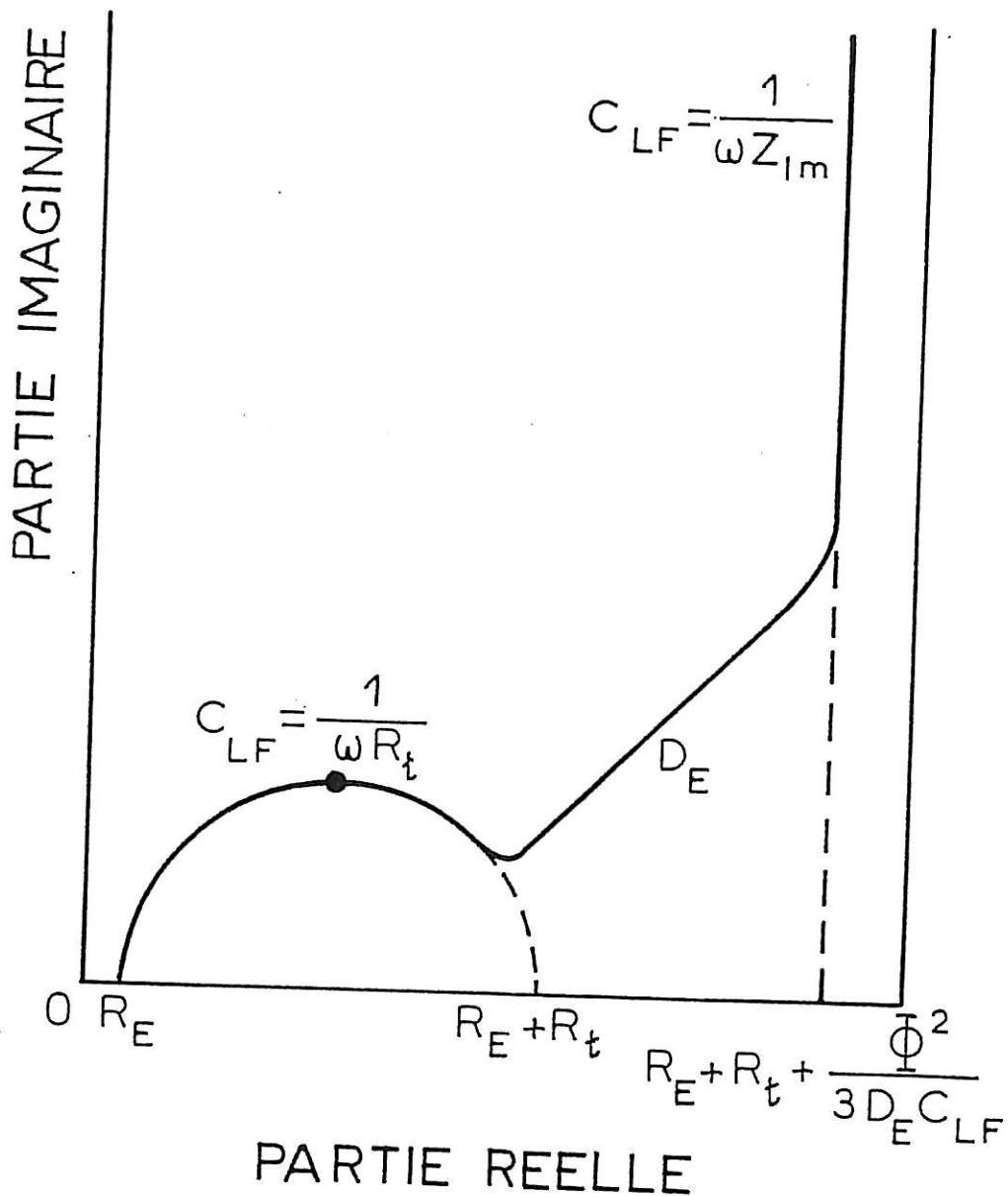


Figure 4 : Cas d'un polymère rédox.

De façon similaire, les calculs effectués par Mathias et al [46] montrent que le transport de charge est contrôlé par le mouvement de contre ion et le hopping d'électrons.

Deslouis et al [47] ont analysé les diagrammes d'impédance ac obtenus sur des films de Ru(bpy)<sub>2</sub>poly(4'-vinylpyridine) en présence d'un substrat rédox.

La capacité haute fréquence subit des variations faibles excepté sur le film mince. Ceci permet d'attribuer son effet à la double couche de l'interface métal-polymère. La région basse fréquence présente une boucle pseudo-capacitive. Par ailleurs, ces résultats confirment ceux de Tanguy et al [48] sur le PPy et le polythiophène (PT) ; ils suggèrent qu'il s'agit d'une capacité de double couche qui prend naissance au moment de l'oxydation du polymère. Ils montrent en particulier qu'il existe deux types de charges : des charges à cinétique rapide et des charges à cinétique beaucoup plus lente.

Jakobs et al [49] ont effectué des mesures d'impédance sur des électrodes de PPy et de poly(NMP). Ils montrent que le comportement de ces électrodes dépend beaucoup du potentiel mesuré.

En particulier, à des potentiels supérieurs à une certaine valeur caractéristique, l'impédance correspond à celle d'une électrode poreuse. Des résultats analogues ont été obtenus par Bard et al [50]. En revanche, à des potentiels inférieurs, l'électrode polymère se comporte comme un système de plaques (sans porosité).

Le processus électrochimique qui apparaît quand le polymère oxydé ou réduit est représenté par la résistance de transfert  $R_t$ .

L'oxydation et la réduction du film polymère se produit de la façon suivante :



S. Sunde [33] a fait une étude sur le polyméthylthiophène (PMT) et a montré que l'impédance peut être décrite par un processus de diffusion migration sur électrode bloquante et a pour expression :



$$Z = \frac{dE}{dc} \frac{1}{nF} \frac{\coth(d\sqrt{j\omega/D})}{R(j\omega/D)}$$

De Levie [51] considère qu'il y a un comportement capacitif dû à la double couche et aboutit à une impédance du type :

$$Z = \sqrt{\frac{R_d}{j\omega C_d}} \coth \sqrt{j\omega R_d C_d}$$

$R_d$  et  $C_d$  sont la résistance et la capacité des pores.

### I.2.3. Microbalance à quartz

La microbalance à quartz (QCMB) est un outil très puissant pour la compréhension du phénomène d'échange ionique prenant place durant les réactions électrochimiques à l'interface. Cette technique permet d'obtenir la fonction de transfert électrogravimétrique  $\frac{\Delta m}{\Delta E}$ .

Les impédances électrochimiques combinées avec la microbalance à quartz permettent de calculer séparément les flux d'anions et de cations durant la polarisation électrochimique.

Ces paramètres dépendent étroitement de la fréquence de modulation.

Gabrielli et al [52] ont fait une étude détaillée par microbalance à quartz sur le processus rédox de films de PANI. Ils suggèrent que l'échange de charge est contrôlé par la mobilité de l'anion et le potentiel à l'intérieur du film.

Il est important de signaler que les maximum de capacité d'incorporation d'anions ou d'expulsion de cations sont observés à différents potentiels. Ce résultat indique des cinétiques différentes pour les processus d'incorporation d'anion et de déprotonation.

Daifuku et al [53] concluent que le changement de masse des films de PANI résultant de la réaction rédox apporte des informations concernant le mécanisme de la réaction. En effet, la réaction rédox est supposée accompagner la migration des ions à l'intérieur et à l'extérieur du film polymérique.

K. Shimazu et al [54] observent qu'une certaine quantité de charge est passée avant l'augmentation de masse ce qui indique que l'insertion d'anions peut être détectée et que la sortie du proton précède l'entrée de l'anion. Ce résultat est confirmé par Barbero et al [55] en utilisant comme méthode la technique d'effet mirage (PBD) capable de détecter le cation, le proton et l'anion. La PBD mesure un flux d'ions vers le film nécessaire au dopage de ce dernier, durant le cycle anodique.

La PBD et la QCMB sont complémentaires car la variation de masse de l'électrode qui est mesurée avec la QCMB est nécessairement corrélée à un transport d'ions vers l'interface qui, lui, est détecté par la PBD.

Orata et Buttry [56] ont étudié les films de PANI dans différentes solutions électrolytiques par microbalance à quartz conjointement avec des balayages triangulaires potentiodynamiques. Cette méthode donne une approche globale pour l'identification de la migration d'ions mais elle n'est pas capable de décrire la cinétique d'échange d'ions entre polymère et électrolyte.

Gabrielli et al [36] ont fait des études d'impédance avec la microbalance à quartz en régime de fonction de transfert électrogravimétrique. Cette méthode leur a permis d'identifier séparément les flux d'anions et de cations durant la polarisation électrochimique. Ces paramètres dépendent étroitement de la fréquence et aucun d'eux ne devient négligeable dans tout le domaine de potentiel étudié. Ce travail montre que cette méthode est un outil très puissant pour la compréhension du phénomène d'échange ionique prenant place durant les réactions électrochimiques. L'échange de charge est contrôlé par la mobilité de l'anion et par le potentiel à l'intérieur du film. Il a été montré que la capacité rédox est indépendante de la nature chimique de l'anion (Figure 5 ci-après). De plus,  $C_i$  est la capacité d'échange d'ions (anions ou cations) :

$$C_i = \left( \frac{\Delta \phi}{j\omega \Delta E} \right)_{\omega \rightarrow 0}$$

### I.3. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE D'UN POLYMÈRE CONDUCTEUR

#### I.3.1. Introduction

Le vaste domaine d'intérêt des électrodes modifiées conductrices rejoint un autre champ également d'actualité, l'interface métal / polymère isolant ou polymère conducteur - molécules organiques. Ce dernier rencontre un intérêt croissant dans les problèmes appliqués et industriels de revêtements, peintures [57], capteurs [58], microélectronique [59].

Simultanément, des questions plus fondamentales sur les propriétés électroniques et la caractérisation des interfaces, ont été soulevées.

Macdiarmid et al [60-63], Scantlebury et al [64] furent les premiers à étudier des réactions électrochimiques sur des surfaces métalliques qui avaient été préalablement recouvertes d'un polymère conducteur (PC) ou polymère neutre. La modification d'électrodes s'est largement développée à partir des années 75, lorsque W. Muray [65] a proposé un procédé élaboré de modification de surfaces métalliques. Plusieurs travaux théoriques ont été entrepris sur les mécanismes de transport de masse et de transfert de charges dans les électrodes modifiées par des polymères rédox.

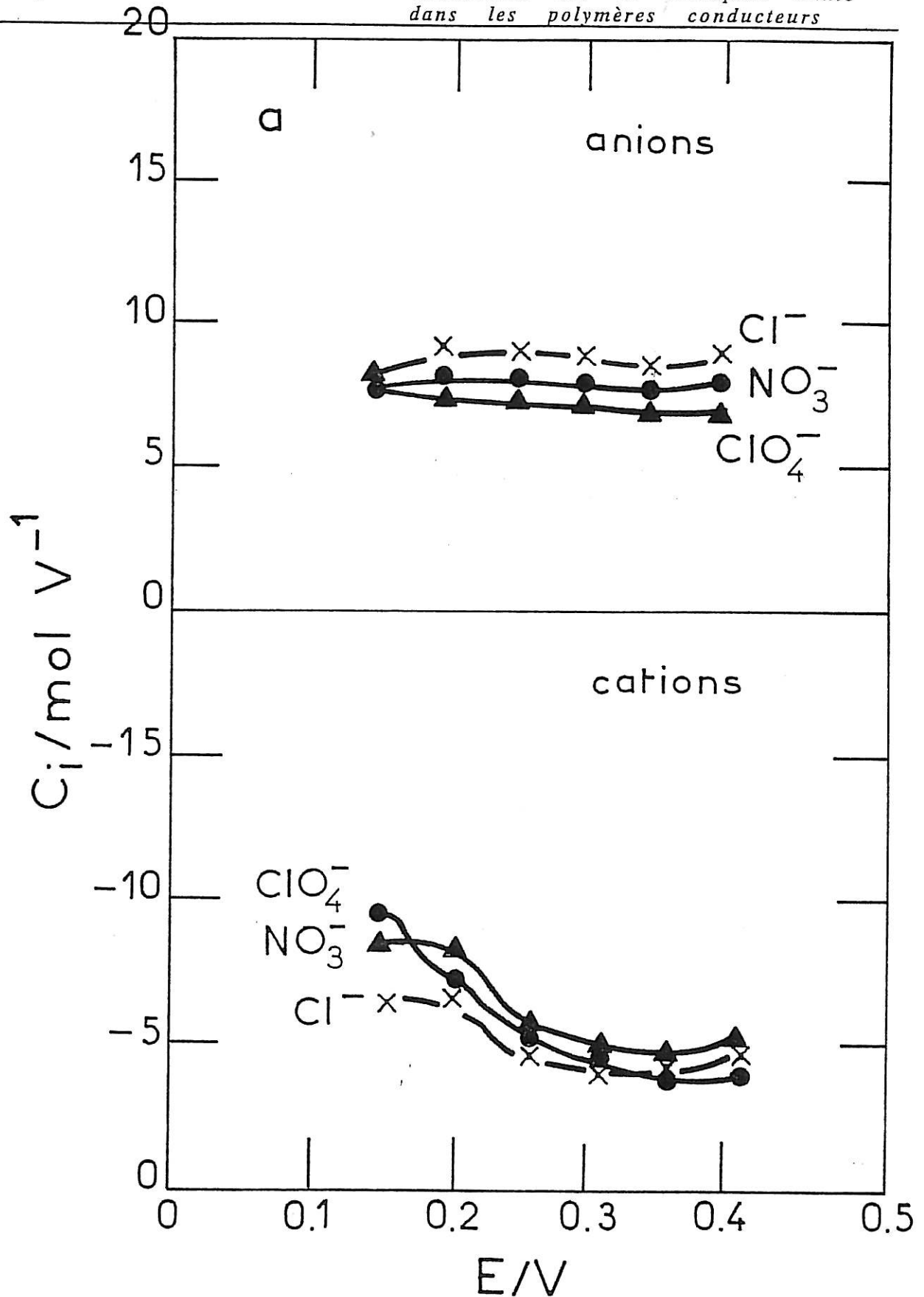
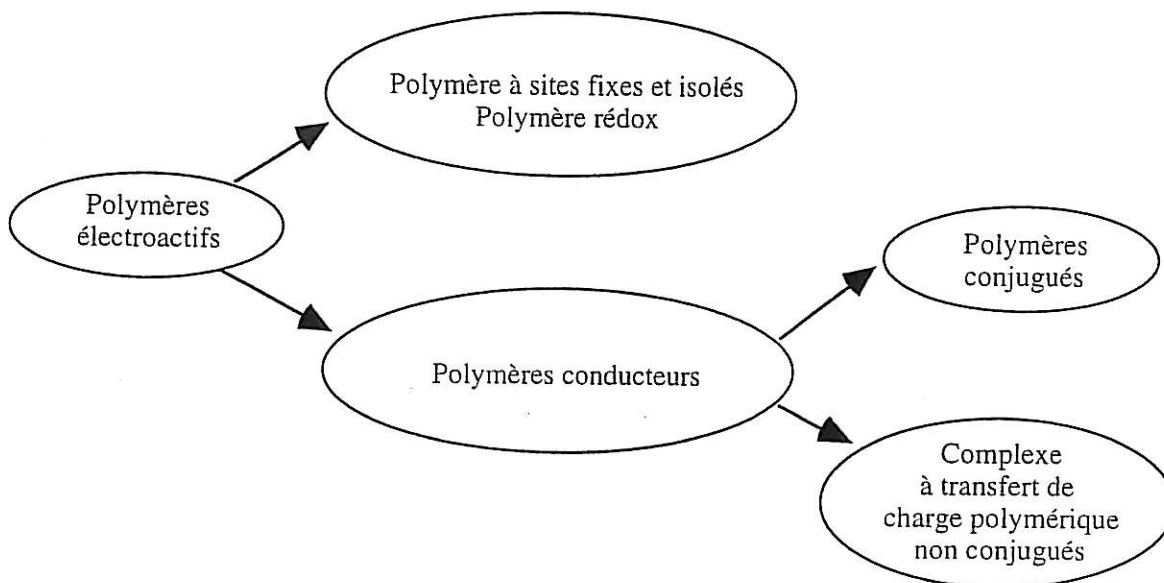


Figure 5 : Capacité d'échange ionique en fonction du potentiel pour :  
 a) différents anions pour une épaisseur fixe : 270 nm ;  
 b) différentes épaisseurs pour un électrolyte donné HCl (1M).

La modification par une chaîne polymérique englobe des polymères à sites fixes, des polymères conducteurs échangeurs d'ions, comme représentés ci-dessous.



Le comportement électrochimique des électrodes modifiées révèle un processus complexe qu'il est difficile d'élucider par les seules techniques électrochimiques. Roncali et al [66] ont montré que certaines caractéristiques structurales des polymères se traduisent par l'électroactivité des couches, mesurées en voltampérométrie cyclique.

De plus, il apparaît un phénomène de transport des ions solvatés au sein de l'électrolyte jusqu'à l'interface électrode-solution. Ce transport de matière s'effectue sous l'action de la diffusion due à la présence d'un gradient de potentiel chimique et de la migration des ions sous l'influence du champ électrique [67]. Cet effet, souvent observé avec les polymères rédox à sites fixes, se double dans le cas des polymères conducteurs, de l'influence de la nature de l'anion dopant sur la conductivité.

Plusieurs études effectuées dans notre laboratoire examinent les possibilités qu'offrent les électrodes modifiées avec et sans médiateur présent en solution. Les principaux objectifs de ces études sont l'obtention des informations sur les propriétés électroniques du polymère, le mécanisme de la transition à l'état conducteur ainsi que l'identification de l'échange.

## I.3.2. Étude de PANI sans substrat rédox

La polyaniline PANI est un polymère très intéressant sur le plan fondamental, il présente une bonne conduction et une grande stabilité à l'air ambiant. C'est le matériau qui a donné les meilleurs résultats dans les études de batteries [68].

La PANI existe sous cinq formes reliées par des réactions d'oxydo-réduction et des réactions acide-base (c'est-à-dire protonation - déprotonation) [69,70] (Figure 6).

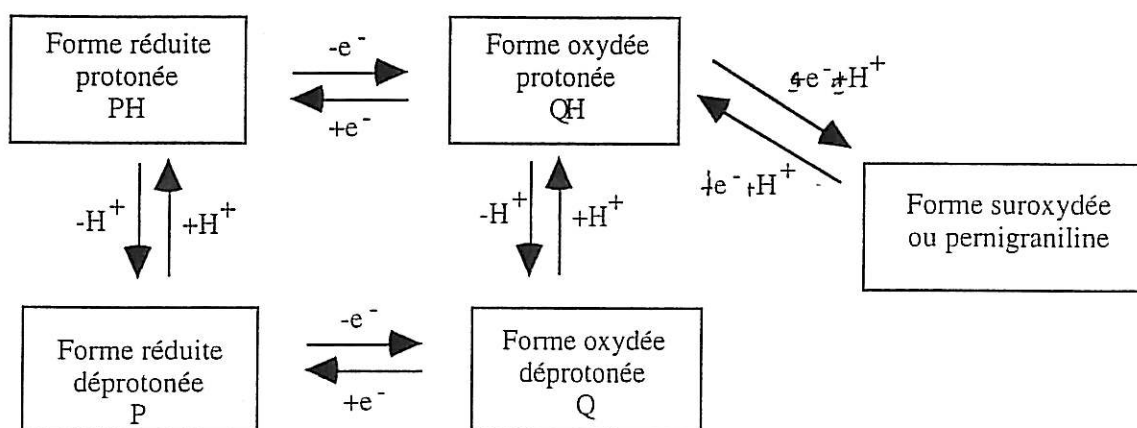


Figure 6

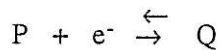
Utilisant une représentation en capacité complexe ( $C = 1/j\omega Z$ ), Rubinstein et al [71] dans le cas d'une électrode modifiée de PANI ont montré l'existence de deux demi-cercles qui sont attribués aux phénomènes moyenne fréquence (comportement de Warburg) et basse fréquence, ce qui indique un comportement capacitif typique du film bloqué.

Le transport de charge des espèces électroactives fixes s'effectue de façon fictive par diffusion (hopping) des électrons à l'intérieur du film selon la loi de Fick [5] :

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

où  $c$  est la concentration des sites rédox.

En effet, les espèces P et Q du polymère peuvent échanger des électrons avec l'électrode suivant le mécanisme d'oxydo-réduction :



La réaction rédox est supposée accompagner la migration des ions à l'intérieur et à l'extérieur du film polymérique. Ceci est en accord satisfaisant avec les travaux effectués dans notre laboratoire [72-74].

El Rhazi (et al) [75] ont fait une étude détaillée de PANI par mesure d'impédance combinée avec la microbalance à quartz dans des solutions acides suivantes HCl, HNO<sub>3</sub> et HClO<sub>4</sub>. Leurs concentrations sont fixées à 0,25M. Le milieu est fortement acide. Ils observent une augmentation de masse de la PANI durant le premier balayage anodique, qui provient d'une insertion d'anion de l'électrolyte pour neutraliser les radicaux cations formés quand le film est oxydé.

Quand le balayage est inversé, ils remarquent une baisse de masse à des potentiels plus anodiques (E > 600 mV) accompagnée d'une déprotonation des groupements imines de la PANI [76].

La fonction de transfert  $\Delta m/\Delta Q$  leur a permis, d'une façon précise, de voir l'insertion et l'expulsion du contre ion en basse fréquence, mais n'a pas permis de trancher sur une expulsion du proton à fréquences élevées.

### I.3.3. Comportement électrochimique de la PANI en présence du substrat rédox

Deslouis et al [72(75)] se sont intéressés aux études d'impédance ac et EHD d'une électrode modifiée de PANI lorsqu'il se produit à la surface une réaction rédox d'un substrat soluble. La présence d'un substrat rédox provoquant un courant stationnaire non nul, augmente grandement la complexité du problème, car le transfert d'électrons entre le polymère et le substrat peut avoir lieu, soit à la surface du polymère, soit dans la couche polymérique. Il est admis que le mécanisme, la vitesse de la réaction et sa localisation sur ou dans la couche sont le résultat des vitesses de quatre processus de transport de charge ou de matière [77] :

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

Le dernier processus, décrit en termes de "hopping" d'électrons entre centres rédox immobiles sous l'effet d'un gradient de concentration, suit formellement la deuxième loi de diffusion de Fick [77].

On observe des situations limites particulièrement simples lorsque :

a. La vitesse du processus 2 est bien supérieure à celles de 3 et 4, et la réaction se déroule à l'interface métal-polymère ; le polymère est alors une matrice inerte poreuse.

b. Les vitesses des processus 3 et 4 sont bien supérieures à celle du processus 2, si bien que la réaction se déroule à l'interface polymère-solution. De même si le processus 1 (généralement plus rapide que 2) est lent par rapport à 3 et 4, on observera sur une électrode à disque tournant des courants de palier correspondant à l'équation de Levich.

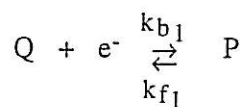
Deslouis et al [76] ont montré qu'il est possible d'estimer l'épaisseur du polymère et le coefficient de diffusion moléculaire du substrat dans la couche. Ils ont étudié des couches de PANI dont la conductivité à  $\text{pH} \leq 1$  est  $\approx 1 \text{ s.cm}^{-1}$  si bien que le processus 4 est très rapide. Ils ont choisi le  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  comme substrat afin que le transfert de charge ne soit pas le phénomène limitant [78].

Les données stationnaires montrent que ni la réaction de médiation ni la diffusion des électrons ne sont limitantes ; on se trouve bien dans le cas limite b.

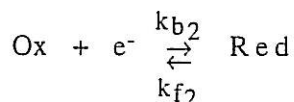
L'étude des propriétés cinétiques d'une électrode modifiée en présence d'un substrat rédox peut être abordée par une technique de modulation de la vitesse d'écoulement (impédance EHD) [79,80]. La variation résultante du courant à l'interface polymère/métal contient la réponse du flux de substrat à l'interface polymère/solution dans les conditions d'un contrôle diffusionnel pur et de courant de charge et décharge de la capacité rédox du polymère (cas de la PANI) [81].



L'analyse en fréquence des diagrammes d'impédance EHD et les valeurs obtenues pour la capacité confirment cette interprétation. Le calcul d'impédance ac de la réaction de médiation à l'interface polymère-électrolyte repose sur la réaction d'échange d'électrons  $Q + \text{Red} \xrightleftharpoons{\leftarrow} P + \text{Ox}$ , qui peut être divisée en deux demi-réactions électrochimiques [72] :



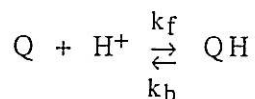
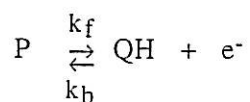
et



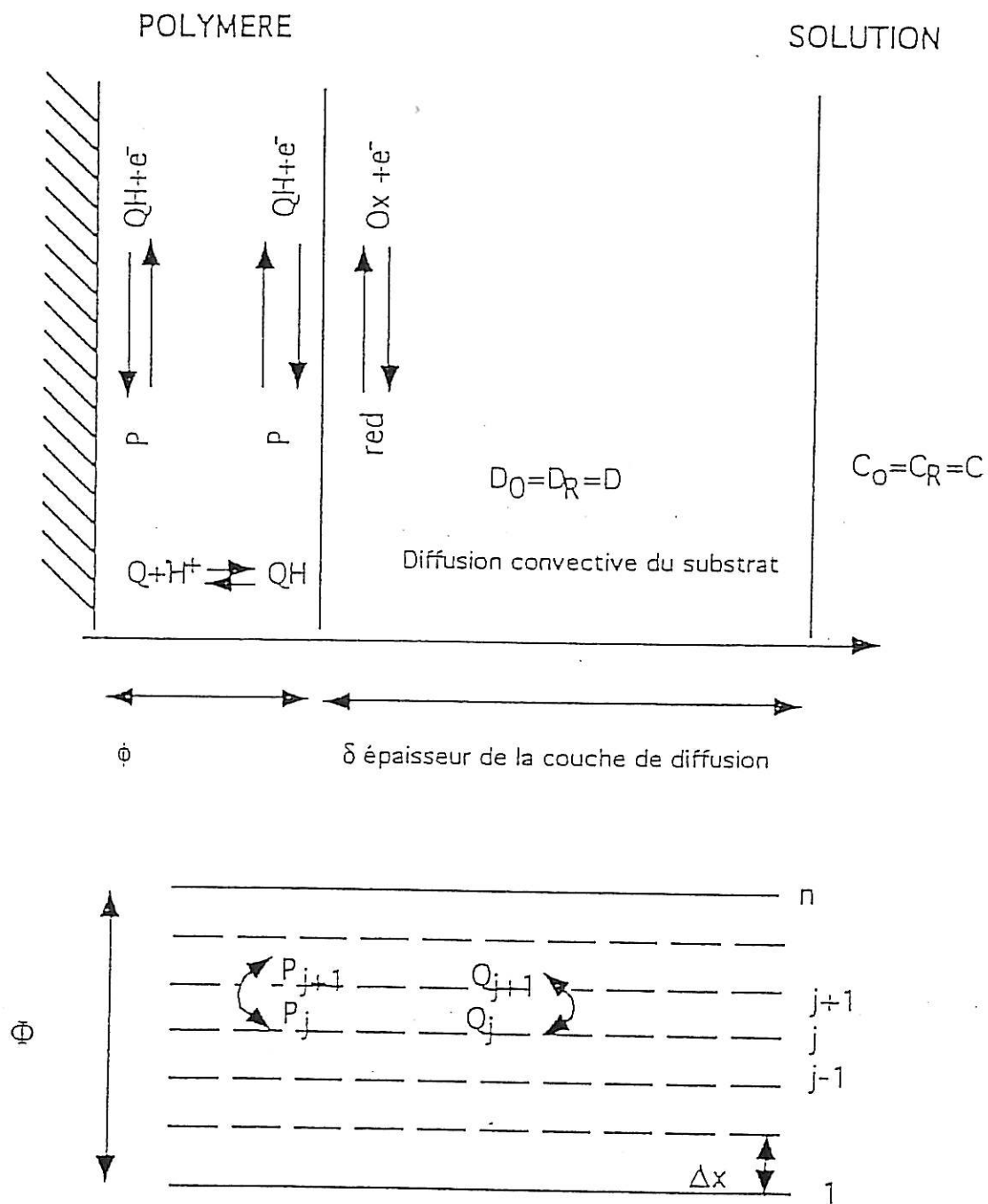
P et Q sont les centres rédox fixes dans le polymère (Figure 7).

Le transfert électronique se passe en deux étapes :

- À l'interface polymère/métal, nous avons une réaction d'échange entre PH et Q :



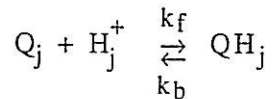
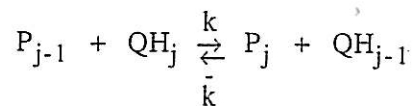
Les notations P, Q, PH, QH se retrouvent sur la Figure 6.



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

Figure 7 : Schéma d'une électrode modifiée par un polymère d'épaisseur en contact avec une solution contenant un substrat rédox [75].

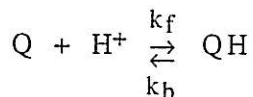
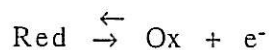
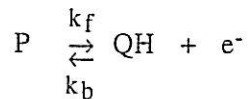
Sur le plan  $j/j-1$ , c'est-à-dire dans le volume du polymère, il y a une réaction chimique (auto-échange) :



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

Les réactions de protonation concernent les espèces d'une même tranche.

• À l'interface polymère/solution :



Deslouis et al concluent que les conditions aux limites restent les mêmes à l'interface électrode/polymère et polymère/solution ainsi la cinétique du transfert  $e^-$  suit la cinétique Butler-Volmer.

Ces auteurs aboutissent [36] à une expression d'impédance définie comme :

$$Z_{ac} = \frac{\bar{E}}{\bar{i}} = R_e + R_t + \frac{R_t + Z_s + \frac{1}{C_{LF}} \left( \frac{\phi^2}{D_e} \right) \tanh s_1^{1/2}}{1 + (R_t + Z_s) C_{LF} \frac{D_e}{\phi^2} S_1^{1/2} \tanh S_1^{1/2}}$$

$$S_1 = \frac{j\omega\phi^2}{D_e}$$

$Z_d$  représente l'impédance de diffusion du substrat [82] :

$$Z_d = R_d (-1/\Gamma(4/3) \theta'(0))$$

$R_{ts} + Z_d$  représente l'impédance faradique  $Z_s$  due au substrat d'après la réf.[44], cette impédance renferme trois constantes de temps :

- 1) La constante de temps relative à la diffusion d'électrons à l'intérieur du film  $\phi^2/D_e$ .
- 2) La constante de temps correspondant à la charge et décharge de la capacité rédox du polymère  $C_{LF}$  identique à celle obtenue dans un milieu dépourvu de substrat rédox.
- 3) La constante de temps  $\delta^2/D$  due à la convection-diffusion du substrat dans la solution est contenue dans  $Z_d$ .

La vérification est correcte en milieu acide. En fait, on ne voit pas d'impédance de Warburg ni de transfert de charge électronique. Le comportement BF n'est pas une capacité pure.

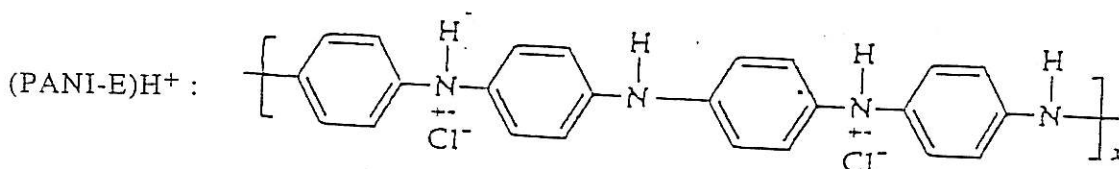
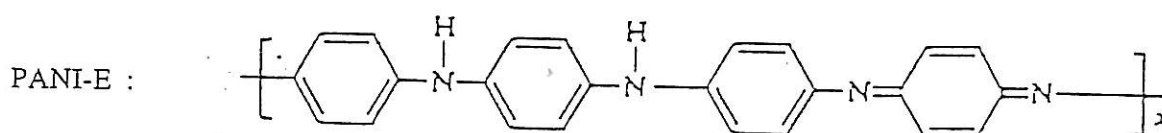
Une autre hypothèse consiste à supposer que la réaction de médiation est une réaction chimique en volume [82].

#### I.3.4. Réaction de protonation

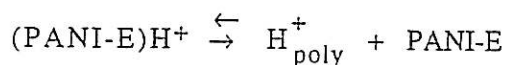
Malgré le grand nombre de travaux consacrés à la PANI, de nombreux points restent mal compris. La structure des différentes formes de la PANI, la nature de l'état conducteur, le mécanisme de cette transition ainsi que le rôle des protons et de l'eau sont des questions toujours ouvertes.

Il est connu que la PANI a une conductivité électronique qui varie par simple protonation sans que le nombre d'électrons de son squelette soit perturbé [83].

Les propriétés des polymères conducteurs peuvent être modifiées en introduisant des ions rédox, inactifs et fixes, en particulier les anions, dans la matrice polymérique. Dans le cas de la PANI [84,85], la situation est compliquée par le fait que la fonction imine  $(N-H)^+$  formée lors du procédé d'oxydation se comporte comme un acide de Bronsted. Mc Diarmid et al [86] ont étudié deux formes particulières de l'état oxydé : la forme déprotonée "éméraldine" (PANI-E) et la forme protonée  $H^+$  (PANI-E) que l'on peut voir sur la figure suivante :



L'équilibre acido-basique de l'éméraldine peut être représenté schématiquement par :



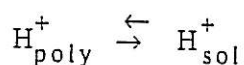
où  $\text{H}_{\text{poly}}^+$  sont les protons libres de la phase polymère.

On peut définir la constante de dissociation  $K_a$  :

$$K_a = \frac{[\text{PANI-E}] [\text{H}_{\text{poly}}^+]}{[(\text{PANI-E})\text{H}^+]}$$

La réaction protonation-déprotonation correspond à la transition entre l'état conducteur et isolant de la PANI-E. Il est d'un intérêt considérable d'étudier cette transition expérimentalement. Ceci peut être fait en équilibrant le polymère avec des électrolytes de pH défini, c'est-à-dire contenant des concentrations définies en  $\text{H}^+$ .

Afin de déterminer  $[\text{H}^+]_{\text{polymère}}$ , un équilibre de répartition entre  $[\text{H}^+]_{\text{sol}}$  et  $[\text{H}^+]_{\text{polymère}}$  doit être établi :



La figure suivante illustre la situation dans le cas de la (PANI-E) en contact avec un électrolyte acide.

Sur la Figure 8 se trouve représenté schématiquement le saut de potentiel d'équilibre entre l'électrolyte et le polymère, c'est-à-dire le potentiel Donnan  $\Delta\psi_D$ , qui va déterminer la répartition des protons dans le polymère.

Si le polymère est transformé en échangeur d'ions, cela va modifier la valeur de  $\Delta\psi_D$  et pour la même raison, déplacer l'équilibre  $H_{sol}^+ \rightleftharpoons H_{poly}^+$ .

Une étude de l'influence du pH a montré que pour des solutions de pH différents, on trouve des valeurs identiques de  $H_{poly}^+$ , c'est-à-dire que l'on obtient le même état de protonation dans le polymère.

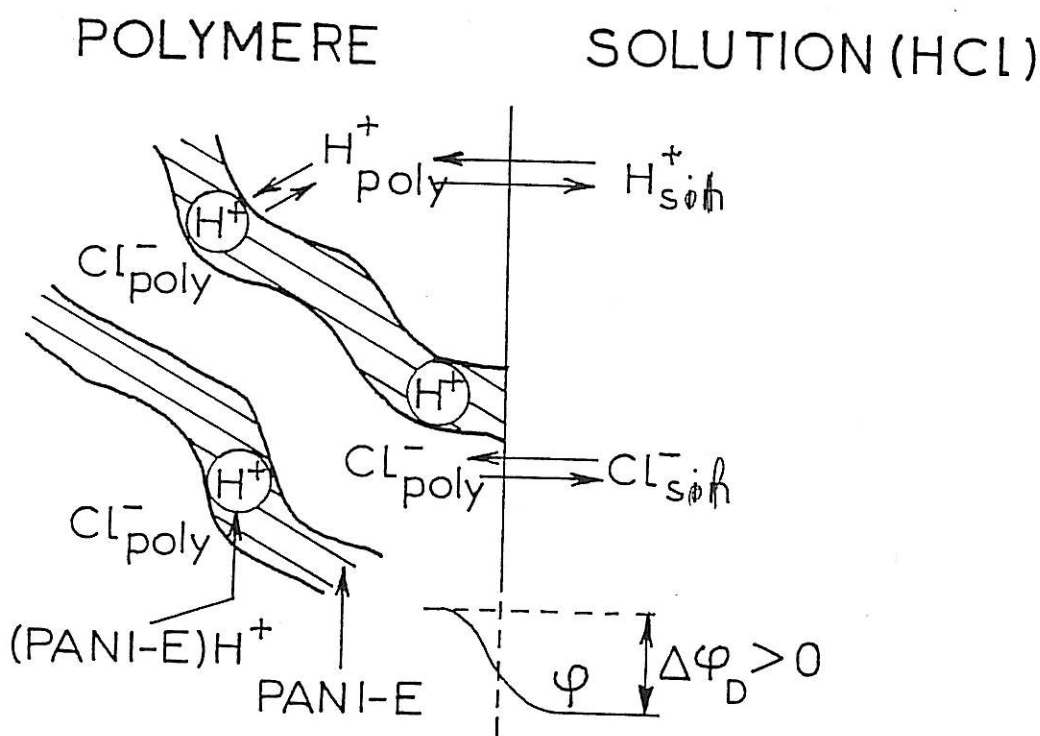


Figure 8 : La PANI à l'état émeraude en équilibre avec une solution HCl ( $\Delta\psi_D$  = Potentiel Donnan).

Deslouis et al [87] se sont intéressés à l'étude de l'influence de l'équilibre de protonation de la PANI sur la réaction d'échange de l'ion ferrocyanure.

Ils ont établi un modèle cinétique qui implique l'équilibre de protonation de la forme imine de l'émeraude, la forme imine protonée étant la forme conductrice de la PANI qui assure la réaction de médiation du  $Fe(CN)_6^{4-}$ .

D'après la littérature [56], le  $pK_a$  est voisin de 3. En outre, le modèle développé par Deslouis [87] implique qu'à un pH voisin de 3 le courant lié au transport de charge entre le métal et les espèces oxydées et protonées est déterminé à la fois par la diffusion des électrons et des protons.

## I.4. ÉTUDE D'UNE ÉLECTRODE MODIFIÉE PAR LE PPy

### I.4.1. Introduction

Si les concepts utilisés sont les mêmes pour les deux familles de polymères, les résultats obtenus peuvent cependant être spécifiques. Ces deux familles présentent les différences suivantes :

- Pas de réaction de protonation.
- Le pyrrole présente un caractère moins aromatique que l'aniline. Son atome d'azote peut réagir avec les acides et perd ainsi son aromaticité à la différence de l'aniline.
- Le polypyrrole présente une stabilité importante à l'état oxydé. Il présente une bonne résistance aux acides dans ses formes réduite et oxydée, mais les bases l'attaquent avec perte de conductivité [88].

Actuellement, de nombreux problèmes fondamentaux restent à résoudre, sur les mécanismes d'oxydo-réduction, les processus de conduction électronique et ionique, le manque de fiabilité liée à leurs stabilités insuffisantes.

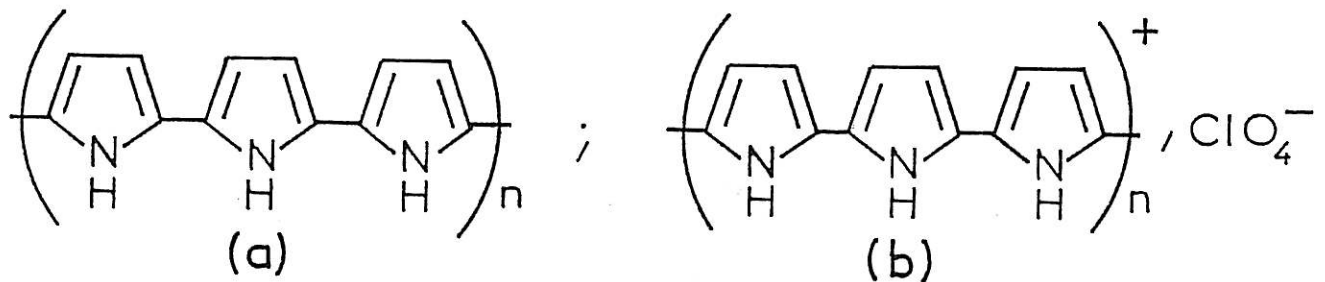
Cette maîtrise encore insuffisante dans l'élaboration du matériau souligne l'importance capitale d'études fondamentales concernant les mécanismes de greffage et croissance qui seules permettront un contrôle *a priori* de leurs propriétés.

## I.4.2. Conductivité et taux de dopage

La cinétique de dopage dépend des processus de transfert électronique et des mécanismes du mouvement ionique. D'autres processus tels que les réarrangements structuraux peuvent également intervenir. Le problème posé à l'électrochimiste touche donc la nature des ions en mouvement, la cinétique de chaque mécanisme entrant en jeu dans le processus de dopage.

Afin d'appréhender l'origine des comportements observés, plusieurs méthodes électrochimiques sont couramment employées. Actuellement, si les propriétés de conduction de ces matériaux sont satisfaisantes, se pose le problème de la durabilité de ces propriétés.

Le PPy est un polymère constitué de cycles pyrroliques reliés entre eux. Comme presque tous les polymères conducteurs, il possède deux formes principales, la première dite réduite (a) d'une conductivité de l'ordre de  $10^{-5}$  S/cm, la seconde dite oxydée (b) d'une conductivité de l'ordre de 1 à 100 S/cm [89]. Il peut de plus être cyclé électrochimiquement entre ces deux états, la réaction d'oxydation correspondant au dopage du polymère et s'accompagnant de l'insertion d'un contre ion chargé négativement.



Dans le cas de PPy, les propriétés de conduction peuvent être corrélés à la microstructure, elle-même conditionnée par les paramètres de synthèse ou par la nature de l'ion dopant [90,91]. Les modifications de la conductivité du PPy sont certainement induites par des modifications de la microstructure. Le taux de dopage varie légèrement en fonction de la nature des ions de l'électrolyte.



### I.4.3. Comportement électrochimique d'une électrode modifiée (EM) par le PPy

Il est maintenant admis que la synthèse électrochimique du PPy met en jeu le couplage de radicaux cations sous forme de dimères formés au voisinage de l'électrode [92]. Le potentiel d'équilibre rédox du PPy varie de manière importante en fonction du mode de synthèse et de l'électrolyte de cyclage. Les différents auteurs ayant rapporté des valeurs comprises entre -0,5 et +0,2 (Vs. S.E.C.) [93]. L'électroactivité du PPy s'étend en outre sur un très large domaine de potentiel. Les études couplées de RPE électrochimie [94] ont montré l'existence de deux types de porteurs de charge dans le polymère, l'un de type radical-cation appelé polaron, l'autre de type dication appelé bipolaron, corroborant ainsi les conclusions de théories antérieures [95].

L'étude électrochimique du polypyrrole se complique du fait de l'existence d'une très forte capacité électrochimique du polymère à l'état oxydé [96].

Le PPy peut être modifié, soit par greffage du groupement rédox sur la chaîne polypyrrolique, soit en liant celui-ci au contre-ion inclus dans la matrice polymérique au cours de la polymérisation [97].

L'emploi des techniques d'impédance complexe a permis une caractérisation électrochimique très précise et très complète du PPy.

Tanguy et al [48] ont montré l'existence d'une très forte capacité basse fréquence. L'analyse de la réponse en fréquence et du comportement en fonction du potentiel de cette capacité montre clairement qu'elle est liée au mécanisme de dopage électrochimique du polymère. Ils ont déduit en effet que dans le PPy une partie des ions dopants superficiellement liés à la chaîne du polymère suivent le signal alternatif basse fréquence donnant lieu à l'effet capacitif observé. Ces ions peuvent relaxer avec un temps de relaxation relativement court (10 secondes). L'autre partie des ions dopants plus fortement liés à la chaîne ne peuvent relaxer même à très basse fréquence et ne sont libérés qu'à un potentiel nettement inférieur au potentiel rédox.

Par ailleurs, l'effet capacitif entraîne une possibilité de surdopage du polymère.

L'utilisation de la microbalance à quartz (QCM) en conjonction avec l'électrochimie permet de déterminer la variation de masse de l'électrode simultanément avec les réactions électrochimiques.

Katsuhiko Naoi et al [98] ont suivi par la présente méthode les variations de masse dues à la polymérisation électrochimique et les réactions rédox du PPy. Ils ont montré que durant l'oxydo-réduction du film les proportions du nombre d'anions et de cations dans le processus de compensation de charge sont estimés et comparés à la variation de masse prédite calculée par voltamétrie cyclique. Le rapport cation/anion trouvé dépend de la taille des anions plutôt que de sa nature, d'autant plus quand le film n'est pas épais (quelques centaines d'Å).

La libération partielle des cations durant l'oxydation du PPy (au lieu de l'insertion d'anions) peut résulter d'une réduction électrochimique.

Il a été observé par Pernault [99] que la capacité des films de PPy était proportionnelle à la charge faradique de ce dernier (la charge faradique étant la partie non capacitive de la charge totale).

## RÉFÉRENCES DU CHAPITRE I

- [1] A.G. MACDIARMID, C.K. CHIANG, C.R. FINCHER, Jr. Y.W. PARK, A.J. HEEGER, H. SHIRAKAMA, E.J. LOUIS, S.C. GAU, *Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977) 1098
- [2] H. KUZMANY, M. MEHRING, S. ROTH, *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds, Solid State Sciences*, 63, Fév.23-Mars 1 (1985)
- [3] a) J.L. BREDAS, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 3809  
b) J.L. BREDAS, R. SILBEY, D.S. BOURDEAUX, R.R. CHANCE, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6555
- [4] J.L. BREDAS, *Synth. Met.*, 17 (1987) 309
- [5] C.P. ANDRIEUX, J.M. SAVEANT, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 377
- [6] T.C. CLARKE, R.H. GEISS, J.F. KWAK, G.B. STREET, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 15 (1978) 489
- [7] B. THEMANS, J.M. ANDRE, J.L. BREDAS, *Synth. Met.*, 21 (1987) 149
- [8] P.R. MOSES, L. WIER, R.W. MURRAY, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1882
- [9] C. KANETO, *J. Appl. Phys.*, J. P.N., 22 (1983) 412
- [10] Y. KOBAYASHI, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 419
- [11] J.K. CHIEN, *Polyacetylene Chemistry, Physics and Materials Sciences*, Academic Press (1984)
- [12] A. MUNSTEDT, *Springer Series on Solid State Sciences*, 63 (1985) 8
- [13] E.M. GENIES, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 181
- [14] J.M. LOFTON et al, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 6080
- [15] S. WHITE, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5375
- [16] P. AUDEBERT, Thèse d'État, INPG, Grenoble (1987)
- [17] A.G. MACDIARMID, R.B. KANER, *Handbook of Conducting Polymers*, Ed. T.A. Scothorn, Marcel Dekker Inc., Chap.20 (1986)
- [18] a) W.P. SU, J.R. SHRIEFFER, A.J. HEEGER, *Phys. Rev. Lett.*, 42, 25 (1979) 1698  
b) W.P. SU, J.R. SHRIEFFER, A.J. HEEGER, *Phys. Rev. B*, 22, 4, (1980) 2099
- [19] C. LAMY, P. CROUGNEAU, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 545

- [20] T. KUWANA, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 2023
- [21] G. BINNIG, H. ROHRER, Ch. GERBER, E. WEIBEL, *Appl. Phys. Lett.*, 40 (1982) 178
- [22] Y. CHEN, *Solid State Com.*, 53 (1985) 757
- [23] J.C. FELDBLUM, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 815
- [24] a) J.L. BREDAS, *Synth. Met.*, 17 (1987) 309  
b) J.L. BREDAS, G.B. STREET, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 309
- [25] T.C. CHUNG, J.M. KAUFMAN, A.J. HEEGER, F. WUDL, *Phys. Rev. B*, 30, 2 (1984) 702
- [26] F. GENOUD, M. GUGLIELMI, E. GENIES, M. NECHTSCHHEIN, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 1 (1985) 118
- [27] J.L. BREDAS, B. TREMANS, J.G. FRIAPIAT, J.M. ANDRE, R.R. CHANCE, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 6761
- [28] R.S. HUTTON, M. KALAJI, L.M. PETER, *J. Electroanal. Chem.*, 270 (1989) 429
- [29] A.J. BARD, L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods*, Wiley, NY (1980)
- [30] E.M. GENIES, C. TSINTAVIS, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 127
- [31] E.M. GENIES, J.M. PERNAUT, *Synth. Met.*, 10 (1984) 117
- [32] a) G. TOURILLON, F. GARNIER, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2042  
b) G. TOURILLON, F. GARNIER, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5281
- [33] S. SUNDE, Thèse d'Université, Norvège (1991)
- [34] B. VILLERET, M. NECHTSCHHEIN, *Solid State Com.*, 64, 4 (1987) 435
- [35] *Handbook of Conducting Polymers*, T.A. Skotheim, Vol.II, Marcel Dekker (1986)
- [36] C. GABRIELLI, O. HAAS, H. TAKENOUTI, *J. Appl. Electrochem.*, 17 (1987) 82
- [37] E. LAVIRON, *J. Electroanal. Chem.*, 112 (1980) 1
- [38] P. FIORDIPONTI, G. PISTOIA, *Electrochimica Acta*, 34 (1989) 215
- [39] S.W. FELDBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4671
- [40] I. RUBINSTEIN, J. RISHPON, S. GOTTESFELD, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 730
- [41] a) S.H. GLARUM, J.H. MARSHALL, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2160  
b) S.H. GLARUM, J.H. MARSHALL, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 6076
- [42] R.P. BUCK, *J. Electroanal. Chem.*, 210 (1986) 1
- [43] R.P. BUCK, *J. Electroanal. Chem.*, 219 (1987) 23

- [44] R.P. BUCK, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 4196
- [45] R.P. BUCK, *J. Electroanal. Chem.*, 271 (1989) 1
- [46] M.F. MATHIAS, O. HAAS, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 3174
- [47] C. DESLOUIS, J.F. EQUEY, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET,  
3e Forum sur les Impédances Electrochimiques, Montrouge (1988)
- [48] a) J. TANGUY, *Synth. Met.*, 41 (1991) 2991  
b) J. TANGUY, N. MERMILLIOD, M. HOCLET,  
*J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 795
- [49] R.C.M. JAKOBS, L.J.J. JANSSEN, E. BARENDRECHT,  
*J. of the Royal Netherlands Chem. Soc.*, 103, 10 (1984) 275
- [50] A.J. BARD, R.A. BULL, F.F. FAN, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1009
- [51] R. de LEVIE, *Electrochimica Acta*, 9 (1964) 1231
- [52] C. GABRIELLI, H. TAKENOUTI, O. HAAS, A. TSUKADA,  
*J. Electroanal. Chem.*, 302 (1991) 59
- [53] H. DAIFUKU, T. KAWAGOE, N. YAMAMOTO, T. OSAKA, N. OYAMA,  
*J. Electroanal. Chem.*, 274 (1989) 313
- [54] K. SHIMAZU, K. MURAKOSHI, H. KITA, *J. Electroanal. Chem.*, 277 (1990) 347
- [55] C. BARBERO, M.C. MIRAS, O. HAAS, R. KOTZ,  
*J. Electrochem. Soc.*, 138, 3 (1991) 669
- [56] D. ORATA, D.A. BUTTRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3574
- [57] J.W. THACKERAY, H.S. WHITE, M.S. WRIGHTON, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 5133
- [58] D.R. FRANCESCHETTI, J.R. MACDONALD, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1754
- [59] J.W. THACHERAY, M.S. WRIGHTON, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 6674
- [60] C.H. CHIANG, Y.W. PARK, A.J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, A.G. MACDIARMID,  
*J. Chem. Phys.*, 69 (1978) 5098
- [61] C.R. FINCHER, J.R.D. MOSES, A.J. HEEGER, A.G. MACDIARMID,  
*Synth. Met.*, 6 (1983) 243
- [62] A.G. MACDIARMID, J.C. CHIANG, A.F. RICHTER, A.J. EPSTEIN,  
*Synth. Met.*, 18 (1987) 285
- [63] A.J. EPSTEIN, A.G. MACDIARMID,  
*Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 51 (1991) 217
- [64] J.D. SCANTELBURY, V. ASHWORTH, B. YAP,  
*J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 61 (1978) 335

- [65] P. BURGMEYER, R.W. MURRAY,  
Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, Vol.I (1986) 507
- [66] J. RONCALI, R. GARREAU, A. YASSAR, F. GARNIER,  
J. Phys. Chem., 91 (1987) 6706
- [67] A.F. DIAZ, J.I. CASTILLO, J.A. LOGAN, W.Y. LEE,  
J. Electroanal. Chem., 129 (1981) 115
- [68] R.B. KANER, A.G. MACDIARMID, R.J. MAMMONE,  
Polymers in Electronics, T. Davidson Ed.,  
Am. Chem. Soc., Washington (1984) 575
- [69] M. KOBAYASHI, J. CHEU, T.C. CHUNG, F. MORAES, A.J. HEEGER,  
Synth. Met., 9 (1984) 77
- [70] A.F. DIAZ, K.K. KANAZAWA, G.P. GARDINI,  
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 110 (1979) 645
- [71] I. RUBINSTEIN, E. SABATINI, J. RISHPON, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 3078
- [72] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET,  
J. Electroanal. Chem., 264 (1989) 37
- [73] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET,  
J. Electroanal. Chem., 264 (1989) 57
- [74] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET,  
J. of Mol. Cryst. Liq. Cryst., 229 (1993) 209
- [75] M. EL RHAZI, Thèse de l'Université Paris VI (1992)
- [76] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET,  
J. Chim. Phys., 86 (1989) 205
- [77] C.P. ANDRIEUX, J.M. DUMAS, J.M. SAVEANT, J. Electroanal. Chem., 131 (1982) 1
- [78] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, C. PAGURA, B. TRIBOLLET,  
J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 9
- [79] J.C. CHIANG, A.G. MACDIARMID, Synth. Met., 13 (1986) 193
- [80] J.P. TRAVERS, M. NECHTSCHHEIN, Synth. Met., 21 (1987) 135
- [81] N. OYAMA, Y. OHNUKI, K. CHIBA, T. OSAKA, Chem. Lett., 13 (1983) 1759
- [82] B. TRIBOLLET, J. NEWMAN, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 2016
- [83] Ph. COLOMBAN, A. GRUGER, A. NOVAK, A. REGIS, J. Mol. Struct., 317 (1994) 269
- [84] E.M. GENIES, A. BOYLE, M. LAPKOWSKY, C. TSINTAVIS,  
Synth. Met., 36 (1990) 139
- [85] A.G. MACDIARMID, A.J. EPSTEIN, Faraday Discuss. Chem. Soc., 88 (1989) 317

- [86] a) G.E. ASTURIAS, G.W. JANG, A.G. MACDIARMID,  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 95, 11 (1991) 1381  
b) G.E. ASTURIAS, A.G. MACDIARMID, Synth. Met., 29 (1989) E157
- [87] C. DESLOUIS, M. EL RHAZI, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET,  
J. Chim. Phys., 89 (1992) 1193
- [88] A.F. DIAZ, J. CROWLEY, J. BARGON, G.P. GARDINI, J.B. TORRANCE,  
J. Electroanal. Chem., 121 (1981) 355
- [89] S. ASAVAPIRIYANONT, G.K. GHANDLER, G.A. GUNAWARDENA, D. PLETCHER,  
J. Electroanal. Chem., 177 (1984) 245
- [90] M.S. KIANI, G.R. MITCHELL, Synth. Met., 48 (1992) 203
- [91] K.M. CHEUNG, D. BLOOR, G.C. STEVENS, J. Mat. Sci., 25 (1990) 3814
- [92] E.M. GENIES, G. BIDAN, A.F. DIAZ, J. Electroanal. Chem., 149 (1983) 101
- [93] a) E. VIEIL, J.F. OUDAR, Ann. de Phys., 11 (1986) 17  
b) E.M. GENIES, J.M. PERNAUT, Synth. Met., 10 (1984) 117
- [94] E. VIEIL, J.M. PERNAUT, E.M. GENIES, M. NECHTSTEIN, F. DEVREUX, F. GENOUD,  
Synth. Met., 15 (1986) 59
- [95] J.L. BREDAS, B. THEMANS, J.M. ANDRE, R.R. CHANCE, R. STILBEY,  
Synth. Met., 9 (1984) 265
- [96] S.W. FELDBERG, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 2294
- [97] R.A. BULL, F.R. FAN, A.J. BARD, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 1638
- [98] K. NAOI, M. LIEN, W.H. SMYRL, J. Electrochem. Soc., 138, 2 (1991) 440
- [99] J.M. PERNAUT, Thèse INPG, Grenoble (1986)





# CHAPITRE II

## **TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES**



Ce chapitre porte sur la synthèse des membranes, leur méthode de dopage, et sur une description des méthodes d'analyse et des montages expérimentaux.

## II.1. SYNTHÈSE CHIMIQUE DES MEMBRANES DE PANI

Les membranes de PANI sont préparées chimiquement par la méthode d'Angelopoulos *et al* [1,2] : on dissout la poudre de polyaniline (à l'état émeraude base) dans un solvant N-méthylpyrrolidone à une concentration de 20 g/l. La solution de polyaniline est passée à la centrifugeuse pour éliminer les poussières. On évapore le solvant dans un four à 70°C pendant 72 heures. Une fois que les membranes sont sèches, on les détache du verre par simple contact avec l'eau.

L'épaisseur de la membrane varie entre 20 et 100  $\mu\text{m}$  suivant la quantité de solution à évaporer. Cette épaisseur est calculée à partir du poids de la membrane et en supposant que la densité de la PANI est de 1.

## II.2. DOPAGE CHIMIQUE

Le dopage chimique d'un polymère conduit à une augmentation importante de la conductivité avec insertion d'ions dans le polymère.

Les membranes ont été plongées dans l'électrolyte utilisé pour l'étude pendant un à trois jours avant d'être montées dans la cellule pour la mesure d'impédance.

L'effet du pH a été étudié en exposant différentes parties de la même membrane à des solutions de différentes acidités.

La concentration de l'anion est égale à 1M. Pour les mesures à pH=2, on ajoute NaCl à HCl dans la solution de façon à ce que  $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$ .

## II.3. SYNTHÈSE ÉLECTROCHIMIQUE DE MEMBRANE DE PPy

Les films de PPy ont été préparés par électrosynthèse en mode galvanostatique en solution d'acétonitrile contenant du pyrrole (0,3M) et du tosylate de tétraéthylammonium (0,15M) [3]. Une feuille de platine de  $2 \times 5 \text{ cm}^2$  polie était utilisée comme anode pour la préparation du PPy.

L'épaisseur du film était mesurée par la charge passée durant l'électrolyse. L'électrode revêtue était alors rincée à l'acétonitrile puis plongée dans une solution aqueuse NaCl (1M). Pour obtenir une membrane auto-supportée, le film de PPy était détaché du bord de la feuille de platine à l'aide d'un rasoir.

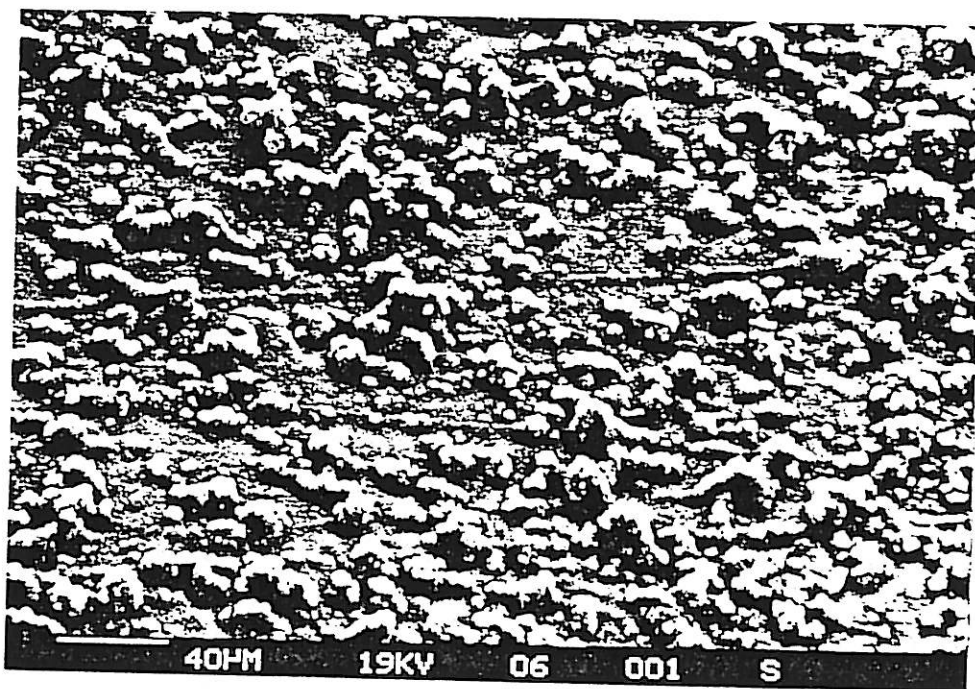
La synthèse électrochimique de PPy nous a permis d'obtenir un film de PPy sur les deux faces de l'anode de platine. Le film détaché est utilisé pour la géométrie "membrane", le film restant sur l'autre face était utilisé pour la géométrie "électrode modifiée". Ainsi nous sommes certains de bien étudier le même film de PPy dans les deux géométries.

#### **II.4. ANALYSE D'UN FILM DE PANI PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie des surfaces des électrodes.

Le principe de la MEB consiste à focaliser un faisceau d'électrons sur une surface et à récupérer une image à partir des particules qu'elle renvoie. Partant d'un filament de tungstène chauffé par effet Joule, on produit les électrons incidents appelés électrons primaires qui seront accélérés par la suite. Les lentilles affinent le faisceau, le corrigent et le focalisent sur l'échantillon à caractériser. Les électrons primaires à l'impact sur l'échantillon créent différentes particules. Les électrons secondaires provenant de 10 nm de profondeur permettent d'avoir une image à la surface.

L'analyse au MEB nous a permis de voir la morphologie du film de PANI et de mesurer son épaisseur. Les films de PANI ont une structure granulaire dont la morphologie des polymères dépend des conditions expérimentales (tels que nature du dopant, nature du solvant, concentration...).



*Micrographie d'un film de PANI.*

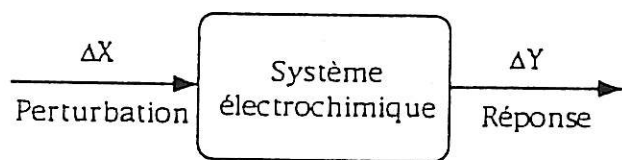
## II.5. IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

### II.5.1. Principe et définitions

Cette méthode consiste à séparer selon leurs constantes de temps divers processus intervenant à l'interface électrochimique. Le principe de la mesure d'impédance revient à analyser la réponse d'un système électrochimique à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement  $(E_0, I_0)$ , comme schématisé sur la Figure 1.

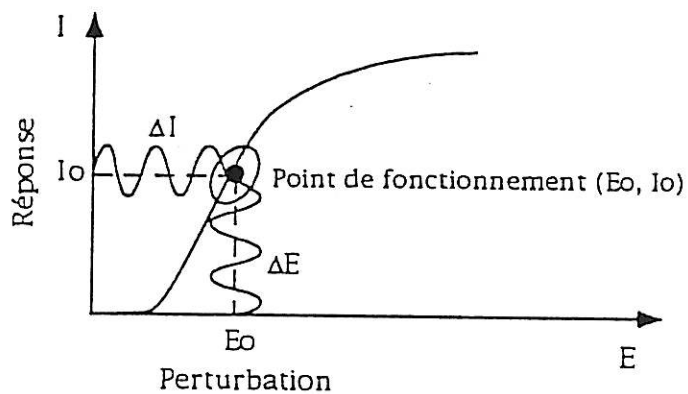
La condition d'excitation du système par un signal de petite amplitude est rendue nécessaire pour réaliser la mesure de la réponse dans des conditions quasi linéaires. En effet, le comportement d'un système électrochimique peut être entièrement caractérisé de manière linéaire s'il est possible de connaître sa caractéristique différentielle en chaque point de la courbe courant-tension.

Cas général



Fonction de transfert :  $H = \frac{\Delta Y}{\Delta X}$

Courbe Courant-tension



Perturbation :  $\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$

Réponse :  $\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t + \phi)$

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

Figure 1 : Principe d'une mesure d'impédance électrochimique.

En utilisant la notation des nombres complexes, considérons le système soumis à une perturbation temporelle :

$$X(t) = \text{Re} \{ \Delta X(\omega) \exp(j\omega t) \} \quad (1)$$

où  $j$  est le nombre imaginaire tel que  $j^2 = -1$  et  $\omega$  la pulsation.

Il est alors possible de mesurer une réponse du système à cette excitation :

$$Y(t) = \text{Re} \{ \Delta Y(\omega) \exp(j\omega t) \} \quad (2)$$

On peut dans ces conditions, définir une fonction de transfert égale au rapport du signal imposé en entrée et du signal mesuré en sortie :

$$H(\omega) = \frac{\Delta Y(\omega)}{\Delta X(\omega)} \quad (3)$$

$$\text{En notation polaire : } H(\omega) = |H(\omega)| \exp(j\varphi(\omega)) \quad (4)$$

avec  $|H(\omega)| = \frac{|\Delta Y(\omega)|}{|\Delta X(\omega)|}$  module de la fonction de transfert,  $\varphi(\omega)$  la phase dépendant de  $\omega$  la pulsation.

$$\text{En notation cartésienne : } H(\omega) = \text{Re}(H) + j \text{Im}(H) \quad (5)$$

$$\text{avec } \begin{cases} \text{Re}(H) = |H(\omega)| \cos(\varphi) \\ \text{Im}(H) = |H(\omega)| \sin(\varphi) \end{cases} \quad (6)$$

Dans le cas particulier de l'impédance ac, les deux signaux étudiés sont la tension et le courant, et la fonction de transfert mesurée,  $Z(\omega)$ , correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence.

Deux représentations graphiques des fonctions de transfert sont couramment utilisées (Figure 2) :

- Plan de Nyquist :  $(-\text{Im}(H) ; \text{Re}(H))$

où  $\text{Im}(H)$  et  $\text{Re}(H)$  sont respectivement la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction de transfert  $H(\omega)$ .

- Plan de Bode, où sont représentés le logarithme du module de l'impédance ainsi que la phase en fonction du logarithme de la fréquence.

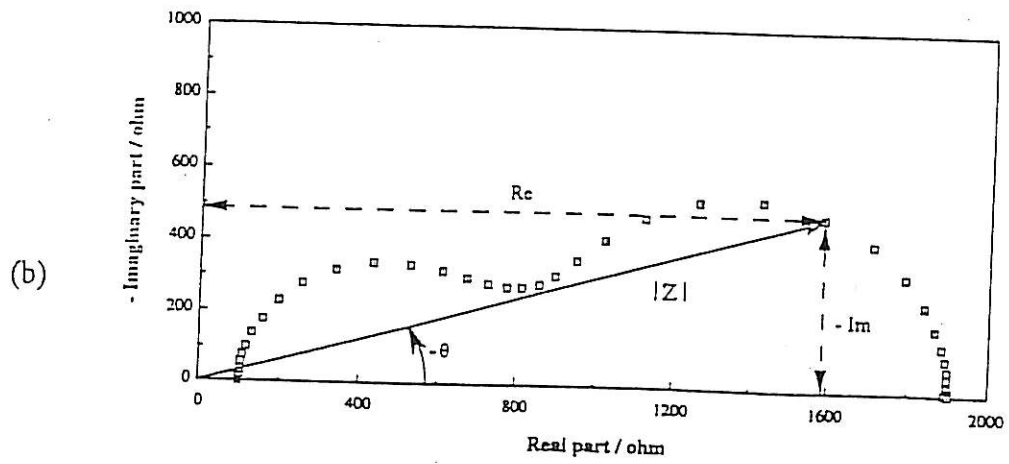
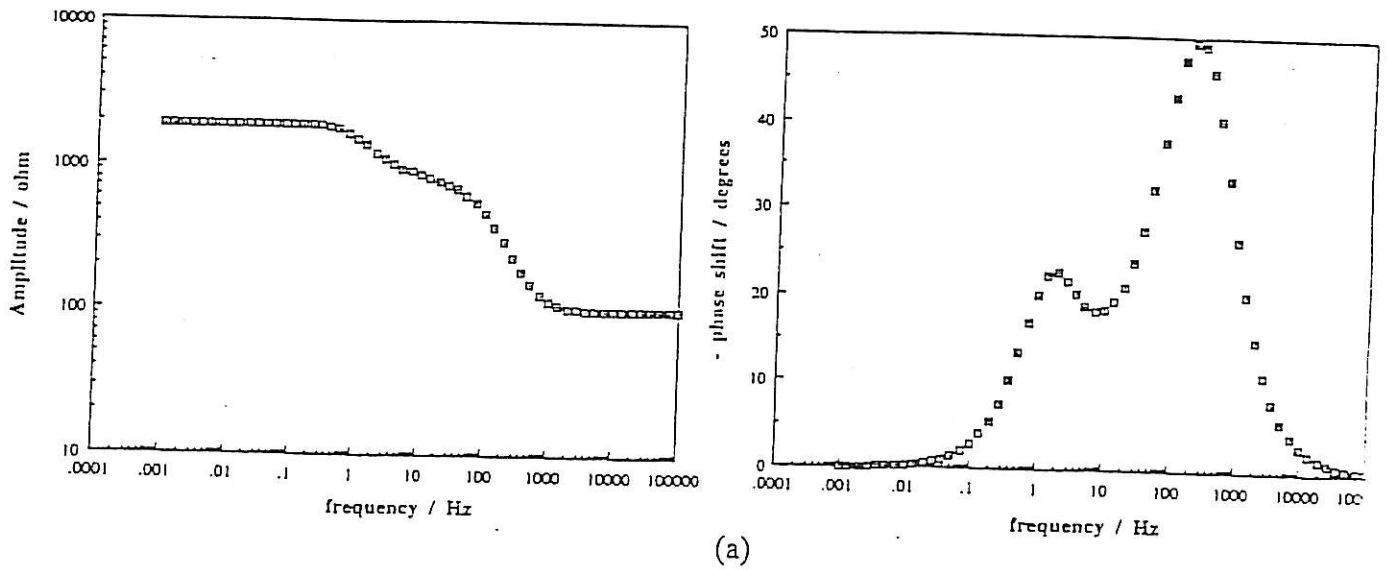


Figure 2

- a) Diagramme de Bode (amplitude et phase en fonction de la fréquence)
- b) Diagramme de Nyquist



Le module étant défini par :

$$|H(\omega)| = \sqrt{\text{Re}(H)^2 + \text{Im}(H)^2} \quad (7)$$

La phase étant définie par :

$$\varphi = \arctg \frac{\text{Im}(H)}{\text{Re}(H)} \quad (8)$$

D'une manière générale, à l'interface électrode/électrolyte, il existe deux voies parallèles de passage du courant :

- une partie du courant provient de la variation de la charge emmagasinée dans la double couche interfaciale qui produira le courant capacitif  $I_c$ .
- l'autre partie vient de la réaction faradique proprement dite, accompagnant le transfert des électrons à travers l'interface.

À ces deux courants correspondent deux impédances, respectivement  $Z_c = \frac{-j}{C_d \omega}$  ( $C_d$  : capacité de double couche), et  $Z_F$ , l'impédance faradique.

Il faut rajouter en série à ces impédances la résistance  $R_\Omega$  de la demi-cellule conduisant au schéma électrique équivalent de la cellule, représenté sur la Figure 3. L'impédance totale s'écrit donc :

$$Z_T = R_\Omega + \frac{Z_F}{1 + j \omega C_d Z_F} \quad (9)$$

En très haute fréquence ( $\omega \rightarrow +\infty$ ), la valeur de l'impédance totale correspond donc uniquement à la valeur de la résistance de la demi-cellule  $R_\Omega$ .

### II.5.2. Expression de l'impédance faradique

Il n'existe pas de formulation générale de l'impédance faradique. Sa modélisation repose sur l'intégration des équations décrivant les variations spatio-temporelles du potentiel, des concentrations et éventuellement d'autres quantités intervenant à l'interface. La structure du calcul pour des cinétiques d'adsorption-transfert éventuellement couplées à la diffusion a été élaborée et appliquée à de nombreuses situations au cours des vingt dernières années. Dans le cas général, le courant faradique est fonction du potentiel  $E$ , des concentrations en espèces rédox  $C_j$ , des taux de recouvrement d'espèce adsorbée  $\theta_k$  :  $I = I_F(E, C_j, \theta_k)$ , en considérant les autres contraintes du système comme constantes :  $T, P, \dots$

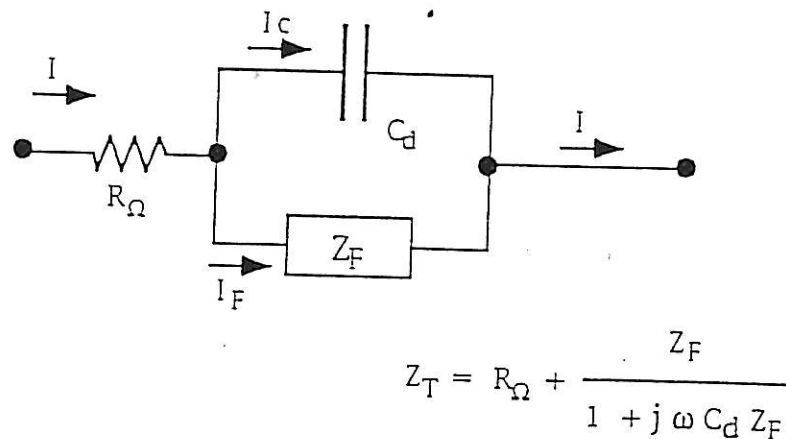


Figure 3 : Schéma électrique équivalent d'une cellule électrochimique (Schéma de Randles)

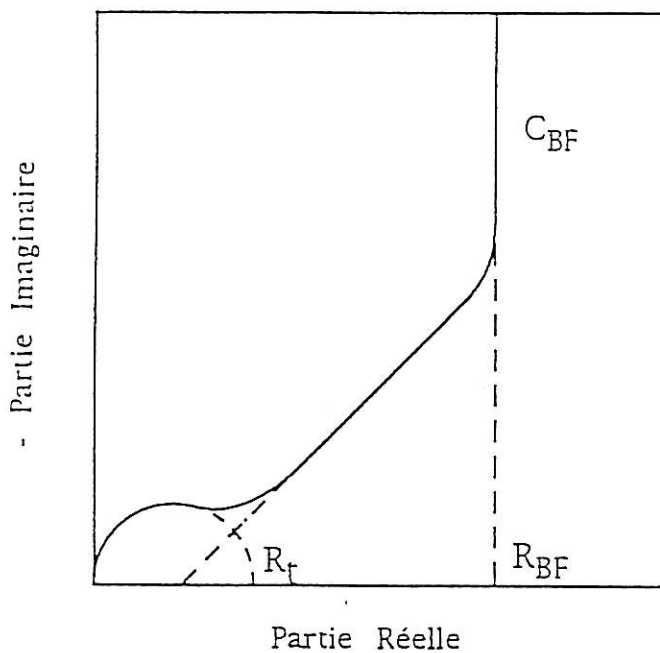


Figure 4 : Diagramme d'impédance schématisant un matériau à stockage volumique de charge. Contrôle cinétique mixte par transfert et transport.

Dans les conditions de quasi-linéarité de la réponse du système, le développement de Taylor du courant peut être limité au premier ordre et s'écrit formellement :

$$\Delta I_F = \Delta E \left( \frac{\partial I_F}{\partial E} \right)_{C_j} + \sum_j \Delta C_j \left( \frac{\partial I_F}{\partial C_j} \right)_{E, C_{k \neq j}, \theta_k} + \sum_k \Delta \theta_k \left( \frac{\partial I_F}{\partial \theta_k} \right)_{E, C_j, \theta_{l \neq k}} \quad (10)$$

Comme les systèmes électrochimiques ne sont pas linéaires, si l'on s'éloigne du régime quasi-linéaire, les termes d'ordre supérieur à 1 doivent être pris en compte. Ainsi, le terme du second ordre introduit une composante continue, appelée redressement faradique.

Ces modèles d'impédance ont fait plus récemment l'objet d'un intérêt particulier dans le cas d'une électrode présentant un fonctionnement en volume, qu'il s'agisse d'un milieu poreux baigné par l'électrolyte ou d'un matériau à conduction mixte. Par fonctionnement en volume, il faut entendre toute interface distribuée dans un espace de dimension supérieure à deux. Tout élément situé dans la zone interfaciale est alors le siège à la fois de processus de transport et de transfert de charge.

D'une manière générale, en ce qui concerne les matériaux à insertion de charge, qu'il s'agisse d'intercalation ou de système rédox, le diagramme d'impédance (Figure 4) est purement capacitif dans le domaine des basses fréquences, capacité directement reliée à la quantité d'espèces rédox présentes dans le film :

$$Q_{\text{matériau}} = \int_{-\infty}^{+\infty} C \, dE \quad (11)$$

Ces systèmes présentent donc un courant stationnaire nul, la composition interne de l'électrode s'équilibrant avec le potentiel qui lui est appliqué extérieurement.

Les calculs existants montrent que tous les termes limitatifs du processus de charge vont se trouver en série du point de vue électrique avec cette capacité basse fréquence. Ainsi, cette limitation peut être due à l'étape de transfert de charge et se manifestera par une boucle capacitive sur le spectre d'impédance en représentation de Nyquist. Une limitation de l'insertion des porteurs de charges en surface [4] ou par une réaction chimique [5] par exemple peut donner lieu à une deuxième boucle capacitive à plus basse fréquence. La limitation peut être due aussi à la diffusion des porteurs de charge dans le solide [6] qui se manifestera par une droite à 45° dans le plan de Nyquist, du type impédance de Warburg. Ce type d'impédance peut être également observé dans le cas d'une distribution de potentiel dans le film [7,8] et donnera lieu à une impédance avec une pente égale à 45° si le comportement de l'électrode est purement capacitif en basse fréquence. Nous verrons comment le comportement des films minces d'hydroxyde de nickel se situe par rapport à ces situations répertoriées dans la littérature.

### II.5.3. Mesures en mode de régulation galvanostatique

Pour effectuer la mesure d'impédance en mode galvanostatique (Figure 5), on superpose au courant  $I_0$  une perturbation sinusoïdale de courant de faible amplitude, et de la même manière que précédemment, les signaux  $\Delta V$  et  $\Delta I$ , privés de leurs composantes continues, amplifiés et filtrés, sont analysés par le corrélateur de l'AFT.

Pour la configuration électrode modifiée, un dispositif à trois électrodes a été utilisé : l'électrode de platine en contact avec la PANI ou le PPy jouant le rôle de l'électrode de travail, un fil d'argent celui d'électrode de référence et un large disque de platine celui de contre-électrode.

Pour toutes les expériences électrochimiques (stationnaires pour la mesure de la résistance dc ou impédance), on a utilisé la cellule représentée schématiquement sur la Figure 6 : la membrane est placée entre deux plaques de plexiglass comportant toutes deux un trou circulaire de 1 cm de diamètre. Deux disques en argent sont placés parallèlement à la membrane à une distance de 0,5 cm et fixés à l'aide de joints étanches et de plaques de plexiglass. Les compartiments formés de chaque côté de la membrane sont remplis avec la solution électrolytique. Des fils d'argent (ou de platine) sont employés pour mesurer la tension dans les expériences galvanostatiques à quatre électrodes.

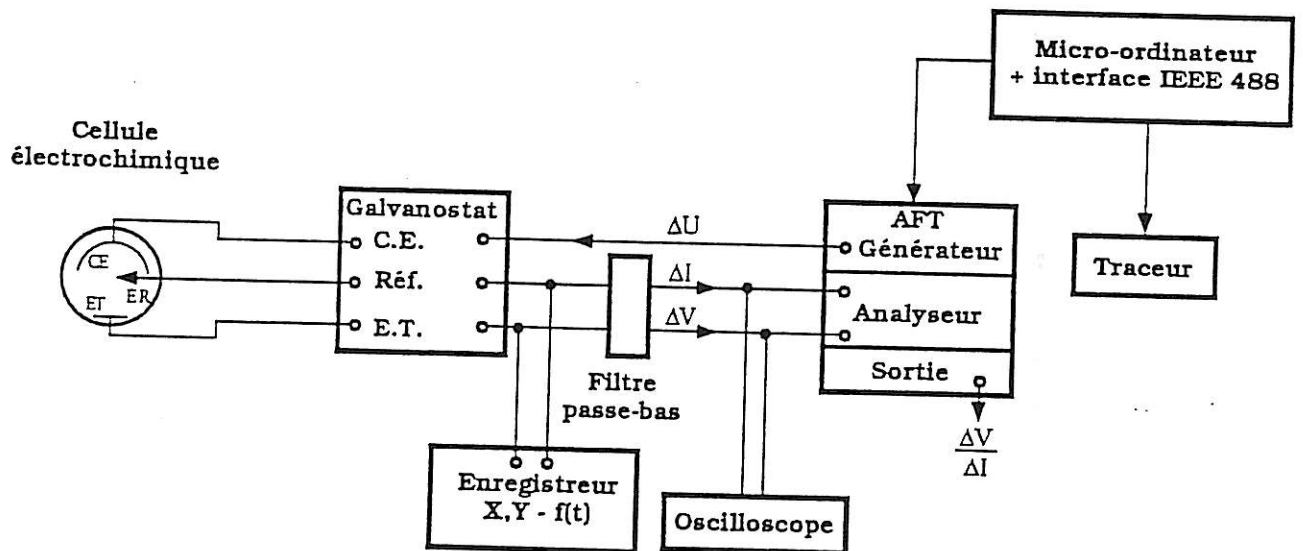


Figure 5 : Dispositif expérimental de mesure de l'impédance en mode galvanostatique.

La technique de mesure galvanostatique à quatre électrodes a été préférée à la technique potentiostatique à deux électrodes quand l'impédance de membrane obtenue est du même ordre de grandeur ou plus faible que l'impédance faradique des électrodes Ag/Ag Cl. Aucune différence n'a été observée entre les mesures à deux et quatre électrodes pour de fortes impédances de membranes.

Dans les deux géométries, on a utilisé une régulation galvanostatique avec  $I_{dc} = 0$ . Tous les films de PANI ou de PPy étaient dans l'état conducteur. L'amplitude du courant sinusoïdal surimposé était progressivement diminuée, à fréquences décroissantes, et maintenue suffisamment basse pour s'affranchir des non-linéarités.

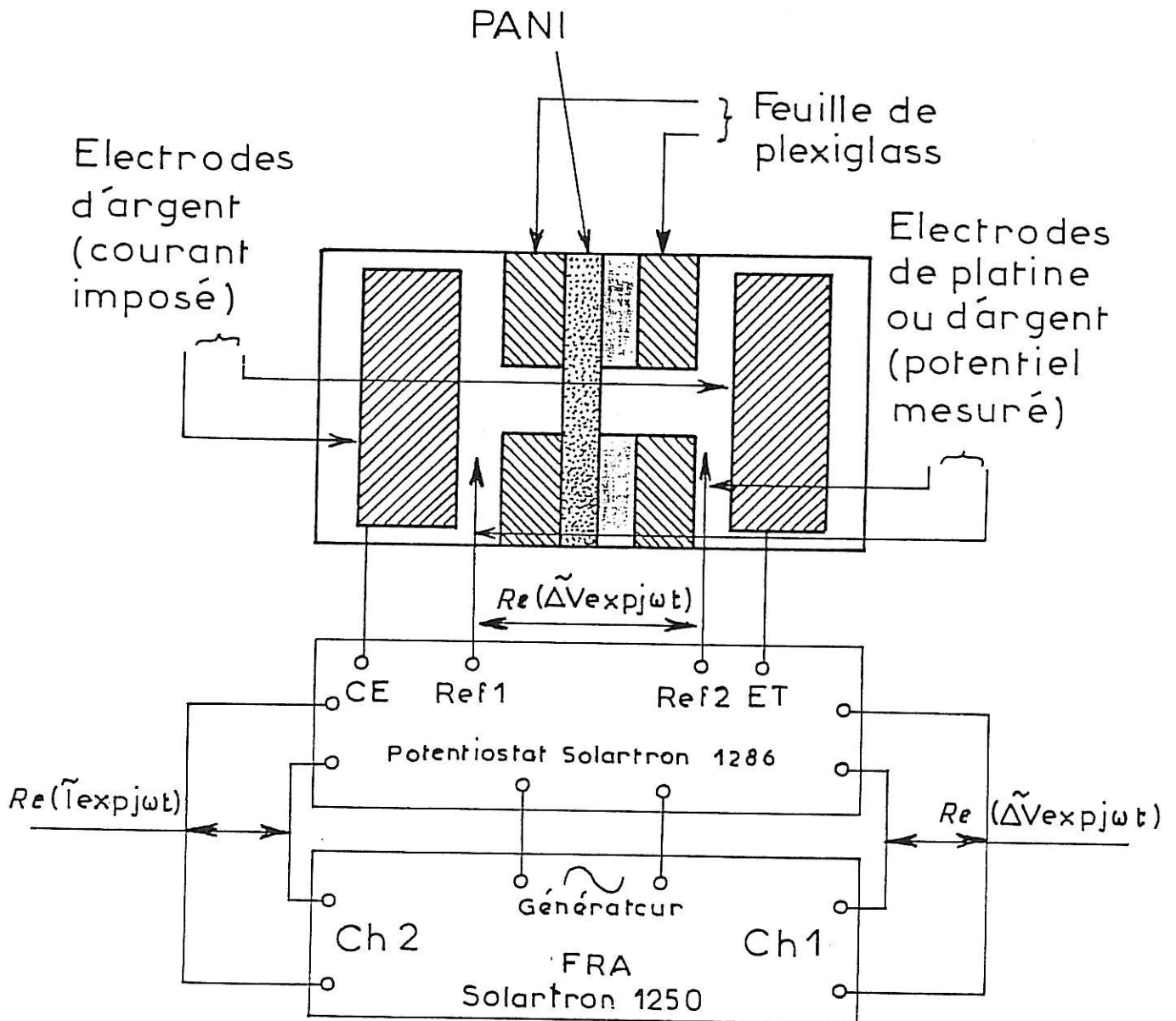


Figure 6 : Cellule à quatre électrodes utilisée pour l'étude d'impédances ac sur les membranes.





**RÉFÉRENCES DU CHAPITRE II**

- [1] M. ANGELOPOULOS, A. RAY, A.G. MACDIARMID, A.J. EPSTEIN, *Synth. Met.*, 21 (1987) 21
- [2] M. ANGELOPOULOS, G.E. ASTURIAS, S.P. ERMER, A. RAY, E.M. SCHERR, A.G. MACDIARMID, M. AKHTAR, Z. KISS, A.J. EPSTEIN, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 160 (1988) 151
- [3] K.J. WYNNE, G.B. STREET, *Macromolécules*, 18 (1985) 2361
- [4] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, R. TORRESI, *Proc. First Int. Symp. on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, 12 (1991) 172
- [5] P. DELICHERE, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, *Actes du 2e Forum sur les Impédances Electrochimiques* (1987) 479
- [6] C. GABRIELLI, O. HAAS, H. TAKENOUTI, *J. Appl. Electrochem.*, 17 (1987) 82
- [7] A. HARRACH, A. METROT, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 210 (1991) 373
- [8] A. HARRACH, *Thèse de l'Université de Reims Champagne Ardennes* (1991)



# CHAPITRE III

## **MODÈLES DE CALCUL POUR L'ÉTUDE DU TRANSPORT MIXTE**



### III.1. INTRODUCTION

Plusieurs travaux sont orientés sur les mécanismes de transport de masse et de transfert de charge dans les électrodes modifiées par des polymères conducteurs [1-7]. La complexité de ces systèmes est liée à l'existence de deux interfaces (métal/polymère et polymère/électrolyte), à la réaction d'échange d'électrons pouvant s'effectuer sur une certaine épaisseur du film polymérique, et à la nature du transport de charge dans le film qui n'est pas bien élucidée [1-5].

Savéant *et al* [6,7] ont fait une étude approfondie des mécanismes électrochimiques intervenant dans les électrodes modifiées par des polymères porteurs de groupements électroactifs, en étudiant en particulier les modes limitants de transport et de transfert à la fois dans le polymère et aux interfaces.

Bien que la situation apparaisse complexe dans le cas général, la propagation de la réaction rédox entre les sites électroactifs du film et l'électrode a toujours lieu.

Par ailleurs, lors du dédopage électrochimique du polymère, l'application d'un potentiel cathodique entraîne deux processus, l'un électronique, de transfert des charges existant sur les chaînes de polymère vers l'électrode, et l'autre ionique, de migration des anions dopants hors des chaînes de polymère.

Le processus électronique étant beaucoup plus rapide que le processus ionique [8], nous allons détailler dans ce chapitre les modèles servant de base au calcul d'impédances d'un film de polymère dans les configurations suivantes : métal/film/solution, solution/film/solution et métal/film/métal.

Dans un premier temps, nous présenterons le modèle proposé par Albery. Le modèle d'Albery est obtenu en suivant une démarche analogue à celle de Savéant [9,10] pour décrire le transport des électrons et en utilisant une équation de Nernst-Planck pour le transport des contre-ions. En revanche, l'introduction d'un potentiel de Nernst pour le polymère et d'un potentiel de Donnan pour les contre-ions de l'électrolyte permet à Albery [9] d'aboutir à un système d'équations correspondant à une ligne de transmission (Figure 1).

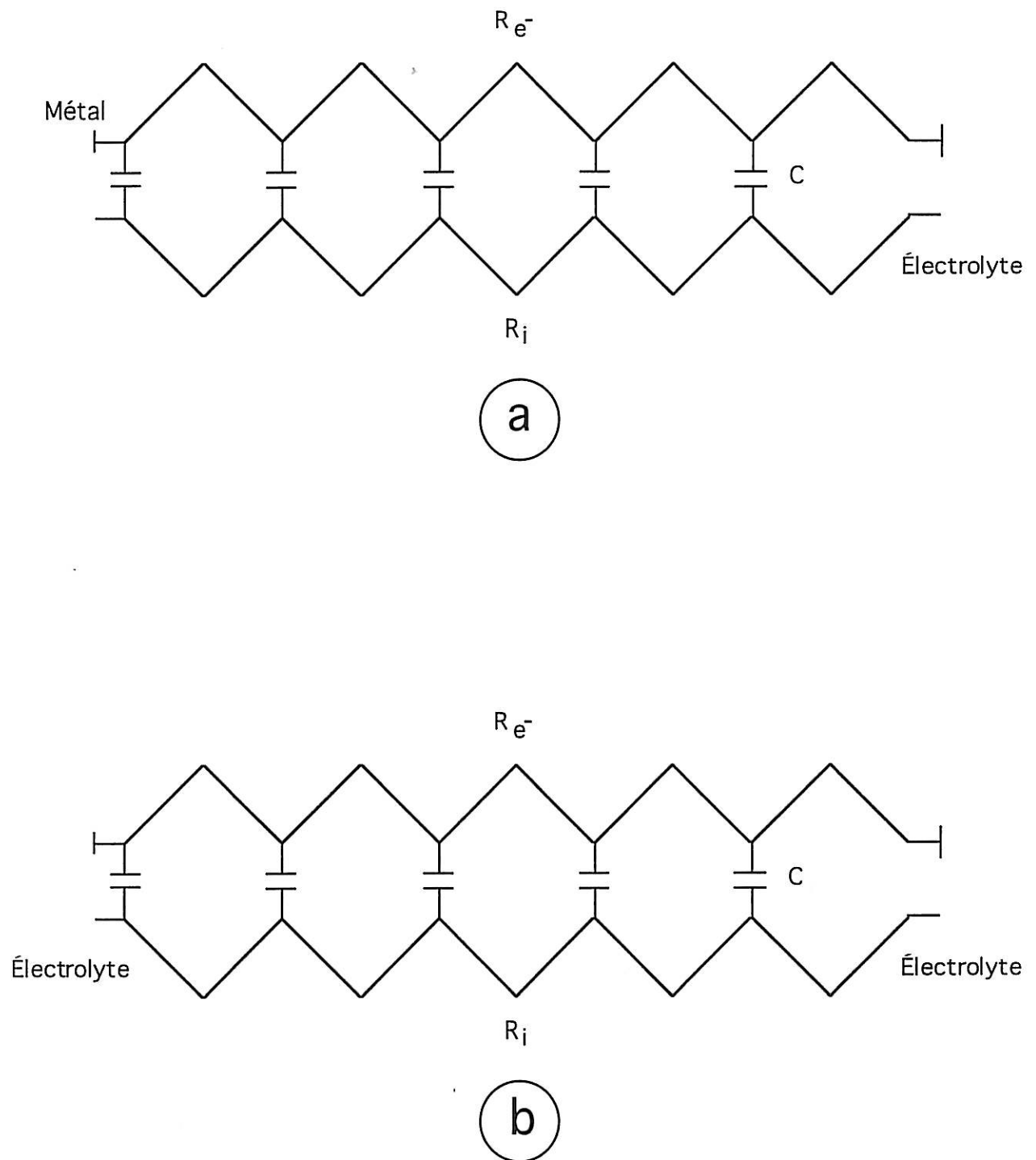


Figure 1

Chapitre III Modèles de calcul pour l'étude du transport mixte

Pour une électrode modifiée, l'impédance ac calculée par Albery *et al* [9,10] conduit à :

$$Z_{ME} = R_{\Sigma} \left[ \rho + \frac{2\rho}{\sqrt{S'} \sinh \sqrt{S'}} + \frac{1 - 2\rho}{\sqrt{S'} \tanh \sqrt{S'}} \right]$$

avec  $R_{\Sigma} = R_i + R_e$        $\rho = \frac{R_i R_e}{(R_i + R_e)^2}$       et       $S' = j\omega R_{\Sigma} C_{\Sigma}$

$$\frac{1}{C_{\Sigma}} = \frac{1}{C} + \frac{R_i D_i}{\phi^2} + \frac{R_e D_e}{\phi^2}$$

L'expression de Z peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Z_{ME} = \frac{R_i R_e}{R_i + R_e} + \frac{1}{4 \sqrt{S'/4}} \frac{(R_i + R_e)^2 \coth \sqrt{S'/4} + (R_i - R_e)^2 \th \sqrt{S'/4}}{R_i + R_e}$$

Pour une membrane :

$$Z_M = \frac{R_i R_e}{R_i + R_e} + \frac{R_i^2}{R_i + R_e} \frac{\th \sqrt{S'/4}}{\sqrt{S'/4}}$$

Albery *et al* [9] ont constaté que l'impédance de la partie polymère décrite par la ligne de transmission est identique pour une électrode modifiée et pour une membrane. Seules les conditions aux limites changent.

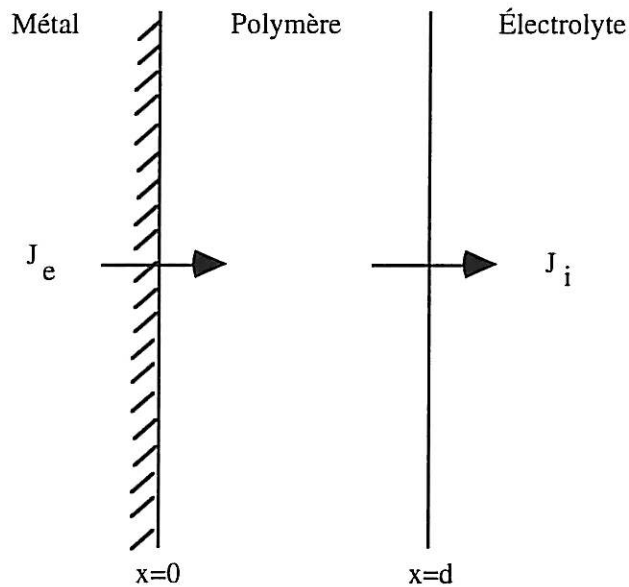
Dans ce qui suit, nous allons présenter un modèle récent proposé par Vorotyntsev [11] concernant les calculs d'impédance électrochimique ac dans le cas d'une électrode modifiée par un polymère conducteur.

Ce modèle original repose sur l'hypothèse qui tient compte de la diffusion-migration des transporteurs de charges ioniques électroniques dans le film et du transfert de charge à travers les interfaces métal/polymère et polymère/électrolyte.

### III.2. CALCUL D'IMPÉDANCE ac DANS LE CAS D'UNE ÉLECTRODE MODIFIÉE

Dans ce système dit électrode modifiée, il existe deux interfaces différentes : métal/polymère et polymère/électrolyte.

Le polymère échange des électrons mais pas d'ions à la première interface, et des ions mais pas d'électrons à la deuxième interface.



Les caractéristiques d'impédance sont analysées suivant un modèle à une dimension, en supposant que toutes les quantités dans le film dépendent d'une seule coordonnée [12] spatiale  $x$  ainsi que du temps  $t$ . L'une des interfaces correspond à  $x = 0$ , l'autre à  $x = d$ .

Le courant électrique à l'intérieur du film est porté par les charges électroniques et ioniques. La contribution du contre-ion dans le courant est négligé, cette approximation étant justifiée par quelques résultats expérimentaux récents [13-15]. Les valeurs absolues des charges électroniques et des charges du contre-ion sont supposées identiques.



### Chapitre III Modèles de calcul pour l'étude du transport mixte

Les équations standard de Nernst-Planck-Einstein sont utilisées pour les densités de flux des deux types d'espèces  $J_e$  et  $J_i$  en tenant compte des mécanismes de transport par diffusion et migration [16] :

$$J_e = -D_e \frac{\partial C_e}{\partial x} + D_e C_e \frac{Ee}{kT}$$
$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - D_i C_i \frac{Ee}{kT}$$
(1)

avec  $D_e$ ,  $D_i$  comme coefficients de diffusion du polaron et de l'anion.

L'intensité de champ électrique  $E(x,t)$  se déduit de la distribution des espèces chargées dans le film en utilisant l'équation de Poisson [17] :

$$\varepsilon \frac{\partial E}{\partial x} = 4\pi e (C_e - C_i)$$
(2)

$\varepsilon$  : permittivité diélectrique du milieu.

La variation en fonction du temps des concentrations des deux types d'espèces est induite par les distributions spatiales de leurs flux :

$$\frac{\partial C_e}{\partial t} = -\frac{\partial J_e}{\partial x}$$
$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x}$$
(3)

Le passage du courant à travers l'interface électrode/polymère est entièrement dû aux espèces électroniques tandis que le flux ionique est nul :

$$J_e = I(t)/e \quad J_i = 0 \quad \text{pour } x = 0$$
(4)

$I(t)$  = densité de courant instantanée.

On utilisera comme modèle de transport interfacial le modèle dit "de décharge lente" à chaque interface. Ainsi, pour le transfert de charges électroniques  $J_e(x = 0,t)$  dans l'équation (4) :

$$J_e = J_{ea} - J_{ec} = K_a - K_c C_e \quad \text{à } x = 0$$
(5)

Les constantes de vitesse  $K_a$  et  $K_c$  dépendent de la chute de potentiel à cette interface  $\phi(x = 0,t) - \phi_m$ ,  $\phi_m$  étant le potentiel du métal.

Puisque le courant interfacial doit être nul à la valeur d'équilibre de la concentration de surface  $C_e(x = 0,t)$  et de la chute de potentiel à l'interface (où  $x = 0$ ), on peut déduire le rapport des constantes de vitesse :

$$J_e = 0 = K_a - K_c C_e$$

$$C_e = \frac{K_a}{K_c} \Rightarrow C_e^{-1} = \frac{K_c}{K_a} = C_{e_s}^{-1} \exp e/kT [\phi(x = 0,t) - \phi_m]$$

(6)

avec  $C_{e_s}^{-1}$  : concentration de polarons à l'équilibre pour le potentiel  $\phi(x = 0,t)$ .

À l'interface film/solution on peut écrire les équations du flux d'une façon analogue à celle de l'interface métal/film pour les espèces ioniques :

$$J_i = -I/e \quad J_e = 0 \quad \text{à } x = d \quad (7)$$

$$J_i = K_c'(\phi) \left\{ \frac{C_i}{C_{i_s}} \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) - 1 \right\} \quad \text{à } x = d \quad (8)$$

Le potentiel de la solution est pris comme valeur de référence.

Plusieurs équations de transfert de charges, exemple Butler-Volmer [18,19] peuvent être utilisées pour déterminer  $K_a$  et  $K_c$  à  $\phi(x = 0,t) - \phi_m$  et  $K_c$  à  $\phi(x = d,t)$ .

On devrait retenir que  $C_e$ ,  $C_i$ ,  $E$ ,  $J_e$  et  $J_i$  sont fonction de  $x$  et  $t$  tandis que les conditions limites sont déterminées à partir des équations (4)-(8) aux interfaces ( $x = 0$  et  $x = d$ ).

Le courant alternatif de faible amplitude peut être obtenu sans connaître les variations des constantes de vitesse  $K_a$  et  $K_c$  en fonction du potentiel.

L'électroneutralité n'est pas respectée localement ; cette violation a lieu dans les doubles couches aux interfaces uniquement si l'on suppose que l'épaisseur des interfaces est faible par rapport à l'épaisseur du film.

On peut remplacer l'équation de Poisson (2) par l'électroneutralité locale [20-21] :

$$C_e(x,t) = C_i(x,t)$$

À l'état stationnaire, l'équation (3) s'écrit :

$$C_e(x) = C_i(x) = C_p \quad (9)$$

$$\phi(x) = \phi(p)$$

Les conditions limites permettent de déterminer les valeurs de  $C_p$  et  $\phi(p)$  :

$$\text{Ln } C_p = \text{Ln } C_{e_s} - \frac{(\phi_p - \phi_m) e}{kT} = \text{Ln } C_{i_s} + \frac{\phi_p e}{kT} \quad (10)$$

d'où 
$$\phi_p = \frac{\phi_m}{2} + \frac{kT}{2e} \text{Ln } \frac{C_{e_s}}{C_{i_s}}$$

À cause des conditions d'équilibre électronique à l'interface métal/film et de l'équilibre ionique à l'autre interface, le potentiel d'équilibre à l'intérieur du film varie selon la polarisation de l'électrode [22,23].

La réponse d'un tel système, due à une oscillation sinusoïdale de faible amplitude, du potentiel du métal est donnée par :

$$\phi_m = \phi_m^0 + U \cos \omega t = \phi_m^0 + R_e (U \exp j\omega t) \quad (11)$$

L'amplitude  $U$  est supposée faible pour que la réponse de toutes les caractéristiques puisse être trouvée par approximation linéaire.

Après la période de relaxation, toutes les fonctions variables oscillent à la même fréquence :

$$\begin{aligned} C_e(x,t) &\approx C_i(x,t) = C_p + R_e [C(x) \exp j\omega t] \\ E(x,t) &\approx R_e [E(x) \exp j\omega t] \\ \phi(x,t) &\approx \phi_p + R_e [\phi(x) \exp j\omega t] \\ J_e(x,t) &\approx R_e [J_e(x) \exp j\omega t] \\ J_i(x,t) &\approx R_e [J_i(x) \exp j\omega t] \end{aligned} \quad (12)$$

En revanche, on peut obtenir, d'après les équations (1), (3), (9), et les conditions limites de (4)-(8), les expressions suivantes :

$$j\omega C(x) = -\frac{dJ_e}{dx} = -\frac{dJ_i}{dx} \quad (13)$$

$$J_e(x) = -D_e \frac{dC}{dx} + D_e \frac{e}{kT} C_p E(x) \quad \text{car } C_e = C_i = C_p \quad (14)$$

$$J_i(x) = -D_i \frac{dC}{dx} - D_i \frac{e}{kT} C_p E(x) \quad (15)$$

$$J_e(0) = I/e = \left[ (U - \phi(0)) \frac{e}{kT} - \frac{C(0)}{C_p} \right] \frac{I_{e^*}}{e} ; J_i(0) = 0 \quad (16)$$

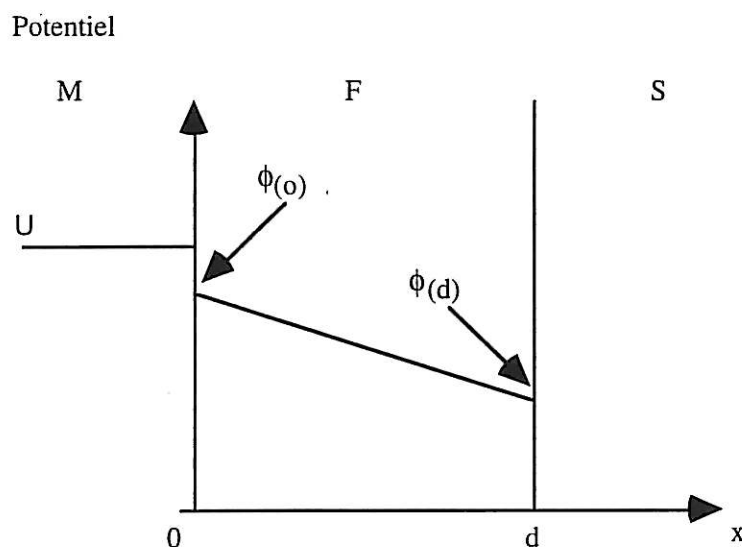
$$J_e(d) = 0 ; J_i(d) = -I/e = \left[ \frac{C(d)}{C_p} - \frac{\phi(d)e}{kT} \right] \frac{I_{i^*}}{e} \quad (17)$$

Les densités de courant pour les processus de transfert électronique et ionique aux interfaces sont déterminés par :

$$I_{e^*} = e K_a \quad I_{i^*} = e K_c'$$

Il faut souligner que ces quantités dépendent de la variation de potentiel à l'équilibre aux deux interfaces  $\phi_p$  et  $\phi_m^0 - \phi_m$  et changent considérablement quand on change le potentiel de l'électrode  $\phi_m^0$ .

La concentration  $C_p$  (eq(10)) est aussi fonction de la variation de potentiel à l'état stationnaire mais ne dépend pas de  $x$  et de  $t$ .



$$Z_{ME} = \frac{U}{I} = \frac{U - \phi(o)}{I} + \frac{\phi(o) - \phi(d)}{I} + \frac{\phi(d)}{I} \quad (19)$$

à $x = 0$ $J_i = 0$	$Z_e = \frac{U - \phi(o)}{I}$	impédance interfaciale P/M
entre 0 et d	$Z_p = \frac{\phi(o) - \phi(d)}{I}$	impédance du film
à $x = d$ $J_e = 0$	$Z_i = \frac{\phi(d)}{I}$	impédance interfaciale P/S

$$Z_{ME} = Z_e + Z_p + Z_i$$

Les expressions des impédances interfaciales sont obtenues en utilisant les conditions limites des équations (16) et (17) :

$$Z_e = R_e + \frac{kT}{eI} \frac{C(o)}{C_p}$$

$$Z_i = R_i + \frac{kT}{eI} \frac{C(d)}{C_p} \quad (20)$$

Les résistances  $R_e$  et  $R_i$  (par unité de surface) des processus faradiques aux interfaces métal/film et film/solution sont généralement fonction du potentiel  $\phi_m^0$  :

$$R_e = \frac{kT}{eI_{e*}} \quad R_i = \frac{kT}{eI_{i*}} \quad (21)$$

Le champ électrique et le gradient de la concentration peuvent être obtenus grâce aux densités de flux électroniques et ioniques [139] :

$$E(x) = \frac{kT}{2eC_p} \left( \frac{J_e(x)}{D_e} - \frac{J_i(x)}{D_i} \right) \quad (22)$$

$$2 \frac{dC(x)}{dx} = - \frac{J_e(x)}{D_e} - \frac{J_i(x)}{D_i} \quad (23)$$

L'équation (13) a une conséquence évidente en tenant compte des conditions limites (16) et (17) :

$$J_e(x) - J_i(x) = I/e \quad (24)$$

Cependant, le champ électrique  $E(x)$  et les flux  $J_e$  et  $J_i$  peuvent être exprimés en fonction de gradients de concentration à partir des équations (23) et (24) :

$$J_e(x) = - (D_e^{-1} + D_i^{-1})^{-1} \left[ 2 \frac{dC(x)}{dx} - I(eD_i)^{-1} \right] \quad (25)$$

$$J_i(x) = - (D_e^{-1} + D_i^{-1})^{-1} \left[ 2 \frac{dC(x)}{dx} + I(eD_e)^{-1} \right] \quad (26)$$

$$E(x) = \frac{kT}{2eC_p} \left[ 2 \frac{dC}{dx} \frac{D_e - D_i}{D_e + D_i} + \frac{2I}{e(D_e + D_i)} \right] \quad (27)$$

L'intégrale de l'équation (27) permet d'écrire l'impédance du film  $Z_p$  comme une somme d'impédances (par unité de section).

$Z_p$  est fonction linéaire de la différence des concentrations aux interfaces :

$$Z_p = R_p + \frac{D_e - D_i}{D_e + D_i} \frac{kT}{eC_p} \frac{C(d) - C(o)}{I} \quad (28)$$

$$R_p = d/\sigma \quad \sigma = (D_e + D_i) C_p e^2/kT \quad (29)$$

Les relations (13), (25), (26), (16) et (17) permettent d'aboutir à une équation et à des conditions aux limites pour les concentrations des porteurs de charge mobile [5,19] :

$$\frac{d^2C(x)}{dx^2} = \frac{4\nu^2 C(x)}{d^2} \quad \text{avec} \quad \nu^2 = d^2_j \omega \frac{(D_e^{-1} + D_i^{-1})}{8} \quad (30)$$

Pour  $x = 0$ ,  $J_i(o) = 0$ , on tire  $I$  de l'équation (25) :

$$I = -2e D_e \frac{dC(o)}{dx} = 2e D_i \frac{dC(d)}{dx} \quad (31)$$

la solution de l'équation (30) aboutit à l'expression  $C(x)$  suivante :

$$C(x) = B \left[ \cosh \nu \left( \frac{2x}{d} - 1 \right) + b \sinh \nu \left( \frac{2x}{d} - 1 \right) \right] \quad (32)$$

$$B = (D_e^{-1} + D_i^{-1}) Id (8 e \nu \sinh \nu)^{-1}$$

$$b = (D_e - D_i) (D_e + D_i)^{-1} \tanh \nu$$

Cependant, on peut obtenir les expressions de l'impédance globale et des contributions individuelles à partir des équations (20) et (29) en remplaçant  $C(x)$  par l'expression donnée en (32) et en remplaçant  $x$  par 0 dans  $Z_e$  et  $x$  par  $d$  dans  $Z_i$  :

$$Z_e = R_e + R_p (D_e + D_i) (8 \nu D_e D_i)^{-1} [(D_e + D_i) \coth \nu - (D_e - D_i) \tanh \nu] \quad (33)$$

$$Z_i = R_i + R_p (D_e + D_i) (8 \nu D_e D_i)^{-1} [(D_e + D_i) \coth \nu + (D_e - D_i) \tanh \nu] \quad (34)$$

$$Z_p = R_p + R_p (D_e - D_i)^2 (4 \nu D_e D_i)^{-1} \tanh \nu \quad (35)$$

L'impédance globale s'écrit finalement :

$$Z_{ME} = R_e + R_i + R_p + R_p (4 D_e D_i \nu)^{-1} [(D_e + D_i)^2 \coth \nu + (D_e - D_i)^2 \tanh \nu] \quad (36)$$

En effet, les expressions des impédances  $Z$  du système global et  $Z_p$  du film contiennent les coefficients de diffusion  $D_e$  et  $D_i$  d'une manière systématique puisque les quantités  $Z_e - R_e$  et  $Z_i - R_i$  peuvent se transformer l'une en l'autre en remplaçant  $D_e$  par  $D_i$ .

Ces formules se simplifient dans le cas où  $D_e = D_i$  ainsi que pour  $\frac{D_e}{D_i} \gg 1$  ou  $\frac{D_e}{D_i} \ll 1$ .

### III.2.1. Cas où les coefficients de diffusions ioniques et électroniques sont égaux : $D_e = D_i = D$

On remplace dans les expressions  $Z_e$ ,  $Z_i$ ,  $Z_p$ ,  $Z$  et l'on obtient :

$$Z_e - R_e = Z_i - R_i = (R_p/2\nu) \coth \nu \quad \text{et} \quad Z_p = R_p$$

$$Z = R_e + R_i + R_p + (R_p/\nu) \coth \nu \quad \text{avec} \quad \nu = (i\omega/\omega^*)^{1/2} \quad \omega^* = 4D/d^2 \quad (37)$$

La distribution de la concentration (eq(32)) est une fonction symétrique par rapport au plan médian du film, c'est-à-dire au milieu à  $x = d/2$ , cela quel que soit le rapport de densités de courant interfaciale  $I_{e*}$  et  $I_{i*}$ , d'où :

$$C(x) = \frac{Id}{4eD\nu} (\sinh \nu)^{-1} \cosh \nu \left( \frac{2x}{d} - 1 \right) \quad (38)$$

Cette expression change de forme selon une fonction ayant pour seul paramètre  $\nu$ , c'est-à-dire le rapport entre la fréquence d'oscillation imposée  $\omega$  et une combinaison caractéristique des paramètres du système  $\omega^* = 4D/d^2$ .

Pour un régime à basse fréquences  $\omega \ll \omega^*$  :

$$C(x) = C(d/2) [ 1 + (j\omega/2D) ] [ (x - d/2)^2 - d^2/12 ] \quad (39)$$

$$C(d/2) = I/j\omega e d$$

La concentration à travers le film est à peu près constante à chaque moment même si l'amplitude d'oscillation est grande.

Elle augmente quand la fréquence diminue  $C \approx \omega^{-1}$ . En revanche, l'amplitude se déduit de l'équation (39) à partir de la condition suivante : lorsque le courant de transfert électronique ou ionique ( $I \exp j\omega t$ ) est égale à la dérivée par rapport au temps de la charge globale du film :  $d(edC \exp j\omega t)/dt$ .

L'impédance globale peut s'écrire :

$$Z = (R_e + R_i + R_p) \approx \frac{2 kT}{j\omega d e^2 C_p} + \frac{R_p}{3} = R_p \left( \frac{j\omega^*}{\omega} + 1/3 \right) \quad (40)$$

$$U - \phi(o) = \frac{kT}{e} \frac{C(o)}{C_p} \quad \phi(d) = \frac{kT}{e} \frac{C(d)}{C_p}$$

Le second terme de l'équation (40) est petit par rapport au premier, ce dernier étant égal à la somme de variations de potentiel identiques aux interfaces (eq(16) et (17)) en substituant les valeurs de concentration dans (39). Cependant, les concentrations suivent de façon quasi instantanée les variations du potentiel d'électrode, en condition de quasi équilibre.

Tandis que des processus hors équilibre apportent une contribution marquée à la partie réelle de l'impédance, à des fréquences élevées  $\omega \gg \omega^* = 4D/d^2$ , la concentration varie rapidement en fonction de la coordonnée spatiale. Deux couches de diffusion non stationnaire se forment aux deux interfaces métal/film ou film/solution [11].



Près de l'interface métal/film, nous avons :

$$C(x) \approx C(o) \exp \left( - \frac{\nu 2x}{d} \right) \quad ; \quad C(o) \approx \frac{Id}{4eD\nu} \quad (41)$$

L'épaisseur de cette couche varie selon  $\nu^{-1} \approx \omega^{-1/2}$ . Dans cette région, l'impédance s'identifie à une impédance de Warburg :

$$Z = (R_e + R_i + R_p) + \frac{kT}{e^2 C_p} + \frac{1}{(j\omega D)^{1/2}} = R_e + R_i + R_p + R_p \left( \frac{\omega^*}{\omega} \right)^{1/2} \quad (42)$$

La présence d'un terme dépendant de la fréquence n'est pas reliée à une violation de la loi d'Ohm quel que soit le film puisque le champ électrique est uniforme quelle que soit la fréquence si  $D_e = D_i$  (cf eq(27)).

### III.2.2. Cas où les coefficients de diffusions ioniques et électroniques sont différents : $D_e \neq D_i$

Si la mobilité des électrons et des ions dans le film n'est pas identique ( $D_e \neq D_i$ ), le profil de la concentration est asymétrique (à  $x = d/2$  (eq(32)).

En outre, le champ électrique dans le film est non uniforme. Les expressions générales d'impédances et de concentration sont simplifiées lorsque le rapport  $D_e/D_i$  est grand ou petit [11].

Quand  $D_e \gg D_i$  :

$$Z_e = R_e + R_p \frac{D_e}{4D_i} \frac{(1 + D_i D_e^{-1} \cosh 2\nu)}{\nu \sinh 2\nu} \quad (43)$$

$$Z_i = R_i + R_p \frac{D_e}{4D_i} \frac{\coth 2\nu}{\nu} \quad (44)$$

$$Z_p = R_p + R_p \frac{D_e}{4D_i} \frac{\tanh \nu}{\nu} \quad (45)$$

L'impédance globale du système devient :

$$Z = R_e + R_i + R_p + R_p \frac{D_e}{2D_i} \frac{\coth 2\nu}{\nu} \quad (46)$$

$$\nu = \left( \frac{j\omega}{\omega^*} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \omega^* = \frac{8 D_i}{d^2}$$

$$C(x) = Id \frac{\cosh \left( 2 \frac{\nu x}{d} \right)}{4e D_i \nu \sinh 2\nu} \quad \text{quand} \quad \omega \leq \omega^* \quad (47)$$

Quand  $x \leq d$  et  $D_e \gg D_i$ , l'expression de  $C(x)$  montre une accumulation de charge au voisinage d'une interface.

La différence des mobilités ionique et électronique conduit à un nouvel effet : la non uniformité du champ électrique à l'intérieur du film.

La composante non uniforme du champ électrique est une fonction croissante du rapport  $D_e/D_i$  ; cette valeur dépasse considérablement la composante ohmique  $E_p$  (quand  $D_e \gg D_i$ ).

D'où l'expression :

$$E(x) \approx E_p \left[ 1 + \frac{D_e}{2D_i} \frac{\sinh (2\nu x/d)}{\sinh(2\nu)} \right] \quad (48)$$

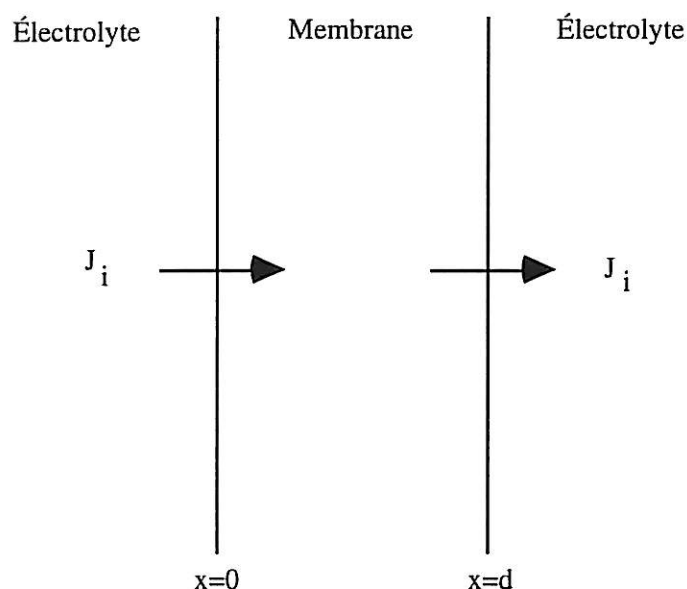
$$E_p = IkT (e^2 C_p)^{-1} (D_e + D_i)^{-1} \quad (49)$$

Pour conclure, il faut signaler d'après ces calculs que la configuration Electrode Modifiée dite asymétrique présente plusieurs ambiguïtés, par exemple la limite basse fréquence de l'impédance présente une combinaison de résistances ionique et électronique, la résistance de transfert de charge peut être indifféremment attribuée aux transferts des ions et des électrons.

En égard aux inconvénients précités, notamment concernant la limite basse fréquence, Deslouis *et al* [24-26] ont eu l'idée de tenter d'utiliser une configuration symétrique telle que la membrane. Après avoir présenté le calcul d'impédance dans la configuration électrode/polymère/solution, nous allons établir les équations qui permettent de calculer l'impédance électrochimique de la configuration solution/polymère/solution en s'appuyant sur les hypothèses de Vorotyntsev décrites précédemment [11].

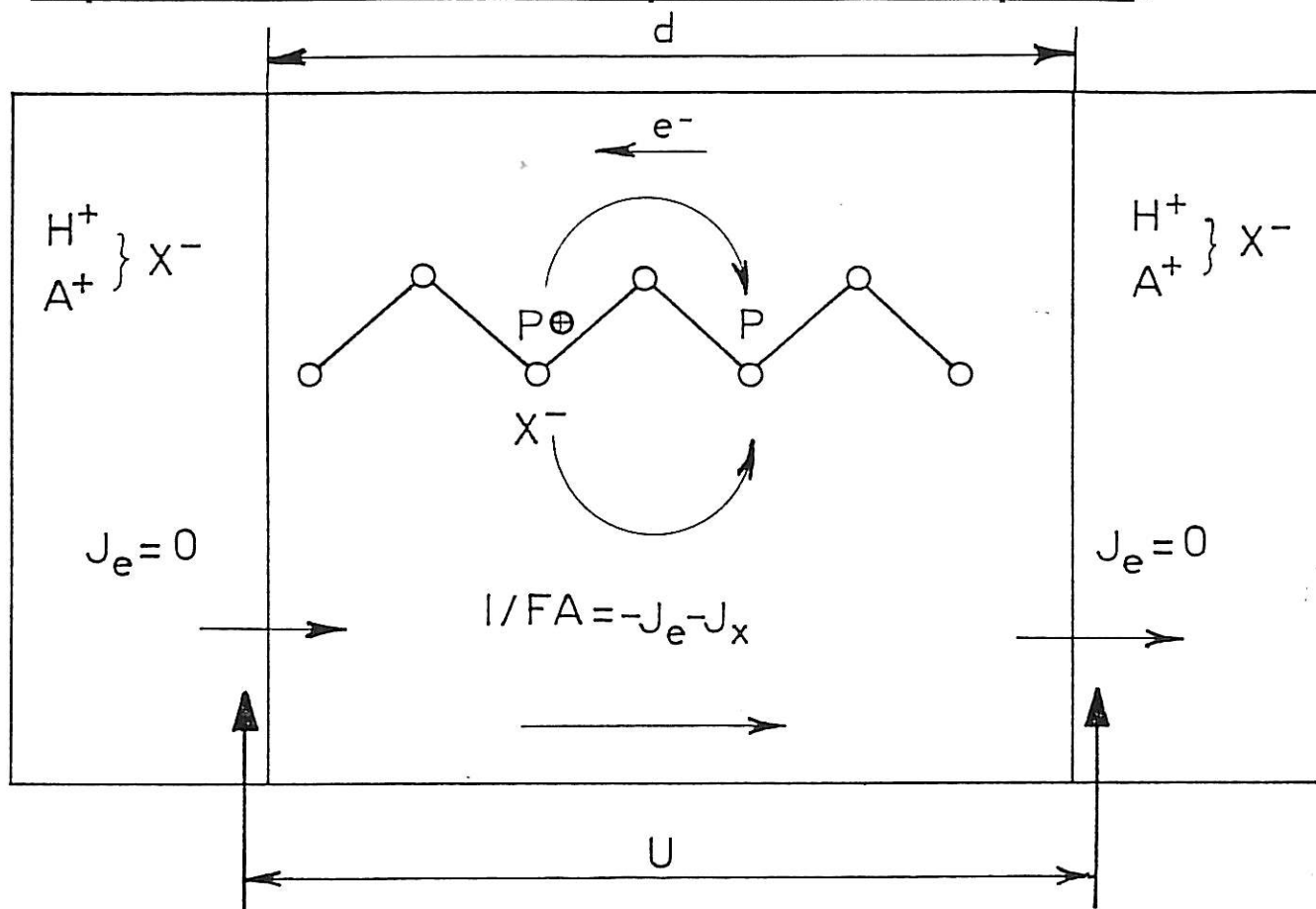
### III.3. CONFIGURATION SYMÉTRIQUE : ÉLECTROLYTE/POLYMÈRE/ÉLECTROLYTE

Cette configuration est constituée de deux interfaces identiques solution/polymère. Les deux interfaces du polymère sont en contact avec un conducteur ionique.



Le modèle de membrane à une dimension suit celui développé précédemment pour une électrode modifiée [11].

Il implique que la membrane d'épaisseur  $d$  sépare l'électrolyte en deux compartiments dans chacun desquels une électrode de référence identique est placée à la même distance de la membrane. Le courant électrique dans le film est transporté par des charges électroniques et ioniques.



P = forme réduite du polymère ; P<sup>+</sup> = forme oxydée du polymère ; X<sup>-</sup> = contre-ion

Comme nous l'avons annoncé dans le paragraphe III.2, le transport de charge est décrit par la diffusion-migration. Les flux électronique  $J_e$  et ionique  $J_i$  sont déterminés par les équations de Nernst-Planck-Einstein.

Les équations de transport dans le film données plus haut sont identiques.

Le courant traversant chaque interface électrolyte/film est entièrement dû à la composante ionique alors que le flux d'électrons s'annule à ces interfaces :

$$J_i = -I/E \quad \text{et} \quad J_e = 0 \quad \text{à } x=0 \text{ et } x=d \quad (43)$$

Le taux de transfert de charge à ces interfaces est régi par la différence de potentiel locale.

Nous considérons le potentiel en solution comme référence à l'équilibre :

$$\phi(\text{ref}_1) = \phi(\text{ref}_2) = 0$$

Il est intéressant de noter que le taux de transfert de charge hétérogène ionique obéit à un processus de décharge lente [11] d'où l'on obtient l'expression du flux à la distance  $x$  marquant l'interface entre les milieux 1 et 2 (analogue à eq(8) paragraphe III.2) :

$$J_i(x) = K_c' \left\{ \frac{C_1(x)}{C_2(x)} \exp \left[ e \frac{\phi_2(x) - \phi_1(x)}{kT} \right] - 1 \right\} \quad (44)$$

La densité de flux ionique  $K_c'$  dépend en général de la différence de potentiel. Ici, cette équation conduit pour  $x = 0$  et  $x = d$  respectivement à :

$$J_i(0) = K_c' \left\{ \frac{C_{i_s}}{C_i(0)} \exp \left( \frac{e\phi(0)}{kT} \right) - 1 \right\} \quad (45)$$

$$J_i(d) = K_c' \left\{ \frac{C_i(d)}{C_{i_s}} \exp \left( \frac{e\phi(d)}{kT} \right) - 1 \right\}$$

où  $C_{i_s}$  est la concentration d'anions à l'équilibre dans le film.

Comme nous l'avons signalé dans la configuration M/F/S, la condition d'électroneutralité donne :

$$C_e(x,t) = C_i(x,t) = C(x,t) \quad (46)$$

À l'équilibre :  $C_e(x) = C_i(x) = C_p$       et       $\phi(x) = \phi(p)$

d'où, d'après l'équation (45) :

$$\frac{C_{i_s}}{C_p} \exp \left( \frac{e\phi_p}{kT} \right) = 1 \quad (47)$$

Comme au paragraphe III.2, on impose une amplitude  $U$  suffisamment petite pour que l'approximation linéaire soit remplie, et les concentrations, les flux, le potentiel sont alors des quantités variant de façon sinusoïdale avec le temps (paragraphe III.2, équation (12)).

On suppose que la perturbation en potentiel est portée par  $\phi(\text{ref}_1)$  alors que  $\phi(\text{ref}_2)$  est maintenu égal à zéro :

$$\phi(\text{ref}_1) = R_e \{ U \exp j\omega t \} \quad (48)$$

Le système d'équations (43,45), tenant compte des conditions limites, (43)(45) devient :

$$j\omega C(x) = -\frac{dJ_e}{dx} = \frac{dJ_i}{dx} \quad (49)$$

$$J_e(x) = -D_e \frac{dc}{dx} - D_e \frac{e}{kT} \cdot C_p \frac{d\phi}{dx} \quad (50)$$

$$J_i(x) = -D_i \frac{dc}{dx} + D_i \frac{e}{kT} \cdot C_p \frac{d\phi}{dx} \quad (51)$$

En remplaçant à  $x = 0$  et  $x = d$ , les équations deviennent :

$$J_i(0) = (\phi(0) - U) \frac{K_c' e}{kT} - K_c' \frac{C(0)}{C_p} = -\frac{I}{e} \quad (52)$$

$$J_i(d) = -\frac{K_c' e}{kT} \phi(d) + K_c' \frac{C(d)}{C_p} = -\frac{I}{e} \quad (53)$$

$$J_e(0) = J_e(d) = 0 \quad (54)$$

D'une façon analogue à la configuration Électrode Modifiée, l'impédance globale est la somme des trois impédances :

La première  $Z_{i1} = \frac{U - \phi(0)}{I}$  est l'impédance de la première interface solution/polymère.

La deuxième  $Z_p = \frac{\phi(0) - \phi(d)}{I}$  est l'impédance du polymère.

La troisième  $Z_{i2} = \frac{\phi(d)}{I}$  est l'impédance de la deuxième interface polymère/électrolyte à ( $x = d$ ).

À partir des équations précédentes, on peut déduire :

$$Z_{i1} = \frac{U - \phi(0)}{I} = \left( \frac{1}{e} - \frac{K_c'}{I} \frac{C(0)}{C_p} \right) \frac{k'T}{K_c' e} \quad (55)$$

$$Z_{i1} = \frac{kT}{e^2 C_p} - \frac{kT}{e C_p} \frac{C(0)}{I} = R_i - \frac{kT}{CI} \frac{C(0)}{C_p} \quad (56)$$

$$Z_{i2} = R_i + \frac{kT}{eI} \frac{C(d)}{C_p} \quad (57)$$

avec 
$$R_i = \frac{kT}{e^2 K_c}$$

Les expressions des flux et du champ électrique en fonction du gradient de concentration restent les mêmes que dans le cas de l'électrode modifiée (cf eq(23-27), paragraphe III.2).

L'expression de l'équation (49) devient :

$$j\omega C(x) = 2 (D_e^{-1} + D_i^{-1})^{-1} \frac{d^2 C(x)}{dx^2} \quad \text{en remplaçant} \quad \frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (58)$$

On introduit une fréquence adimensionnelle  $v^2 = d^2 j\omega (D_e^{-1} + D_i^{-1})/8$  :

$$\frac{d^2 C}{dx^2}(x) = \frac{4v^2 C(x)}{d^2} \quad (59)$$

Cette expression est une équation différentielle du deuxième ordre en tenant compte des conditions limites suivantes :

$$I = 2e D_i \frac{dC(0)}{dx} = 2e D_i \frac{dC(d)}{dx} \quad (60)$$

La résolution de l'équation (58) conduit à :

$$C(x) = \frac{I d}{4e D_i} \frac{\sinh v \left( \frac{2x}{d} - 1 \right)}{v \cosh v} \quad (61)$$

d'où :

$$C(d) = -C(0) = \frac{I d}{4e D_i} \frac{\tanh v}{v} \quad (62)$$

En remplaçant dans les expressions  $Z_{i1}$ ,  $Z_{i2}$ ,  $Z_p$ , on obtient :

$$Z_{i1} = Z_{i2} = Z_i = R_i + R_p \frac{(D_e + D_i)}{4D_i} \frac{\tanh v}{v} \quad (63)$$

$$Z_p = R_i + R_p \frac{(D_e - D_i)}{2D_i} \frac{\tanh v}{v} \quad (64)$$

On rappelle que :

$$R_p = \frac{kTd}{e^2 C_p (D_e + D_i)}$$

$Z_i$ , l'impédance interfaciale, contient une résistance de transfert de charge mais aussi une contribution au transport. Le transport de charges par diffusion/migration se distribue donc en partie aux interfaces et en partie dans le volume de la membrane. Ce n'est que dans le cas particulier  $D_e = D_i$  que la contribution au transport dans l'impédance n'est localisée qu'aux interfaces.

Comme le montre l'impédance de la membrane, les capacités aux interfaces sont en parallèle avec  $Z_i$ , la symétrie du système impose  $C_{i1} = C_{i2} = C_i$  :

$$Z_M(\omega) = \frac{2Z_i}{1 + j\omega C_i Z_i} + Z_p \quad (65)$$

Quand la fréquence tend vers zéro,  $Z_M(0)$  devient :

$$Z_M(0) = 2R_i + R_p \frac{D_e + D_i}{D_i} \quad (66)$$

On remplace  $R_p$  par son expression :

$$Z_M(0) = 2R_i + \frac{kTd}{e^2 C_p D_i} \quad (67)$$

Cette expression  $Z_M(0)$  montre bien que l'impédance dépend seulement du coefficient de diffusion des contre-ions comme on pouvait le prévoir dans un système bloquant aux électrons.

En négligeant l'effet de  $C_i$ , on trouve :

$$Z_M = 2R_i + R_p + R_p \frac{D_e}{D_i} \frac{\tanh v}{v} \quad (68)$$



### III.4. EXEMPLE DE DIAGRAMMES D'IMPÉDANCES CALCULÉS

Deslouis *et al* [26] ont simulé des diagrammes d'impédance avec différents jeux de paramètres pour analyser le poids respectif de chaque transporteur de charge et le rôle de chaque interface dans l'expression de  $Z_M$ .

La résistance de l'électrolyte est supposée fixe dans chaque compartiment.

La limite haute fréquence de la partie réelle est égale à  $2R_s + R_p$  en négligeant la capacité du film en volume. La Figure 2 montre l'existence de deux boucles séparées. La première boucle, qui est la boucle HF, est liée aux phénomènes interfaciaux, la deuxième, qui est la boucle BF, est liée au transport de charge dans le film.

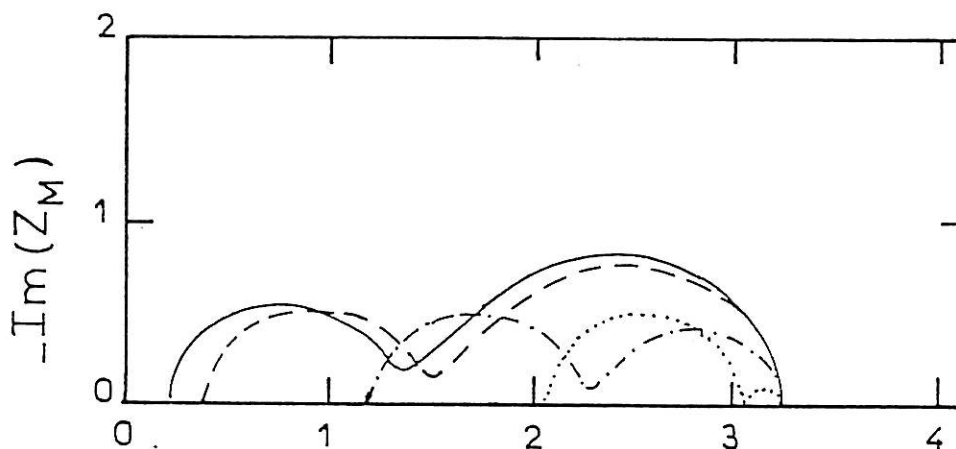


Figure 2 : Diagrammes de Nyquist de l'impédance ac d'une membrane autosupportée, calculée d'après l'équation (65).

$$R_s = 0,1\Omega ; R_i = 0,5\Omega ; C_i = 0,0005 F$$

$$R_p = \frac{2 \cdot 10^{-6}}{D_e + D_i} ; d^2 = 8 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 ; D_i = 10^{-6} ;$$

$$D_e = 10^{-4} (-), 10^{-5} (- -), 10^{-6} (- \cdot -), 10^{-7} (\dots)$$

Cette figure est obtenue à partir de différentes valeurs de  $D_e$  et pour  $D_i$  constant.

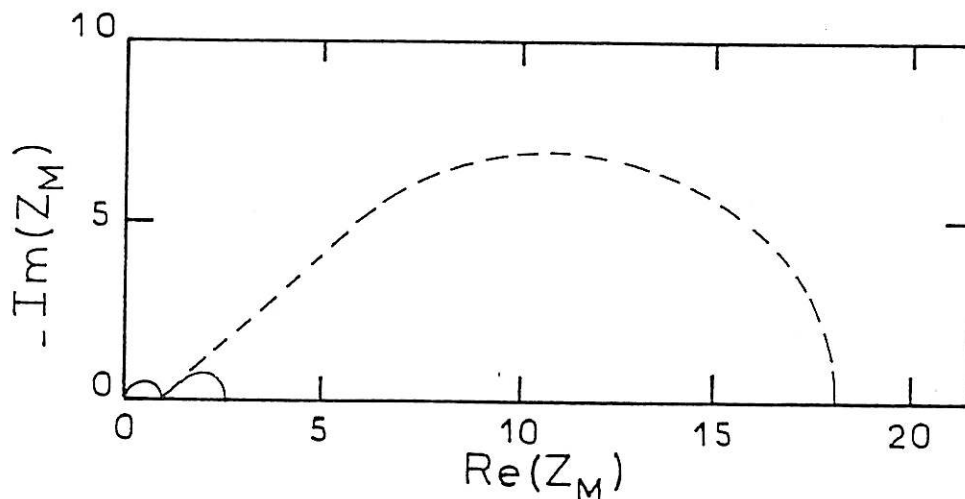
Lorsque  $D_e \gg D_i$ ,  $R_p$  est très petit, le rapport  $R_p \frac{D_e}{D_i}$  et  $\nu$  sont indépendants de  $D_e$ , ce qui explique que la boucle de transport de charge est seulement due au transport ionique, et donc sa fréquence caractéristique et sa dimension sont constantes.

Par contre, quand  $D_e \ll D_i$ , il y a un déplacement significatif de la boucle de transport de charge vers les basses fréquences et sa taille diminue. La fréquence caractéristique et le diamètre de la boucle HF sont indépendants de  $D_e$ . La limite BF des diagrammes augmente quand  $D_e$  décroît du fait de l'augmentation de  $R_p$ . La limite BF est la même pour tous les diagrammes car elle dépend seulement du transport ionique.

La Figure 3 représente deux diagrammes calculés pour deux valeurs différentes de  $D_i$  et même valeur de  $D_e$ .

Lorsque  $D_i$  diminue, la taille de la boucle BF due au transport de charge augmente comme  $D_i^{-1}$  tandis que la fréquence caractéristique décroît comme  $D_i$ .

Ce comportement s'observe lorsque les deux boucles sont bien séparées comme dans le cas présent où  $D_e$  est très grand avec  $D_e \gg D_i$ . La fréquence caractéristique et le diamètre de la boucle HF sont indépendants de  $D_i$ .



**Figure 3 : Diagrammes de Nyquist de l'impédance ac d'une membrane autosupportée, calculée d'après l'équation (65).  
Mêmes valeurs pour  $R_s$ ,  $R_i$ ,  $C_i$ ,  $R_p$ ,  $d$  que sur la Figure 2.**

$$D_e = 10^{-4} ; D_i = 10^{-6} (-), 10^{-7} (- -)$$

### III.5. COMPARAISON DES GÉOMÉTRIES "MEMBRANE" ET ÉLECTRODE MODIFIÉE

Comme nous l'avons signalé dans la partie III.2, l'impédance de l'électrode modifiée est donnée par :

$$Z_{ME} = \frac{Z_e}{1 + j\omega C_e Z_e} + \frac{Z_i}{1 + j\omega C_i Z_i} + Z_p \quad (69)$$

L'indice e se rapporte à l'interface métal/film.

On remplace  $Z_e$ ,  $Z_i$  et  $Z_p$  par leurs expressions trouvées par Vorotyntsev [11] (eq(36)) :

$$Z_{ME} = R_e + R_i + R_p + R_p \frac{1}{4D_e D_i} \left[ (D_e + D_i)^2 \frac{\coth v}{v} + (D_e + D_i)^2 \frac{\tanh v}{v} \right]$$

Les effets de  $C_i$  et  $C_e$  sont négligés.

Lorsque la fréquence tend vers zéro, la partie réelle de l'impédance de transport de charge s'écrit :

$$Z_{ME}(0) - R_e - R_i - R_p = \frac{R_p}{3} \left( \frac{D_e}{D_i} + \frac{D_i}{D_e} - 1 \right) \quad (70)$$

Comme à fréquence nulle, la partie réelle de la boucle de transport de charge pour la membrane vaut  $\frac{R_p D_e}{D_i}$ , le rapport des parties réelles des impédances de transport de charge pour les deux géométries est égal à :

$$\frac{Z_M(0) - 2R_i - R_p}{Z_{ME}(0) - R_e - R_i - R_p} = \frac{3 \left( \frac{D_e}{D_i} \right)^2}{\left( \frac{D_e}{D_i} \right)^2 - \frac{D_e}{D_i} + 1} \quad (71)$$

Cette fonction est tracée en Figure 4 en faisant varier  $D_e/D_i$ . Il est intéressant de noter que dans le cas d'un bon conducteur électronique ( $D_e \gg D_i$ ), elle est égale à 3, c'est le cas limite. Il est inférieur à 3 seulement pour  $D_e < D_i$  et tend vers zéro quand  $D_i$  est nettement plus grand que  $D_e$ . À la vue de ces résultats, les diagrammes relatifs à une membrane et à une électrode modifiée du même film ont été représentés sur la Figure 5 pour  $D_e \gg D_i$  [26]. Comme le montre la figure, la boucle du transport de charge correspond au domaine de Warburg lorsque la fréquence tend vers l'infini.

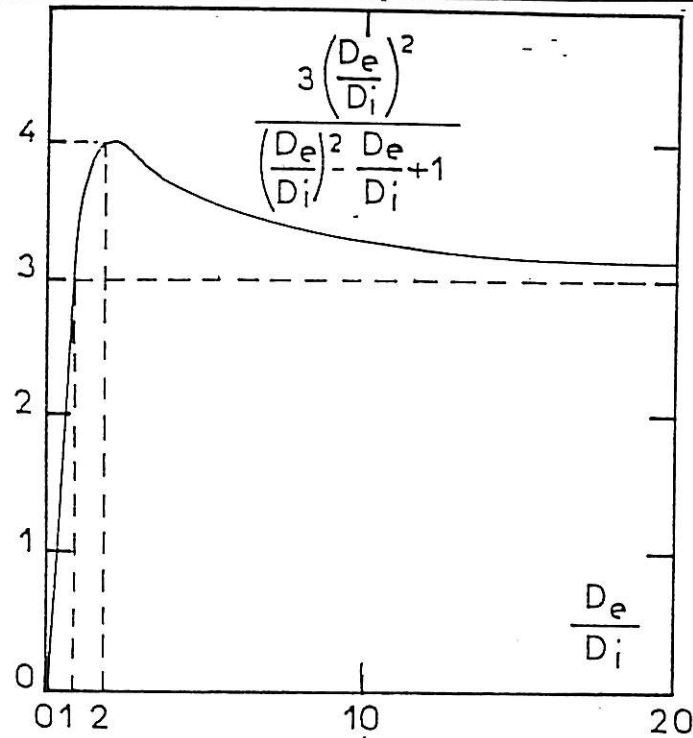


Figure 4 : Dépendance du rapport des parties réelles de l'impédance de transport de charge à fréquence nulle (membrane-électrode modifiée) en fonction du rapport  $D_e/D_i$ .

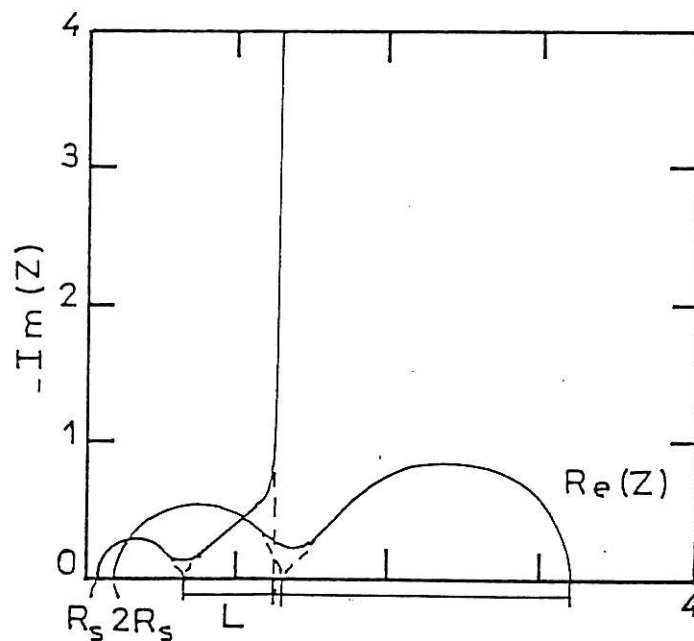


Figure 5 : Comparaison des diagrammes d'impédance ac calculés pour la membrane (eq(67)) et pour l'électrode modifiée (eq(36)). Mêmes valeurs pour  $R_s$ ,  $R_p$ ,  $C_p$ ,  $R_p$ ,  $d$  que sur la Figure 2,  $C_e = C_i$ ;  $D_i = 10^{-6}$ ;  $D_e = 10^{-4}$ . La longueur  $l$  représente la partie réelle de l'impédance de transport de charge pour l'électrode modifiée.

Pour l'électrode modifiée et la membrane, on a respectivement :

$$Z_{ME}(\nu) - R_e - R_i - R_p = \frac{R_p (D_e^2 + D_i^2)}{2D_e D_i \nu} \quad (72)$$

$$Z_M(\nu) - 2R_i - R_p = \frac{R_p D_e}{D_i \nu} \quad (73)$$

Aussi, quand la fréquence tend vers l'infini, leur rapport devient :

$$\frac{Z_M(\nu) - 2R_i - R_p}{Z_{ME}(\nu) - R_e - R_i - R_p} = 2 \frac{D_e^2}{D_e^2 + D_i^2} = \frac{2 \left( \frac{D_e}{D_i} \right)^2}{1 + \left( \frac{D_e}{D_i} \right)^2} \quad (74)$$

Cette fonction est représentée sur la Figure 6.

Dans le cas limite d'un bon conducteur électronique  $D_e \gg D_i$ , ce rapport vaut 2, alors qu'il tend vers zéro quand  $D_i \gg D_e$ .

Pour conclure, l'avantage d'utiliser une membrane est qu'elle possède un seul type d'interface, où la résistance de transfert de charges est attribuée au transfert ionique interfaciale et la limite basse fréquence donne la résistance ionique seulement.

Il est important aussi de signaler qu'une partie de l'impédance de diffusion est localisée aux interfaces avec pour conséquence la capacité interfaciale qui se place en parallèle non seulement sur la résistance de transfert de charge ionique mais aussi sur une partie de l'impédance de diffusion (Figure 6).

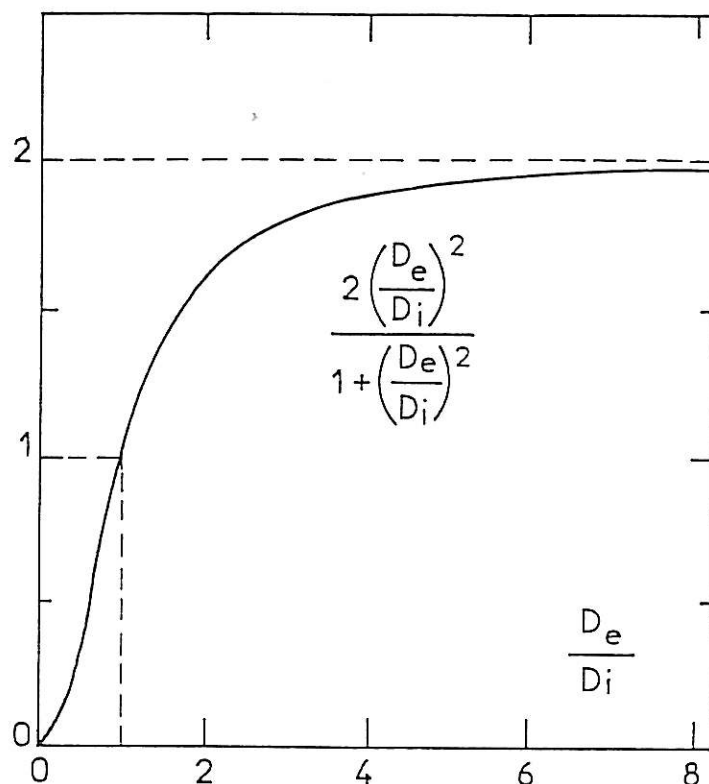
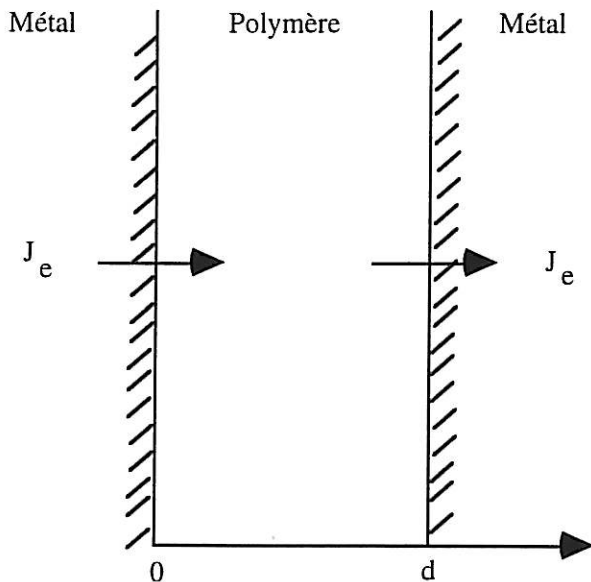


Figure 6 : Dépendance du rapport de l'impédance de transport de charge dans le domaine de Warburg entre l'électrode modifiée et la membrane en fonction du rapport  $D_e/D_i$ .

Afin de compléter cette étude, nous allons calculer l'impédance pour une autre configuration symétrique métal/film/métal.

### III.6. CAS D'UNE CONFIGURATION SYMÉTRIQUE MÉTAL/POLYMÈRE/MÉTAL

Dans cette configuration dite symétrique, nous avons un seul type d'interface métal/polymère.



$$\text{à } x = 0 \text{ et } x = d : J_i = 0 \text{ et } J_e = I/e$$

D'une manière analogue à ce que l'on a vu précédemment, le transport est assuré par diffusion-migration, les transporteurs de charge obéissent à des équations de transport type Nernst-Planck [11] :

$$\text{à } x = 0 : J_e(x) = (U - \phi(0)) \left( \frac{K'_c e}{kT} \right) - \frac{C(0)}{C_p} k'_c = \frac{I}{e} \quad (75)$$

$$\text{à } x = d : J_e(d) = \frac{K'_c e}{kT} \phi(d) - k'_c \frac{C(d)}{C_p} = \frac{I}{e} \quad (76)$$

$$J_i(0) = J_i(d) = 0 \quad (77)$$

La résolution des équations en régime de modulation conduit à l'impédance totale que l'on exprime comme la somme des trois impédances :

$$Z = Z_{e1} + Z_p + Z_{e2}$$

D'après l'équation (75) :

$$Z_{e1} = \frac{U - \phi(0)}{I} = \frac{kT}{k_c e^2} + \frac{kT}{eI} \frac{C(0)}{C_p} \quad (78)$$

avec :

$$R_e = \frac{kT}{k_c e^2}$$

$$Z_{e1} = R_e + \frac{kT}{eI} \frac{C(0)}{C_p} \quad (79)$$

$$Z_{e2} = R_e + \frac{kT}{eI} \frac{C(d)}{C_p} \quad (80)$$

$$Z_p = R_p + \frac{kT}{C_p} \frac{D_e - D_i}{D_e + D_i} \frac{C(d) - C(0)}{I} \quad (81)$$

l'équation de  $Z_p$  est identique à celle trouvée pour les deux configurations précédentes.

L'expression de l'impédance globale conduit à :

$$Z = Z_{e1} + Z_p + Z_{e2} = 2R_e \frac{kT}{eI} \frac{C(d) - C(0)}{I} + \frac{kT}{eI} \frac{D_e - D_i}{D_e + D_i} \frac{C(d) - C(0)}{C_p} \quad (82)$$

$C(x)$  est obtenu en résolvant l'équation différentielle :

$$\frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} = 4\nu^2 \frac{C(x)}{d^2} \quad (83)$$

$$C(x) = A e^{\sqrt{k} x} + B e^{-\sqrt{k} x} \quad \text{avec } k = \frac{4\nu^2}{d^2} \quad (84)$$

$$C(x) = A e^{2\nu/d x} + B e^{-2\nu/d x} \quad (85)$$

Les conditions limites en  $x = 0$  et  $x = d$  sont :

$$I = -2e D_e \frac{dC(0)}{dx} = -2e D_e \frac{dC(d)}{dx} \quad (86)$$



A et B sont obtenus à partir des conditions limites :

$$x = 0 : \quad \frac{dC(0)}{dx} = -\frac{I}{2e D_e} = A \frac{2\nu}{d} - B \frac{2\nu}{d} = \frac{2\nu}{d} (A - B) \quad (87)$$

$$x = d : \quad \frac{dC(d)}{dx} = -\frac{I}{2e D_e} = A \frac{2\nu}{d} e^{2\nu/d} - B \frac{2\nu}{d} e^{-2\nu/d} \quad (88)$$

$$A = \frac{Id}{4eD_e\nu} \left( \frac{1 - e^{-2\nu}}{e^{-2\nu} - e^{2\nu}} \right) \quad B = \frac{Id}{4eD_e\nu} \left( \frac{1 - e^{2\nu}}{e^{-2\nu} - e^{2\nu}} \right)$$

En remplaçant A et B par leurs valeurs, on aboutit à la distribution de concentration dans le film :

$$C(x) = -\frac{Id}{4eD_e\nu} \frac{\sinh \nu \left( \frac{2x}{d} - 1 \right)}{\cosh \nu} \quad (89)$$

avec la quantité adimensionnelle :  $\nu^2 = \frac{d^2 j\omega(D_e^{-1} + D_i^{-1})}{8}$

Les expressions des impédances deviennent :

$$Z_{e1} = R_e + \frac{kT}{eIC_p} \left( \frac{Id}{4eD_e} \frac{\tanh \nu}{\nu} \right) \quad (90)$$

$$Z_{e1} = Z_{e2} = Z = R_e + R_p \frac{D_e + D_i}{4D_e} \frac{\tanh \nu}{\nu} \quad (91)$$

$$Z_{e2} = R_e + R_p \frac{D_e + D_i}{4D_e} \frac{\tanh \nu}{\nu} \quad (92)$$

$$Z_p = R_p - R_p \frac{D_e - D_i}{2D_e} \frac{\tanh \nu}{\nu} \quad (93)$$

L'impédance globale est :  $Z(\omega) = 2 Z_e + Z_p$

$$Z = 2 R_e + R_p + R_p \frac{D_i}{D_e} \frac{\tanh \nu}{\nu} \quad (94)$$

### Chapitre III Modèles de calcul pour l'étude du transport mixte

Quand la fréquence est nulle, l'expression d'impédance  $Z$  dépend seulement de  $R_e$ , résistance de transfert électronique, et de  $R_p$ . Le terme  $R_p \frac{D_i}{D_e}$  apparaît comme un facteur correctif car le plus souvent  $D_e \gg D_i$ . Les circuits équivalents aux trois configurations se présentent de la manière suivante :

On peut remarquer que par rapport à la mesure usuelle de conductivité électronique d'un film de polymère conducteur par la technique "à quatre points", il s'introduit un terme interfacial  $2R_e$  et un terme diffusionnel  $R_p \frac{D_i}{D_e}$ .

## RÉFÉRENCES DU CHAPITRE III

- [1] Handbook of Conducting Polymers,  
T.A. Scothorn Ed., Marcel Dekker Inc., New York, V1, Chap.2 (1986)
- [2] G.P. EVANS, in Adv. Electrochem. Science and Engineering,  
H. Gerischer and C.W. Tobias Eds., VCH, Verlag, Weinheim, V1, P1 (1990)
- [3] R.W. MURRAY,  
Electroanalytical Chemistry, Vol.XIII, p.191, Chemically Modified Electrodes
- [4] J.L. BREDAS, R. SILBEY Eds.,  
Conjugated Polymers, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991)
- [5] a) R.P. BUCK, J. Electroanal. Chem., 210 (1986) 1  
b) R.P. BUCK, J. Electroanal. Chem., 219 (1987) 23
- [6] C.P. ANDRIEUX, J.M. SAVEANT, J. Electroanal. Chem., 134 (1982) 163
- [7] C.P. ANDRIEUX, J.M. SAVEANT, J. Electroanal. Chem., 171 (1984) 65
- [8] C.P. ANDRIEUX, J.M. DUMAS-BOUCHIAT, J.M. SAVEANT,  
J. Electroanal. Chem., 131 (1982) 1
- [9] W.J. ALBERY, C.M. ELLIOT, A.R. MOUNT, J. Electroanal. Chem., 288 (1990) 15
- [10] W.J. ALBERY, A.R. MOUNT, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90 (1993) 327
- [11] M.A. VOROTYNTSEV, L.I. DAIKHIN, M.D. LEVI,  
J. Electroanal. Chem., 364 (1994) 37
- [12] R.P. BUCK, Electrochim. Acta, 35 (1990) 1609
- [13] M.D. LEVI, M.A. VOROTYNTSEV, A.M. SKUNDIN, V.E. KAZARINOV,  
J. Electroanal. Chem., 319 (1991) 243
- [14] P. BURGMAYER, R.W. MURRAY, Handbook of Conducting Polymers,  
T.A. Scothorn Ed., Marcel Dekker Inc., New York, V1, P.507 (1986)
- [15] M.A. VOROTYNTSEV, L.I. DAIKHIN, M.D. LEVI,  
J. Electroanal. Chem., 332 (1992) 213
- [16] R.P. BUCK, J. Membrane Sci., 17 (1984) 1
- [17] J.R. MACDONALD, J. Chem. Phys., 58 (1973) 4982
- [18] R.P. BUCK, Anal. Chem., 40 (1968) 1432
- [19] J.S. NEWMAN, Electrochemical Systems, Second Edition, Prentice Hall (1991)

- [20] J.R. MACDONALD, *J. Electroanal. Chem.*, 53 (1974) 1
- [21] S. MAFE, J.A. MANZANARES, J. PELLICER, *J. Electroanal. Chem.*, 241 (1988) 57
- [22] V.E. KAZARINOV, M.D. LEVI, A.M. SKUNDIN, M.A. VOROTYNTSEV, *J. Electroanal. Chem.*, 271 (1989) 193
- [23] M.D. LEVI, M.A. VOROTYNTSEV, V.E. KAZARINOV, *Synth. Met.*, 43 (1991) 2923
- [24] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET, *Forum d'Impédances*, Montrouge (1993)
- [25] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 2936
- [26] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET, M.A. VOROTYNTSEV, *J. Electrochem. Soc.*, 6, 142 (1995) 1902

# CHAPITRE IV

## **ÉTUDE DU TRANSPORT MIXTE DANS LE CAS D'UNE MEMBRANE DE POLYANILINE**



## IV.1. INTRODUCTION

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier le transport mixte à travers une membrane de polymère conducteur. Le modèle décrit dans le chapitre II montre qu'à partir de l'étude expérimentale de l'impédance ac, il est possible de mesurer séparément  $D_e$  et  $D_i$ .

Nous avons appliqué cette procédure à des films de PANI et de PPy dans la configuration symétrique solution/film/solution. Nous avons examiné le rôle de différents contre-ions. Les mesures ont été réalisées dans différents milieux acides et neutres tout en maintenant constante la concentration en anion.

Compte tenu de l'analyse développée au chapitre II, il ressort que l'étude de transport mixte dans un matériau de type polymère conducteur s'effectue dans les meilleures conditions avec la configuration symétrique solution/film/solution. Lorsque l'on veut obtenir des informations quantitatives sur le transport ionique, l'autre configuration symétrique métal/film/métal qui permet de mieux caractériser le transport électronique n'a pas été abordée dans ce travail.

Par ailleurs, nous avons également mis en évidence le rôle des paramètres interfaciaux en comparant sur le même film physique les résultats des mesures effectuées soit en configuration électrode modifiée (EM), soit en configuration membrane.

L'étude en configuration membrane a concerné la PANI et le PPy. Dans le cas de la PANI, nous avons comparé les propriétés de différents contre-ions simples (l'acide chlorhydrique HCl, l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ , l'acide nitrique  $HNO_3$ , l'acide perchlorique  $HClO_4$  et l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ ).

Ce travail a été l'occasion d'utiliser une technique dite "structure d'erreur" [1] qui permet d'extraire des mesures d'impédances, des valeurs de paramètres physiques du modèle dans les conditions optimales.

Cette partie de travail a été réalisée en collaboration avec le Professeur M. ORAZEM lors de son séjour sabbatique au laboratoire. La procédure est décrite en détail dans le paragraphe suivant.

## IV.2. PRINCIPES DE CALCUL DE STRUCTURE D'ERREUR

L'interprétation des spectres d'impédance est habituellement réalisée en ajustant des modèles mathématiques ou physiques aux données expérimentales en tenant compte de l'erreur stochastique. La sélection d'une stratégie d'ajustement est particulièrement importante du fait que la valeur de l'impédance peut varier de plusieurs ordres de grandeur sur tout le domaine de fréquences. La discussion des structures d'erreur en spectroscopie d'impédance avait été limitée à la prise en compte de mesures du bruit de la chaîne de mesure et à des hypothèses habituelles comme des erreurs constantes ou proportionnelles. L'utilisation d'une pondération par le module de l'impédance implique que les composantes réelles et imaginaires du bruit stochastique ont le même niveau. Ce point de vue a été défendu par Zoltowski sur la base de mesures d'impédance sur une série de circuits électriques [2].

La contribution stochastique à la structure d'erreur des mesures d'impédance ne peut généralement pas être obtenue à partir de l'écart type de mesures répétées dans les mêmes conditions, car même un faible comportement non stationnaire introduit une erreur systématique dans le temps qui peut être non négligeable [3].

Cet obstacle peut être contourné grâce à la méthode dite du modèle de mesure, qui a largement été utilisée pour identifier la structure d'erreur (pour sa partie stochastique) de l'impédance et pour filtrer les erreurs systématiques à partir de l'estimation de l'écart type des mesures EIS [4-6].

Dans notre cas, l'écart type de la partie réelle de la réponse d'impédance a été trouvé égal à celui de la partie imaginaire.

Macdonald a suggéré que quand les composantes de l'impédance sont très différentes en ordre de grandeur, la variance de l'impédance pourrait avoir la forme [7] :

$$v_r = \sigma_r^2 = \alpha_r^2 + \beta_r^2 |Z_r|^{2\xi_0}$$

$$v_j = \sigma_j^2 = \alpha_r^2 + \beta_r^2 |Z_j|^{2\xi_0}$$
(1)



où  $\alpha_r$ ,  $\beta_r$  et  $\xi_0$  sont des paramètres ajustables,  $\sigma$  l'écart type. Ceci vaut pour les systèmes qui possèdent une résistance d'électrolyte faible comparée à la valeur asymptotique de la partie réelle basse fréquence.

Un exemple extrême d'un cas où les composantes sont très différentes en ordre de grandeur serait donné par des systèmes qui ont une résistance en solution plus importante que l'impédance de polarisation. Les écarts types des composantes réelles et imaginaires donnés par (1) ne sont égales que si  $\beta_r = 0$ .

Au contraire, l'utilisation d'une pondération par le module suggère :

$$\sigma_j = \sigma_r = \sigma = \alpha|Z| \quad (2)$$

où  $\alpha$  est une constante, souvent choisie sur la base d'une estimation des caractéristiques de bruit instrumental, avec une valeur de  $\alpha$  généralement prise égale à 0,03.

Orazem *et al* [1] et Agarwal *et al* [4,5] ont identifié l'écart type du bruit stochastique pour différents systèmes ayant une très faible résistance d'électrolyte. Ils ont proposé que les erreurs stochastiques en mesure d'impédance peuvent être représentées par :

$$\sigma_j = \sigma_r = \sigma = \alpha|Z_j| + \beta|Z_r| + \gamma \frac{|Z^2|}{R_m} \quad (3)$$

où  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont constantes et  $R_m$  est la résistance de mesure de courant.

Ce modèle a été modifié dans le cas des travaux sur l'impédance électrohydrodynamique (EHD) en tenant compte d'une constante additive :

$$\text{d'où : } \sigma_j = \sigma_r = \sigma = \alpha|Z_j| + \beta|Z_r| + \gamma \frac{|Z^2|}{R_m} + \delta \quad (4)$$

Les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  dépendent en principe du système physico-chimique et des instruments utilisés pour les mesures d'impédances ; sur la plupart des systèmes étudiés jusqu'à présent par ces auteurs, les paramètres du modèle de la structure d'erreur ne dépendent que de l'instrumentation. La seule exception concerne les électrodes de  $\text{LaNi}_5$  à des potentiels où le dégagement gazeux est favorisé [8].

## Analyse de l'erreur avec le modèle de mesure

Comme il l'a été dit ci-dessus, l'écart type de mesures répétées contient les conditions des erreurs stochastique et systématique. Le modèle de mesure d'Agarwal *et al* [3] permet de les séparer.

La procédure est résumée ci-après :

1. Pour chaque condition expérimentale, les mesures d'impédance ont été répétées sur des plages de fréquences identiques. L'équilibre de la membrane est supposé atteint quand six mesures s'accordent à 1% près.
2. Un modèle de mesure proposé par Orazem *et al* [9] (Figure 1 de la référence 9) a été ajusté sur l'un des spectres individuels. Le nombre de paramètres utilisés dans l'ajustement a été augmenté par étape jusqu'à ce que l'intervalle de confiance atteigne 95,4% ( $2\sigma$ ) pour un des paramètres incluant zéro.
3. Le modèle de mesure constitué d'un ensemble de circuits RC parallèle placés en série a été ajusté pour chacun des six spectres en utilisant le même nombre de circuits RC élémentaires. Si l'un des spectres peut être identifié avec un nombre inférieur de circuits RC, on traite l'ensemble des diagrammes avec ce nombre minimal. D'autre part, on ne conserve aucune des estimations contenant des paramètres avec intervalle de confiance incluant zéro.
4. L'écart type des erreurs résiduelles pour les ajustements a été calculé à chaque fréquence. Cette approche fournit un écart type sans biais systématique pour la composante stochastique de la réponse d'impédance.
5. Des calculs similaires ont été effectués pour toutes les conditions expérimentales utilisées dans ce travail. Un fichier contenant la structure d'erreur est obtenu pour chaque électrolyte et chaque pH. L'équation (4) n'a pu fournir un bon ajustement, c'est pourquoi nous avons utilisé la formule (5) qui aboutit à des résultats satisfaisants :

$$\sigma = \alpha|Z_j| + \beta|Z_r - Z_\infty| + \gamma \frac{|Z^2|}{R_m} + \delta \quad (5)$$

La procédure d'ajustement est décrite en détail dans la référence [9]. L'estimation de la résistance de la solution  $Z_{\infty}$  utilisée dans l'équation (5) est obtenue par ajustement du modèle de mesure. Il faut remarquer que le modèle de mesure n'est qu'un intermédiaire mathématique commode pour traiter le problème de la structure d'erreur et qu'il ne peut se substituer au modèle cinétique qui contient les paramètres physicochimiques du système.

Les parties réelle et imaginaire de la réponse d'impédance et l'écart type résultant pour une membrane PANI dans HCl à pH=0 sont présentés sur la Figure 1a.

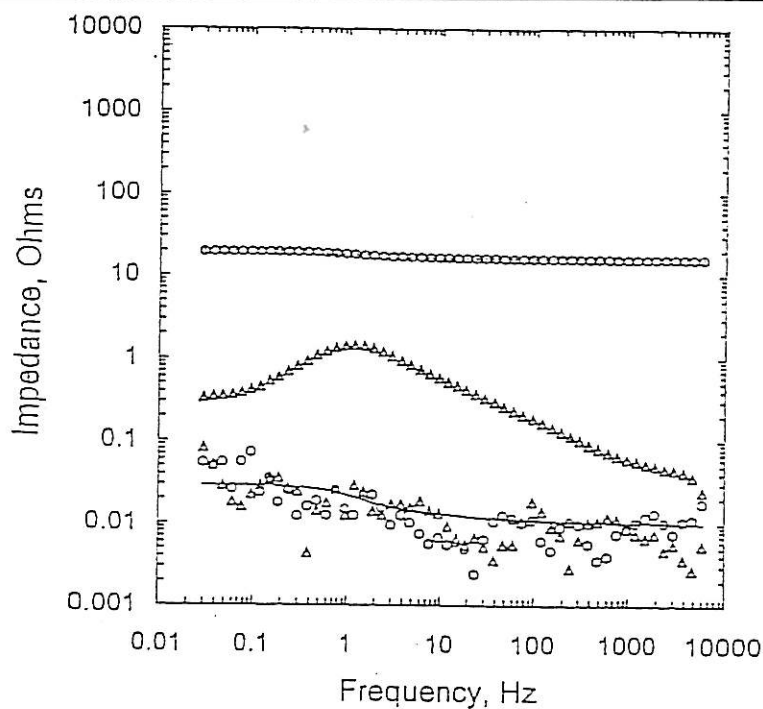
On remarque que même si la partie réelle de l'impédance est plus grande que la partie imaginaire, les écarts types sont sensiblement identiques.

L'égalité des parties réelles et imaginaires a été observée pour toutes les conditions expérimentales. Nous présentons sur les Figures 1b et 1c les résultats obtenus dans HCl à pH=2 et pH=4.

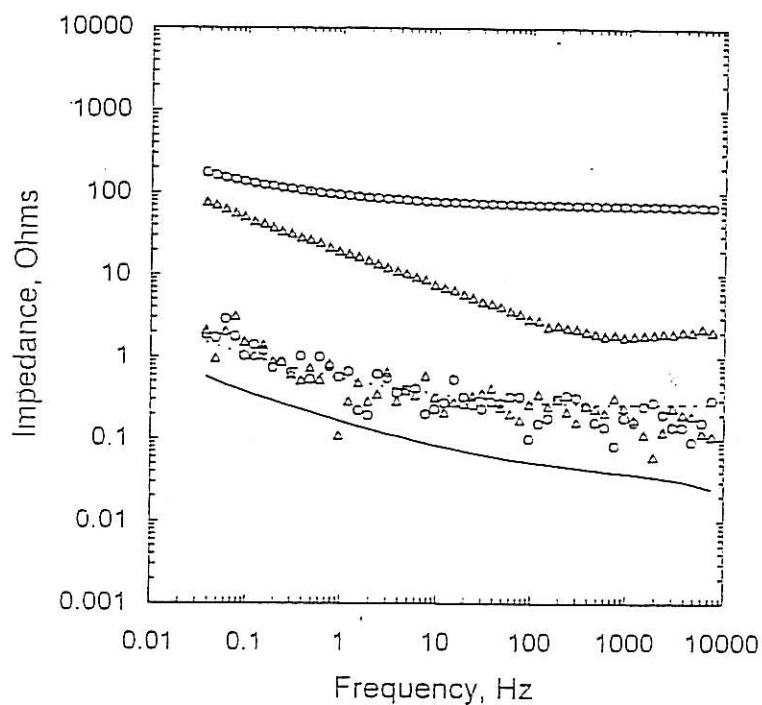
Nous avons appliqué le même modèle (eq(5)) pour calculer la structure d'erreur dans différents milieux acides à différents pH. Nous présentons les résultats sous forme de tableau (Tableau 1) [11].

	Experimental Systems		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta, \Omega$
A	HCl : HClO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1, 0,063, 0,01 10 <sup>-3</sup> , 10 <sup>-4</sup> , 10 <sup>-7</sup> M 1, 0,1, 0,01 M 1, 0,1, 0,01 M 1, 0,1 M 1, 0,01 M	0	5,149 10 <sup>-3</sup> ± 0,009 10 <sup>-3</sup>	2,5 10 <sup>-5</sup> ± 0,2 10 <sup>-5</sup>	9,5 10 <sup>-3</sup> ± 0,3 10 <sup>-3</sup>
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,01 M 0,1 M	1,7 10 <sup>-2</sup> ± 0,1 10 <sup>-2</sup>	0	9 10 <sup>-5</sup> ± 2 10 <sup>-5</sup>	2,3 10 <sup>-1</sup> ± 0,1 10 <sup>-1</sup>
C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-3</sup> , 10 <sup>-4</sup> , 10 <sup>-6</sup> M	2,7 10 <sup>-3</sup> ± 0,3 10 <sup>-3</sup>	5,4 10 <sup>-4</sup> ± 0,4 10 <sup>-4</sup>	0	1,7 10 <sup>-1</sup> ± 0,1 10 <sup>-1</sup>

**Tableau 1 : Valeurs des structures d'erreur définies.**



(a)



(b)

**Figure 1 :**

- Partie réelle (•) et imaginaire ( $\Delta$ ) de l'impédance en fonction de la fréquence.
  - Partie réelle (o) et imaginaire ( $\Delta$ ) de la contribution stochastique de la structure d'erreur en fonction de la fréquence.
- La courbe (-) représente le modèle pour la structure d'erreur :  
a) HCl 1M (pH=0) ; b) 0,01M (pH=2)

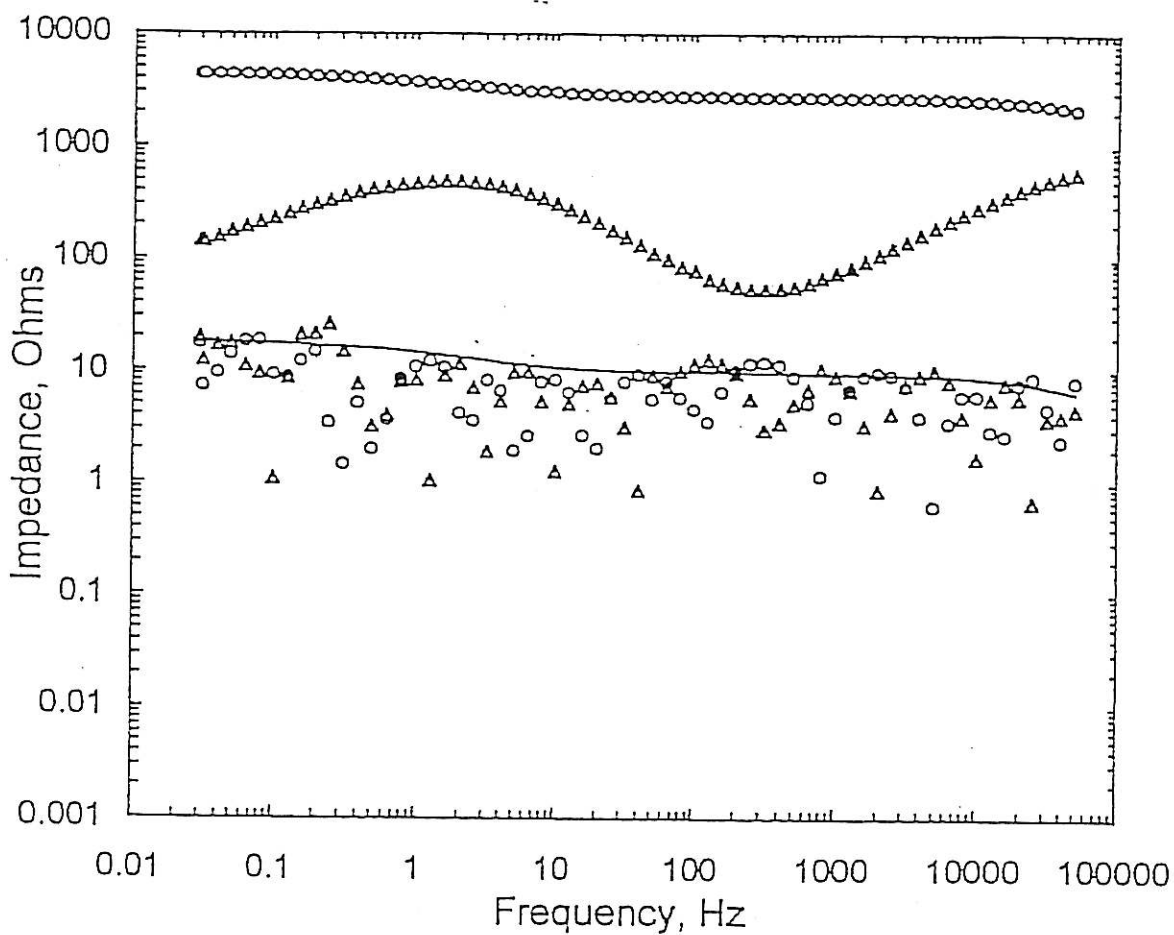


Figure 1c :  $10^{-4}M$  (pH=4).

On constate que non seulement les écarts types pour les parties réelle et imaginaire sont égaux, cette égalité peut être un résultat fondamental associé aux erreurs calculés par Kramers-Krönig [11].

Le niveau de bruit associé à la PANI est plus important en milieu faiblement acide ; le processus stochastique dans la membrane crée un niveau de bruit plus grand que celui causé par l'instrumentation et pourrait être lié à l'influence de la réaction de protonation.

Les écarts types pour les parties réelles et imaginaires de l'impédance sont égaux même à des fréquences suffisamment hautes ou basses, et ce critère peut être retenu pour des stratégies d'ajustement pondérées.

### **IV.3. ÉTUDE D'UNE MEMBRANE PANI**

#### **IV.3.1. Introduction**

La PANI présente en effet deux comportements originaux, d'une part le pH de la solution dans laquelle la PANI est équilibrée après synthèse et d'autre part l'échange protonique entre le polymère et la phase liquide. Cet échange qui induit des propriétés acido-basique chez la PANI a été étudié d'un point de vue dynamique par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) [12], par impédance ac [13], par RPE [14] et MCBQ [15]. Le dopage de la PANI peut être contrôlé à la fois par le pH du milieu et par le potentiel de polarisation [16]. Afin de comprendre les phénomènes interfaciaux et pour éviter qu'il y ait une concentration ionique au niveau des interfaces, nous avons effectué des mesures d'impédances en utilisant une cellule à jet.

#### **IV.3.2. Influence de l'agitation**

Le calcul de l'impédance d'une membrane présenté au chapitre II reposait sur l'hypothèse d'un transport ionique par migration électrique dans la solution, c'est-à-dire sans gradient de concentration des anions et des cations au voisinage de la membrane.

S'il n'en était pas ainsi, l'impédance totale mesurée serait affectée par les conditions hydrodynamiques en solution. Pour le vérifier, nous avons conçu une cellule à double jet immergé (Figure 2) dans laquelle la membrane de PANI est soumise sur ses deux faces à un jet d'électrolyte. Le test a été mené en solution  $H_2SO_4$  0,1M. Le régime hydrodynamique est identique dans les deux compartiments.

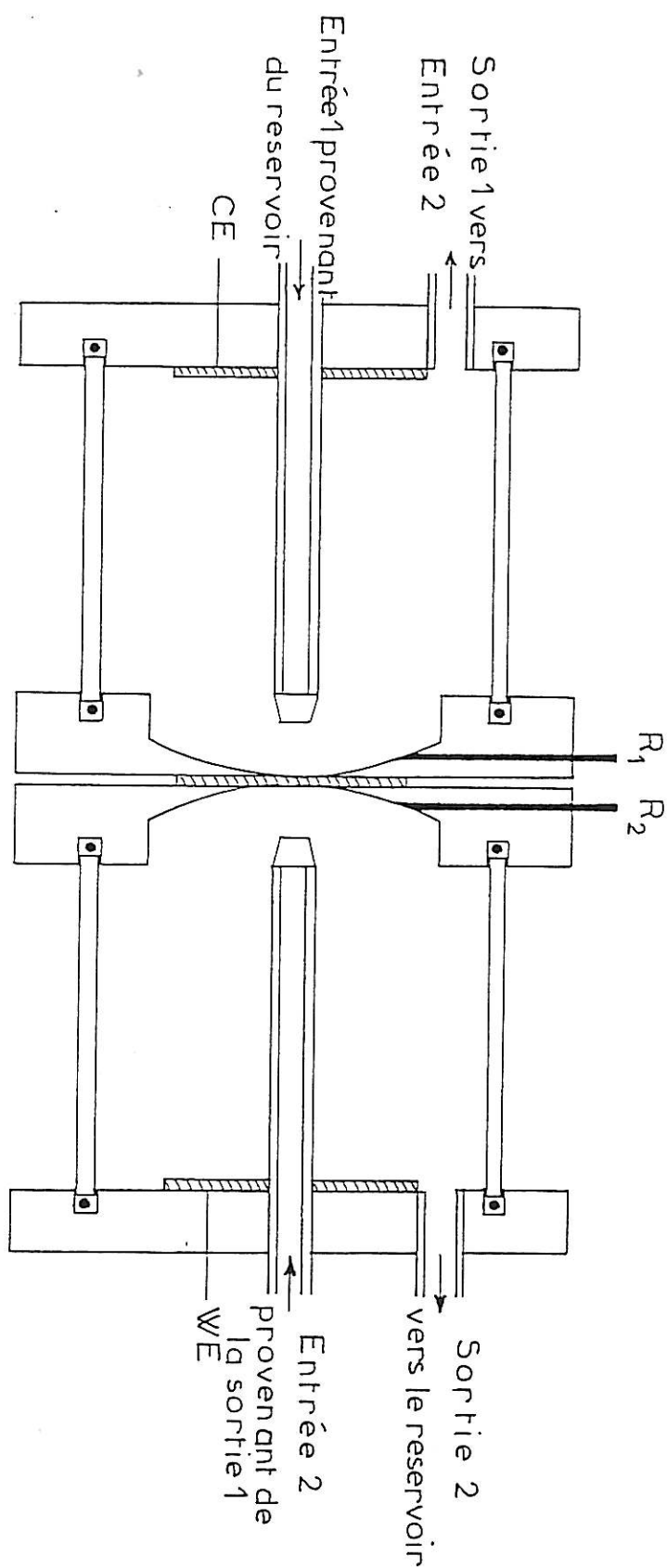
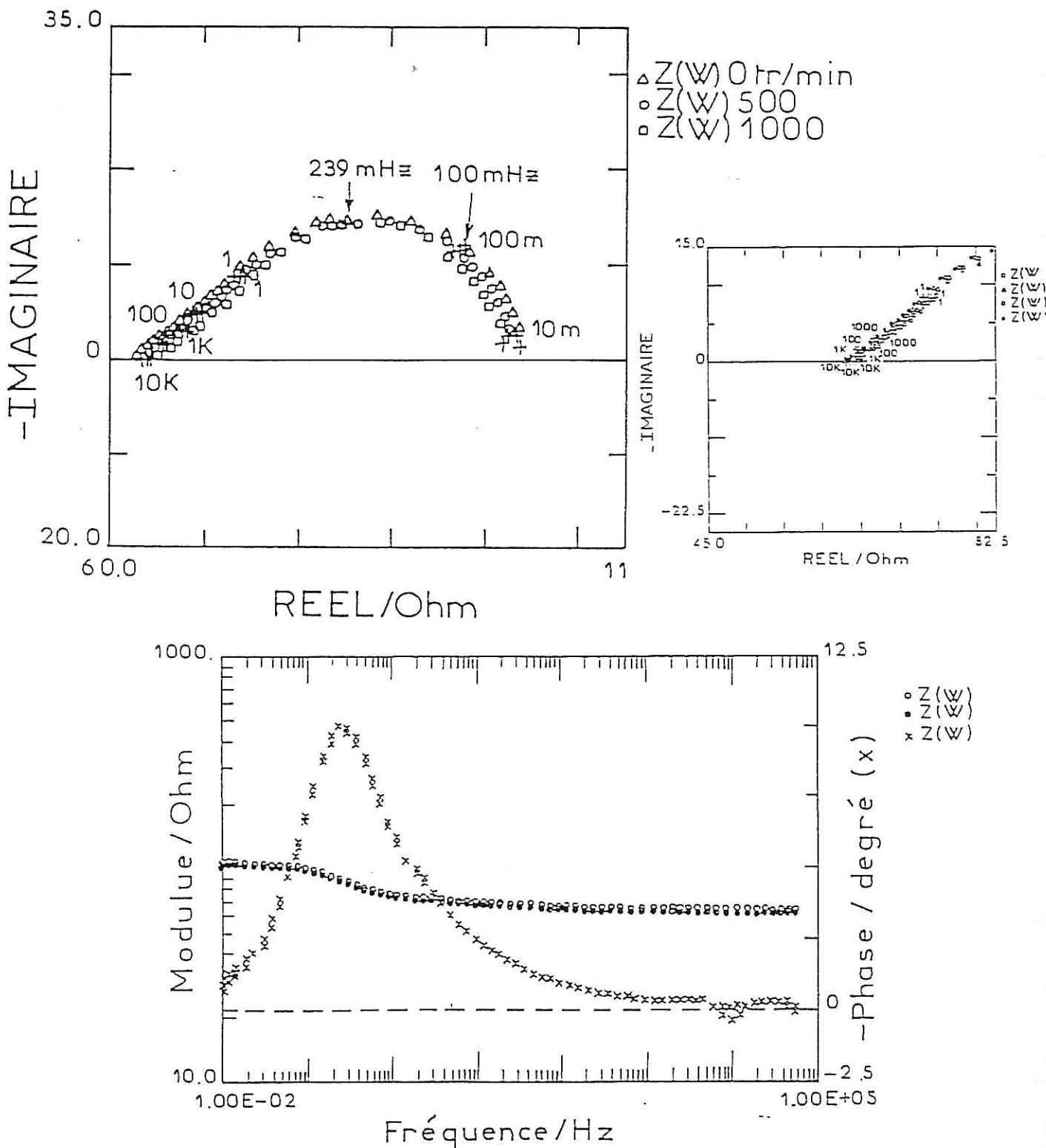


Figure 2 : Cellule à doublet jet.



**Figure 3 :**  
**Diagramme d'impédance d'une membrane de PANI**  
**avec différentes vitesses de rotation:**  
**a) Représentation de Nyquist**  
**b) Représentation de Bode**



Les diagrammes obtenus en représentation de Bode pour des vitesses de rotation différentes ( $\omega = 0, 500, 1000$  et  $1500$  tr/min) sont identiques (Figure 3). Tout le contrôle vient du processus de la diffusion-migration à travers la membrane. L'utilisation d'une cellule à jet n'affecte pas les phénomènes interfaciaux, on peut conclure que l'hypothèse du transport des ions à l'extérieur de la membrane s'effectue uniquement par migration électrique.

Dans ce travail, nous avons comparé différents anions correspondant à des acides forts ou faibles, à des polyacides, de façon à modifier à la fois la taille de l'ion et sa charge.

Nous avons en premier lieu porté une attention particulière aux chlorures car ils avaient été l'objet d'un travail préliminaire effectué au laboratoire, mais l'analyse n'avait pu être poussée très loin à ce moment-là faute de disposer d'un modèle quantitatif.

Nous allons rapidement rappeler les résultats qui avait été établis [13,16].

### IV.3.3. Influence du pH

Les diagrammes obtenus par Deslouis *et al* [16] dans HCl (1M) présentaient l'aspect d'une impédance de diffusion que ces auteurs attribuaient au contre-ion seul, la diffusion intervenant uniquement en volume. La limite BF était bien interprétée comme la résistance ionique du film et la courbe conductivité-pH débute de ces mesures dans un large domaine de pH.

Ils montraient un point équivalent autour de pH3, ces courbes ressemblant à une courbe de neutralisation acide-base (Figure 4). Entre les valeurs extrêmes (pH faibles ou forts) de la courbe, on observe un saut brusque autour d'un pH voisin de 3. Il est donc clair qu'une augmentation d'acidité implique une chute dramatique de la résistance ionique de la PANI [16]. Cette chute étant de plusieurs ordres de grandeur, elle est nettement supérieure à celle qui résulterait de la seule différence de conductivité des électrolytes à différents pH mais à force ionique constante. Ce résultat est à rapprocher de celui établi par Macdiarmid [17] sur la conductivité électronique en fonction du pH, et confirme bien que les conductivités ioniques et électroniques sont liées. Ceci appuie l'idée du module étudié par Glarum *et al* [18] dans la configuration d'électrodes modifiées.

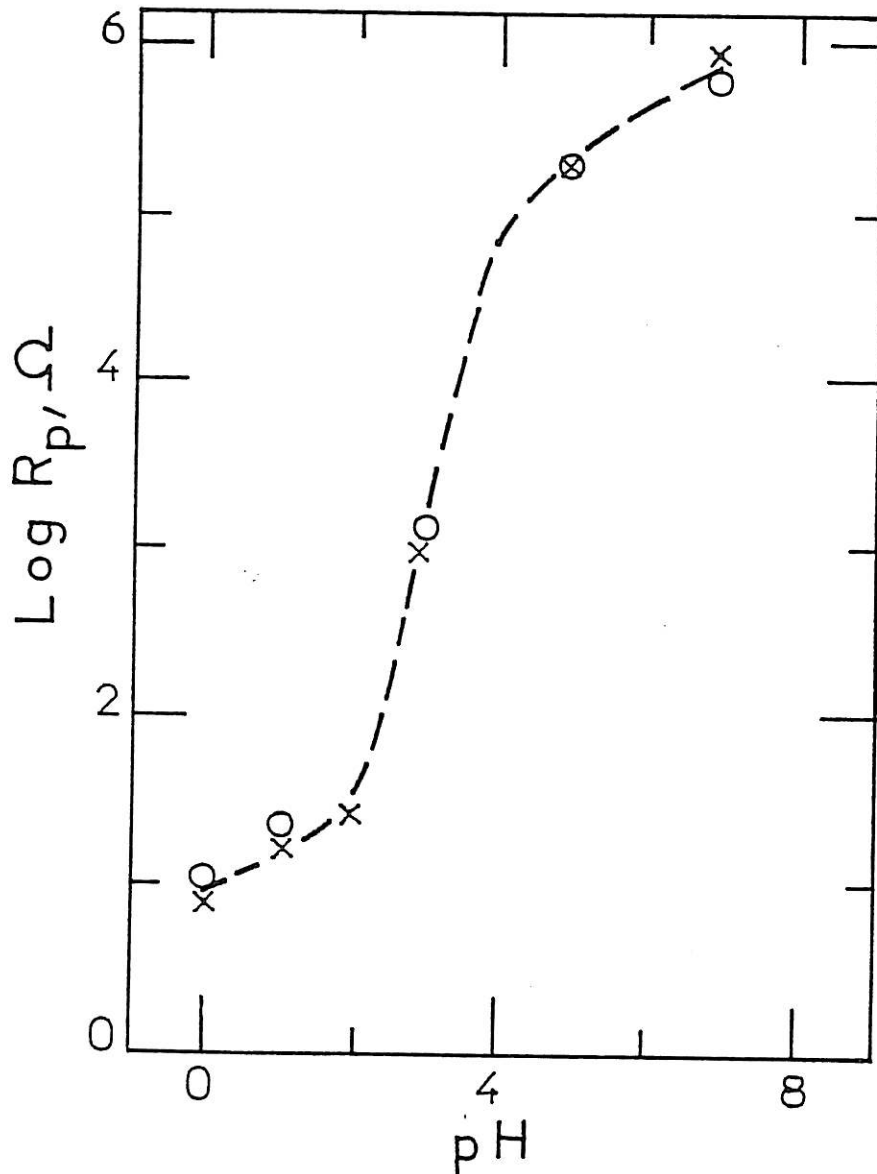
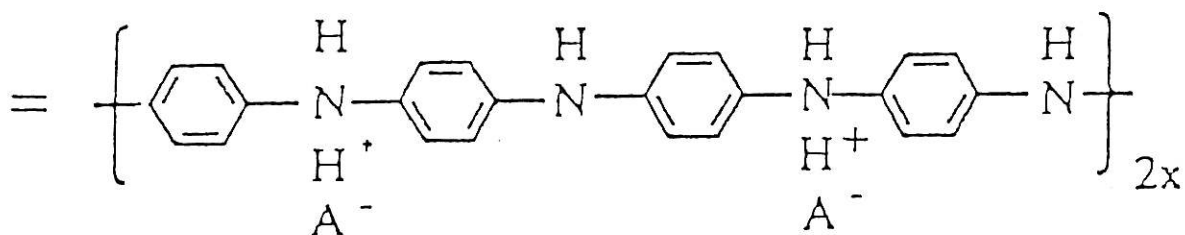


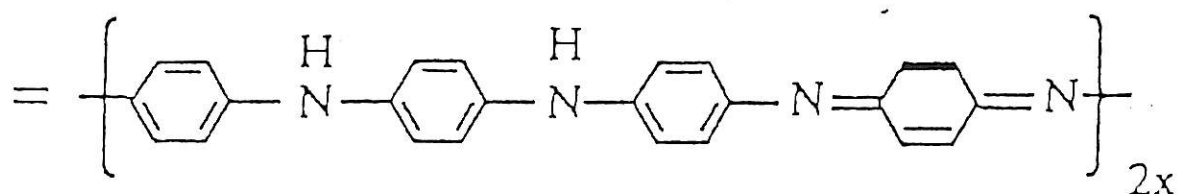
Figure 4 :  
Résistance ionique  $R_p$  d'une membrane de PANI (épaisseur  $100 \mu\text{m}$ )  
en fonction du pH (solutions HCl-NaCl de concentration 1M en chlorure).

La valeur cinétique de pH3 a été observée par d'autres auteurs. Ce résultat a été justifié en considérant les deux sites possibles de protonation de la PANI (amines ou imines) selon son état d'oxydation.

Les deux sites possèdent des valeurs de  $pK_a$  différentes. Pour la forme émeraude, la courbe de titrage donne deux points d'inflexion à  $pH=2,5$  et à  $pH=5,5$  qui ont été attribués respectivement aux  $pK_a$  des sites amines et imines représentés ci-après :



Fonction amine protonée sous forme acide  $\text{NH}_2^+$  ( $pK_a = 2,5$ )



Fonction quinone diimine = fonction oxydée déprotonée ( $pH_a = 5$ )

Les mesures de titrage acidobasiques effectuées par Travers *et al* [19] sur des poudres chimiques de PANI font apparaître : à l'état oxydé un  $pK_1 = 2,5$  correspondant à l'échange de 1/8 de proton par monomère et un  $pK_2 = 5,5$  correspondant à l'échange de 3/8 de proton par monomère.

À l'état réduit, un  $pK_1 = 2,5$  correspond à l'échange 1/4 de proton par monomère, ce qui est compatible avec le passage entre les états  $2(\text{NH-NH})$  et  $(\text{NH NH NH NH}_2^+)$  du diagramme (Figure 5).

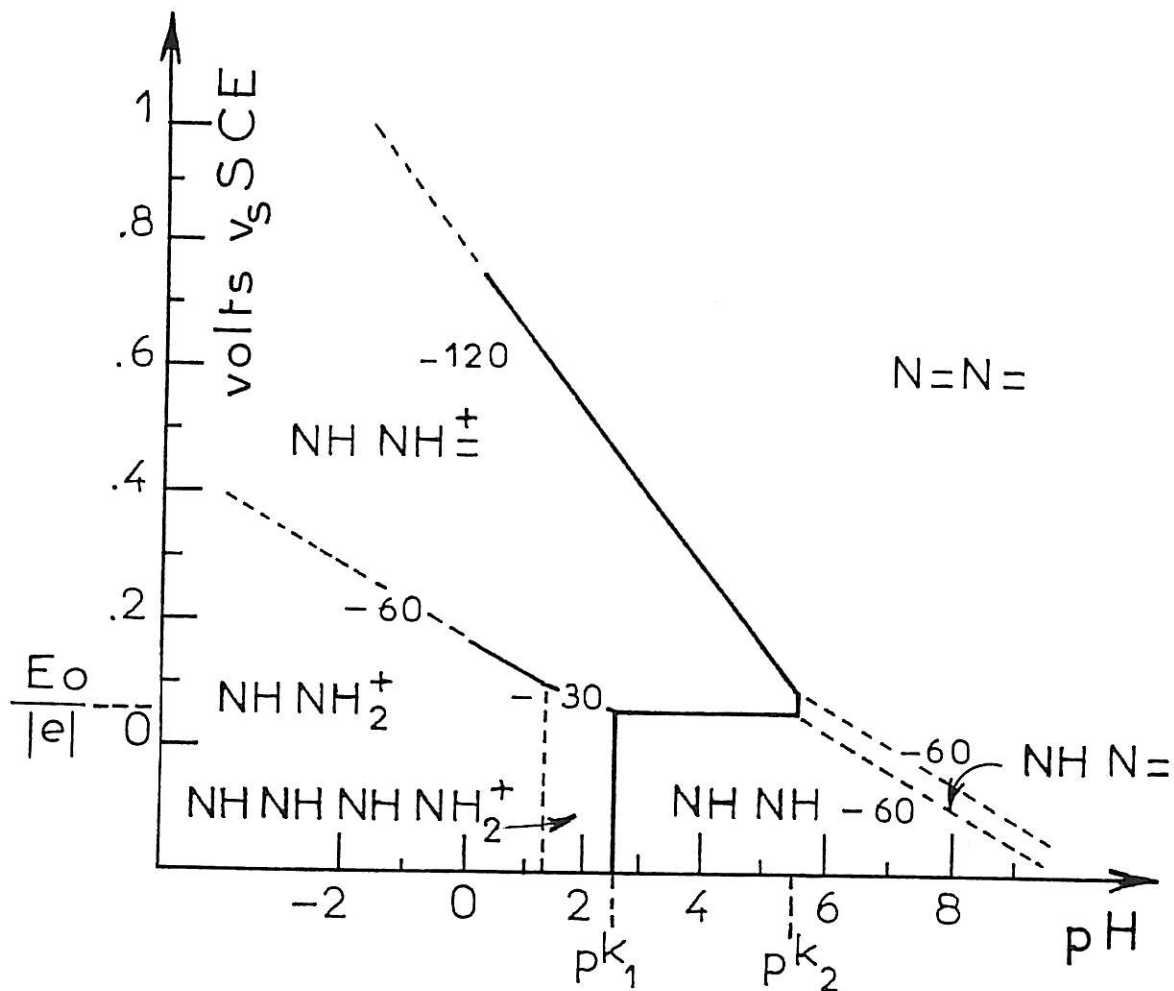


Figure 5 : Diagramme V/pH proposé pour le PANI dans l'approximation des boîtes de quatre cycles.

Deslouis *et al* [16] ont précisé la dépendance en fréquence et ont vérifié en particulier que la résistance de diffusion  $R_d$  (différence entre les limites BF et HF de la partie réelle) et la fréquence caractéristique  $\omega^*$  (fréquence du maximum de la partie imaginaire) sont fonction de l'épaisseur de la membrane (Figure 6).

Malgré la dispersion des résultats, ils ont pu conclure que  $R_d$  est proportionnel à l'épaisseur  $d$  tandis que  $\omega^*$  est inversement proportionnelle à  $d^2$ , ce qui est cohérent avec une diffusion donc un milieu d'épaisseur finie.

Les impédances obtenues en milieu neutre en fonction de l'épaisseur montrent que la résistance en haute fréquence est proportionnelle à  $d$  alors que  $C_{HF}$  est inversement proportionnel à  $d$ ,  $R_{BF}$  et  $C_{BF}$  sont indépendants de  $d$  et sont donc bien associés à un processus interfacial.

#### IV.3.4. Influence du potentiel

Le dopage de la PANI dépendant aussi du potentiel, Deslouis *et al* [16] ont étudié l'évolution des impédances ac effectuées à trois potentiels différents de la membrane.

La membrane est portée à un certain potentiel au contact d'un métal puis laissée à l'abandon.

Le diagramme représenté dans la Figure 7a est obtenu à un potentiel de 0,4 V par rapport à Ag/AgCl, il correspond à l'état des membranes sous forme d'éméraldine.

La réduction à  $E = 0,0$  V ne modifie pas véritablement la forme du diagramme mais introduit une diminution de  $\omega^*$ , une augmentation de la résistance de diffusion et de la limite HF de l'impédance. Cette dernière est différente de la résistance de l'électrolyte (indépendante du potentiel). Ceci est expliqué par le fait qu'il existe une boucle HF qui n'a pas été atteinte. Ceci confirme, sous une autre forme, les évolutions parallèles suivies par les conductions ionique et électronique.

Sur la Figure 7c correspondant à un potentiel  $E = -0,1$  V, on observe une modification importante : en extrapolant la limite haute fréquence, qui est hors des limites des fréquences accessibles, la figure montre deux demi-cercles.

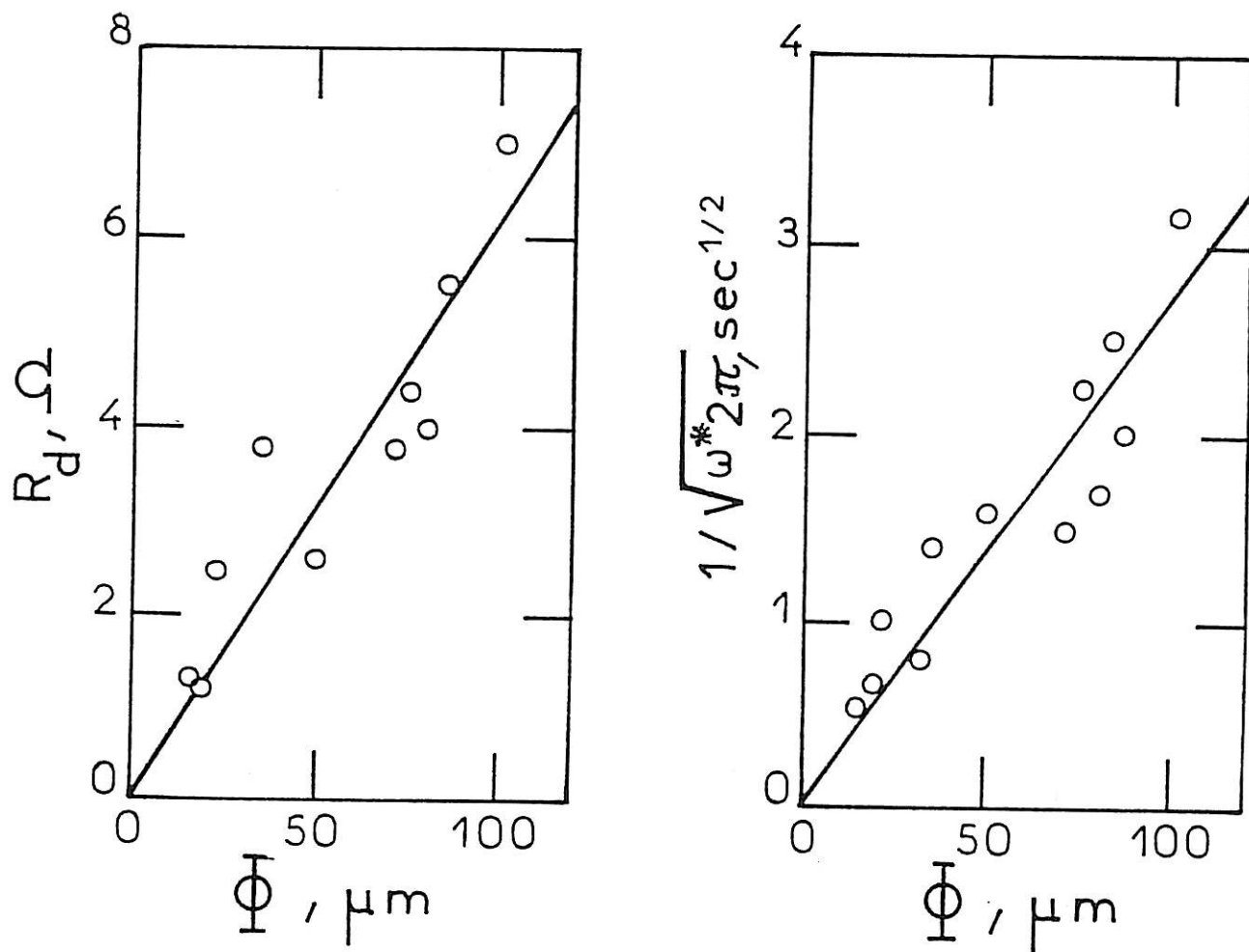


Figure 6 :

Résistance de diffusion  $R_D$  (gauche) et fréquence caractéristique  $\omega^*$  (droite) en fonction de l'épaisseur de la membrane de PANI (HCl 1M). Les expériences ont été conduites sous contrôle galvanostatique.

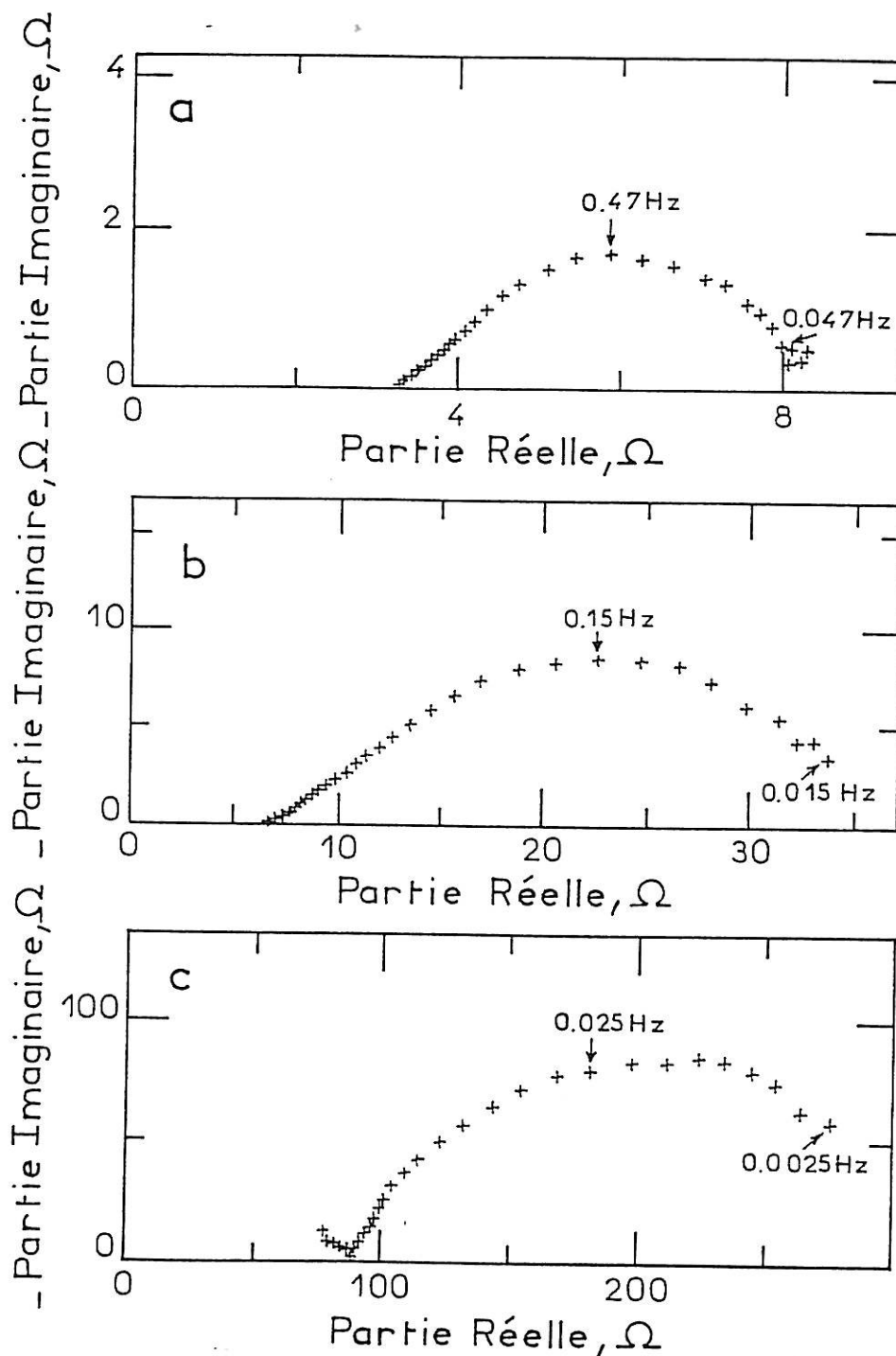


Figure 7 :

Impédance d'une membrane de PANI de  $33 \mu\text{m}$  d'épaisseur à différents potentiels (contrôle galvanostatique).  
(a) + 0,4V ; (b) 0V ; (c) -0,1V/Ag-Ag Cl (HCl 1M).

Ces résultats sont cependant restés de nature qualitative car les membranes dédopées se réoxydent assez rapidement au contact de l'air et ces diagrammes ne sont pas obtenus dans des conditions stationnaires. De telles expériences devaient être reprises dans une boîte à gants.

#### IV.3.5. Mesures en milieu HCl

La PANI synthétisée chimiquement par la méthode d'Angelopoulos [20-21] décrite dans le chapitre II est baignée dans une solution acide contenant un mélange HCl/NaCl. La concentration en anion est maintenue constante.

a)  $0 \leq \text{pH} \leq 2$

Les diagrammes d'impédances présentés sur la Figure 8 a,b,c, sont formés d'une seule boucle qui a l'aspect typique d'une boucle de diffusion pour un milieu d'épaisseur finie. Ce résultat confirme les travaux de Deslouis *et al* [22]. Nous avons constaté, dans le milieu acide, que lorsque l'on passe d'un pH=0 à un pH=2, la fréquence caractéristique se déplace vers les basses fréquences et la résistance limite BF augmente, ainsi que la résistance de l'électrolyte (Tableau 2).

pH	$R_e$	$\omega^*$
0	14,5	1,2
1	54	0,6
2	60	0,8

**Tableau 2**

L'extrapolation du domaine de Warburg à l'axe réel est significativement supérieur à la limite haute fréquence mesurée comme la résistance de la solution en absence de membrane. La région haute fréquence peut en effet dissimuler les contributions des termes interfaciaux et de la résistance en volume du polymère, de sorte qu'il était nécessaire de réaliser une procédure d'ajustement rigoureuse.

L'expression qui a été comparée aux données expérimentales, établie dans le chapitre III en supposant que le processus de transport se fait par diffusion-migration des polarons et contre-ions, est rappelée ci-dessous :



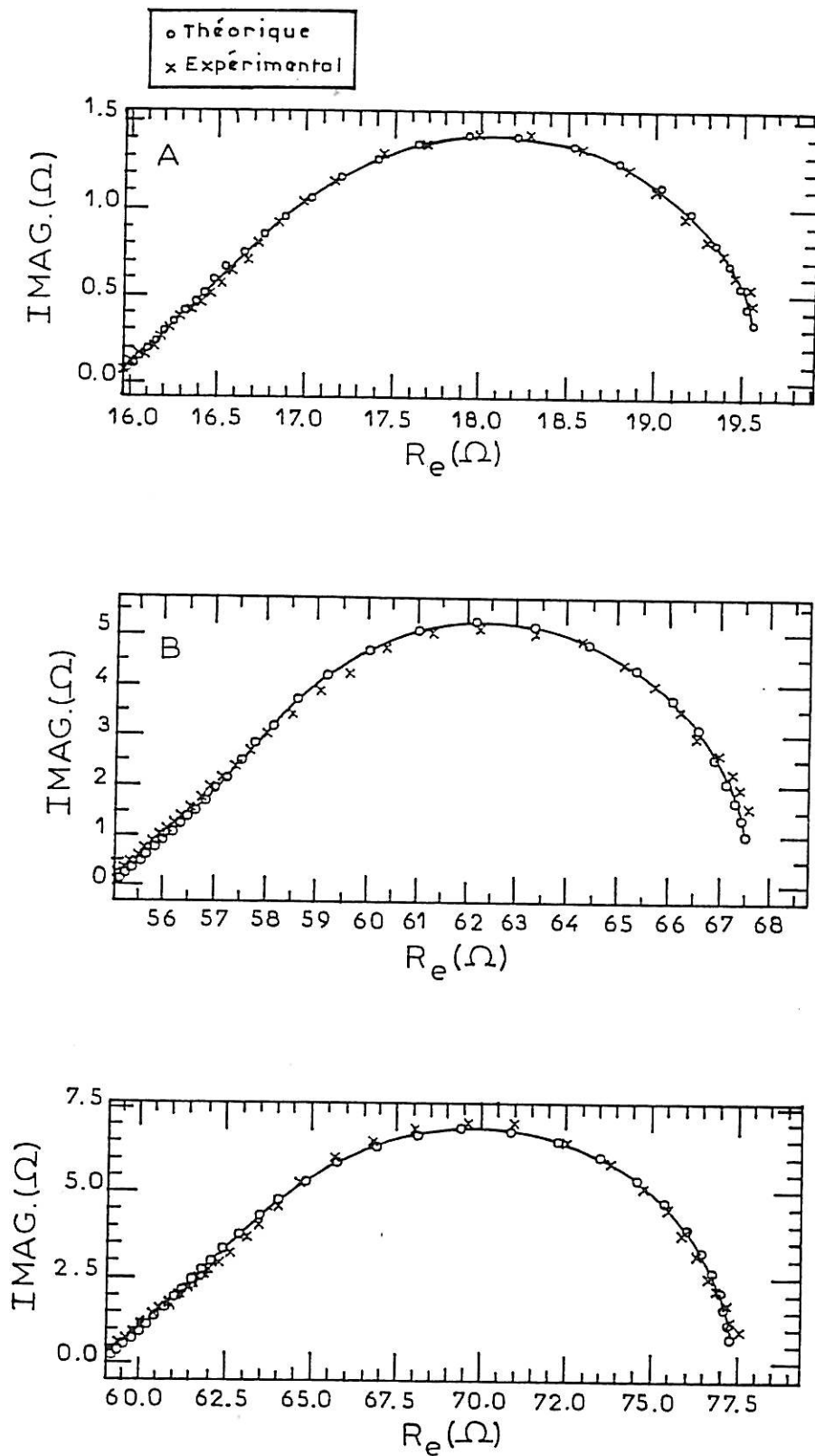


Figure 8 :  
Diagrammes d'impédance d'une membrane de PANI en milieu HCl:  
A )pH = 0 ; B) pH = 1 ; C) pH = 2

$$Z_M = 2Z_{i1} + Z_p \quad (6)$$

$$Z_{i1} = Z_{i2} = R_i + R_p \frac{D_e + D_i}{4 D_i} \frac{\tanh v}{v} \quad (7)$$

$$Z_p = R_p + R_p \frac{D_e - D_i}{2 D_i} \frac{\tanh v}{v} \quad (8)$$

La résistance massique dans le film est donnée par :

$$R_p = \frac{kTd}{e^2 C_p (D_e + D_i)} \quad (9)$$

La conductivité du film multipliée par unité de surface est :

$$\sigma = \frac{e^2 C_p (D_e + D_i)}{kT} \quad (10)$$

Les différents paramètres du modèle qui sont à ajuster sont les suivants :

- le coefficient de diffusion des contre-ions et des polarons :  $D_i, D_e$
- la résistance de double couche à l'interface polymère/solution :  $R_{dc}$
- la capacité du film polymère :  $C_b$
- la résistance massique du film :  $R_p$
- le taux de dopage :  $C_p$

La résistance électrolytique est mesurée indépendamment de façon très précise en effectuant la même mesure sans membrane.

L'ajustement a été conduit en tenant compte également d'une distribution de l'épaisseur du film autour de la valeur moyenne  $d$  suivant une gaussienne et j'ai donc ajouté aux paramètres précédents la variance de l'épaisseur (var).

Les résultats des ajustements sont portés dans le Tableau 3.

Paramètre	pH = 0	pH = 1	pH = 2
$R_i$ ( $\Omega$ )	0,6	0,5	1
$C_p$ ( $M.l^{-1}$ )	0,19	0,13	0,14
$R_p$ ( $\Omega$ )	0,01	0,03	0,02
$\sigma$ (S.cm)	0,45	0,15	0,27
$D_e$ ( $10^{-5}cm^2.s^{-1}$ )	150	40	50
$D_i$ ( $10^{-6}cm^2.s^{-1}$ )	10,5	5	2,8
var ( $\mu m$ )	14	14,7	11
Somme des écarts pondérés par l'erreur aléatoire	0,37	0,53	0,38

**Tableau 3 : Résultats des ajustements**  
dans le cas d'une membrane de PANI étudiée en milieu acide (HCl 1M).

L'ajustement est excellent comme le montre la superposition des points expérimentaux et de la courbe calculée. De plus, la somme des carrés des écarts pondérés est de l'ordre de 1, ce qui, compte tenu de la structure d'erreur correcte qui a été introduite, confirme que le modèle proposé décrit de façon satisfaisante les faits expérimentaux observés. Le coefficient de diffusion des polarons est très élevé, de l'ordre de  $10^{-3}cm^2/s$ , ainsi que le coefficient de diffusion des contre-ions ( $\approx$  de l'ordre de  $10^{-5}cm^2/s$ ). Si l'on compare à la valeur en solution  $D_{Cl-solution} \approx 2.10^{-5}cm^2.s^{-1}$ ). Le rapport entre  $D_e$  et  $D_i$  est grossièrement conservé entre pH0 et pH2, les valeurs étant divisées par un facteur 3 à 4 au plus.

Les conductivités ioniques et électroniques suivent des évolutions parallèles. Ces variations relativement faibles montrent que la membrane de PANI joue le rôle d'un tampon.

Dans ce domaine de pH, la valeur de  $\sigma$  reste sensiblement constante (entre 0,45 et 0,27 S/cm).

Les valeurs du taux de dopage  $C_p$  restent voisines de 0,2 mol/l, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur inférieur à la valeur attendue, nous reviendrons plus loin sur ce résultat.

Un résultat important du calcul donné dans le chapitre III montre qu'une partie de l'impédance de diffusion est localisée aux interfaces avec pour conséquence que la capacité interfaciale se place en parallèle non seulement sur la résistance de transfert de charge ionique mais aussi sur une partie de cette impédance de diffusion.

En outre, la somme des impédances de diffusion contenues dans  $Z_p$  et  $Z_i$  est proportionnelle à l'épaisseur comme l'avaient observé Deslouis *et al* [16].

b)  $3 \leq \text{pH} \leq 7$

Dans un milieu moins acide, les diagrammes d'impédance (Figure 9) montrent l'existence de deux boucles.

La boucle HF est attribuée au phénomène de transport dans le volume du film, la boucle BF correspond aux transferts de charge ionique aux deux interfaces polymère/solution et peut contenir également une contribution diffusionnelle mal découplée. Plus on augmente le pH, plus la boucle HF correspondant aux phénomènes interfaciaux du film augmente.

À titre indicatif, nous avons tenté l'ajustement d'un diagramme à pH4 (Figure 9). L'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées n'est pas excellent (somme des écarts pondérés voisine de 3,7). En milieu neutre, la PANI se comporte comme un conducteur purement ionique puisque la résistance électronique dépasse en grande partie la résistance ionique.

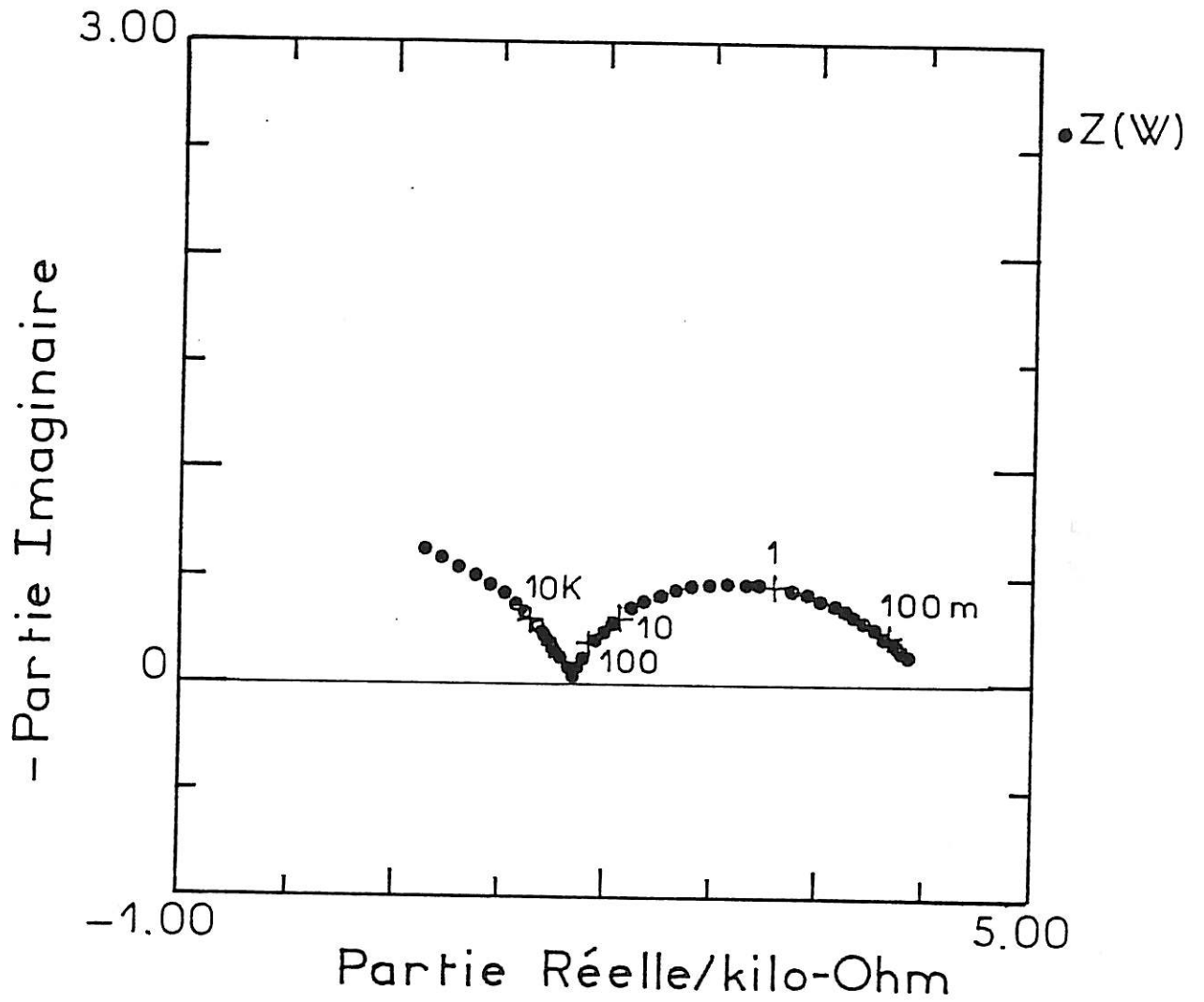


Figure 9a :  
Diagramme d'impédance à pH = 4 d'une membrane de PANI  
en milieu HCl.

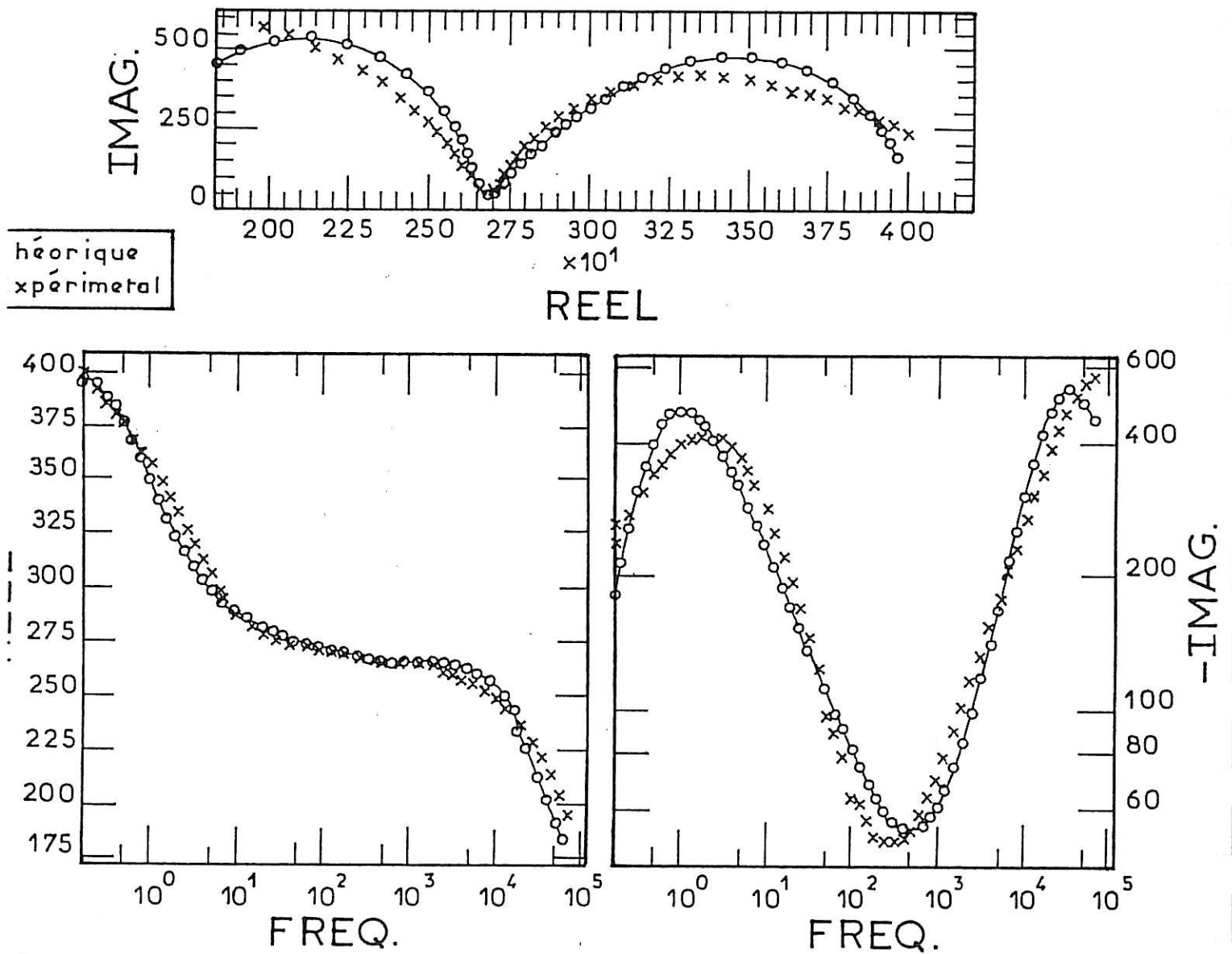


Figure 9b :  
 Diagramme d'impédance à pH = 4 d'une membrane de PANI  
 en milieu HCl ajusté (Représentation de Nyquist et Bode).

L'impédance de la membrane augmente quand le pH de la solution augmente, tandis que le taux de protonation diminue, ceci traduit une diminution de conductivité.

Le passage d'un pH=2 à un pH=3 induit une réaction de protonation, le taux de protonation de la forme émeraude influe sur la conductivité, mais on constate une forte chute du coefficient de diffusion polaronique qui devient proche du coefficient de diffusion du contre-ion.

Ce dernier ne variant pas par rapport à sa valeur à pH acide, c'est-à-dire autour de chute d'un facteur environ 500, ce qui va dans le bon sens. Une explication de la mauvaise trouver son origine dans la non prise en compte dans le modèle du chapitre III de l'équilit

Une approche plus rigoureuse pourrait être tentée en prenant les travaux effectués par EL RHAZI [23] qui prenait en compte l'équilibre de protonation mais pas de phénomène de transport par migration.

#### **IV.3.6. Mesures en milieu $H_2SO_4$**

Dans le cas  $H_2SO_4$ , nous avons effectué les mesures d'impédance dans un large domaine d'acidité (entre 1 N et  $10^{-6}$  N).

À l'état dopé, c'est-à-dire en milieu très acide, les diagrammes d'impédance obtenus pour des pH compris entre 0,42 (1N) et 2 (Figure 10) ont la forme d'une impédance de diffusion analogue à celle obtenue dans HCl.

En milieu neutre, il apparaît deux boucles (Figure 11) dont l'amorce d'une boucle HF qui est attribuée au transport de charge dans le volume du film, la deuxième boucle BF étant attribuée au transfert de charge ionique interfacial.

Les valeurs calculées des coefficients de diffusion ioniques et électroniques obtenus à partir des ajustements sont plus faibles que celles trouvées dans le cas d'HCl (Tableau 4). La PANI dopée par  $H_2SO_4$  est moins conductrice que celle dopée par HCl, d'où une résistance ionique plus grande.  $C_p$  garde une valeur voisine de celle trouvée pour HCl.

Paramètre	pH = 0,42	pH = 1,22	pH = 2
$R_i$ ( $\Omega$ )	0,2	1	6
$C_p$ ( $M.l^{-1}$ )	0,11	0,14	0,72
$R_p$ ( $\Omega$ )	0,02	0,2	0,2
$\sigma$ (S.cm)	0,225	0,024	0,03
$D_e$ ( $10^{-5}cm^2.s^{-1}$ )	50	5	7,32
$D_i$ ( $10^{-6}cm^2.s^{-1}$ )	3,6	0,97	0,07
var ( $\mu m$ )	15	12	24
Somme des écarts pondérés par l'erreur aléatoire	1,5	0,8	1,9

**Tableau 4 : Résultats des ajustements**  
dans le cas d'une membrane de PANI étudiée en milieu acide ( $H_2SO_4$ ).

#### IV.3.7. Mesures en milieu $HNO_3$

L'acide nitrique est un acide fort, cependant la membrane dopée par  $NO_3^-$  a une résistance ionique importante tandis que  $D_e$  et  $D_i$  sont plus faibles que dans HCl et  $H_2SO_4$  (Tableau 5).

Les diagrammes d'impédance ac dans  $HNO_3$  pour des pH variant de 0 à 2 ne présentent également qu'une boucle diffusionnelle (Figure 12).

#### IV.3.8. Mesures en milieu $H_3PO_4$

L'acide phosphorique est un polyacide faible. D'une façon analogue aux autres acides, les diagrammes obtenus, au pH le plus acide présente une seule boucle de diffusion (Figure 13) et  $C_p$  reste voisin de  $0,2 mol.l^{-1}$ .

#### IV.3.9. Mesures en milieu $HClO_4$

C'est un acide fort, comme pour  $HNO_3$  les mesures d'impédance effectuées en milieu très acide montrent ici encore une seule boucle attribuée à une diffusion (Figure 14). Les diffusivités polaroniques et ioniques sont un peu plus faibles que pour  $HNO_3$ .  $C_p$  reste proche de  $0,2 mol.l^{-1}$ .



### IV.3.10. Discussion des résultats

La structure d'erreur est la même quelle que soit la nature du contre-ion dans des milieux très acides ; ceci suggère que les équilibres de protonation existant pour la PANI n'étaient pas impliqués dans ces mesures-là, et que dans tous les cas la PANI est sous forme conductrice protonée.

Sur les diagrammes d'impédances que nous avons présentés, l'accord entre les courbes expérimentales en pointillés et les courbes théoriques est pratiquement toujours excellent.

Les résultats d'ajustement sont montrés dans le Tableau 5. Les valeurs des capacités interfaciales et en volume n'ont pas été reportés car les valeurs obtenues par ajustement n'avaient pas de poids significatif, ceci grâce à l'emploi de la bonne structure d'erreur. En milieu moins acide, l'ajustement est plus difficile en HF. Nous obtenons des résultats dispersés, on peut supposer qu'il existe deux boucles qui ne sont pas bien séparées. Nous avons constaté cependant que la résistance de transfert de charge ionique augmente avec le pH.

Dans tous les cas que nous avons étudiés, nous avons constaté que la diffusivité polaronique est de 1 à 2 ordres de grandeur supérieurs à la diffusivité des contre-ions. Il y a également deux ordres de grandeur pour  $D_e$  entre la valeur la plus élevée pour les chlorures et la valeur la plus faible pour les perchlorates.

Cela signifie que vraisemblablement la nature du contre-ion influence la structure des domaines conjugués (angles de liaisons, distances interchaînes...) et par conséquent le mouvement des polarons le long des chaînes.

Les diffusivités ioniques suivent pratiquement le même classement que celui des diffusivités polaroniques.

Les valeurs des coefficients de diffusion sont dans l'ordre décroissant :

chlorures > sulfates > nitrates  $\geq$  phosphates  $\geq$  perchlorates

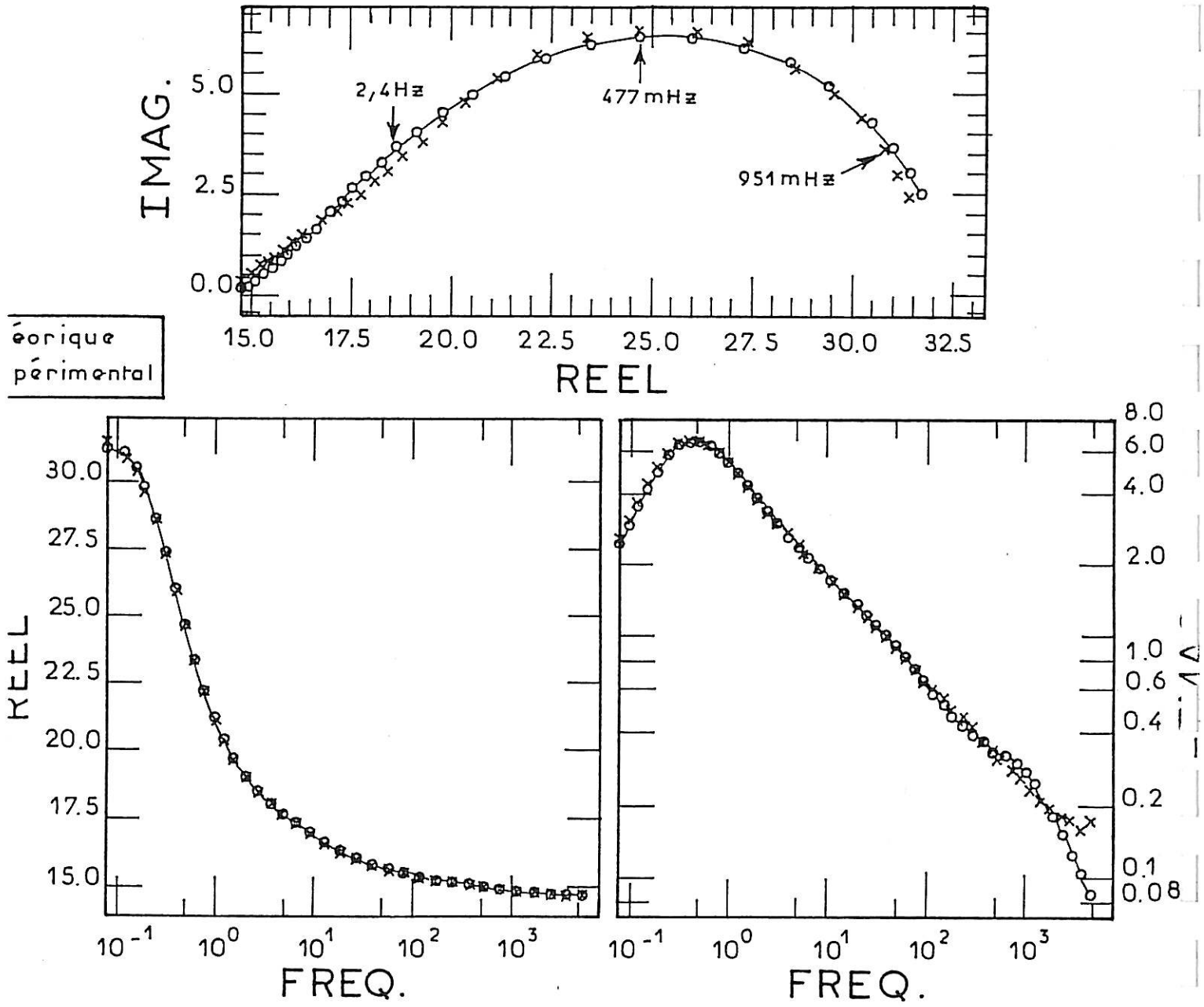


Figure 10 :  
 Diagramme d'impédance d'une membrane de PANI  
 en milieu  $H_2SO_4$  à  $pH=0$  (représentation de Nyquist et Bode)

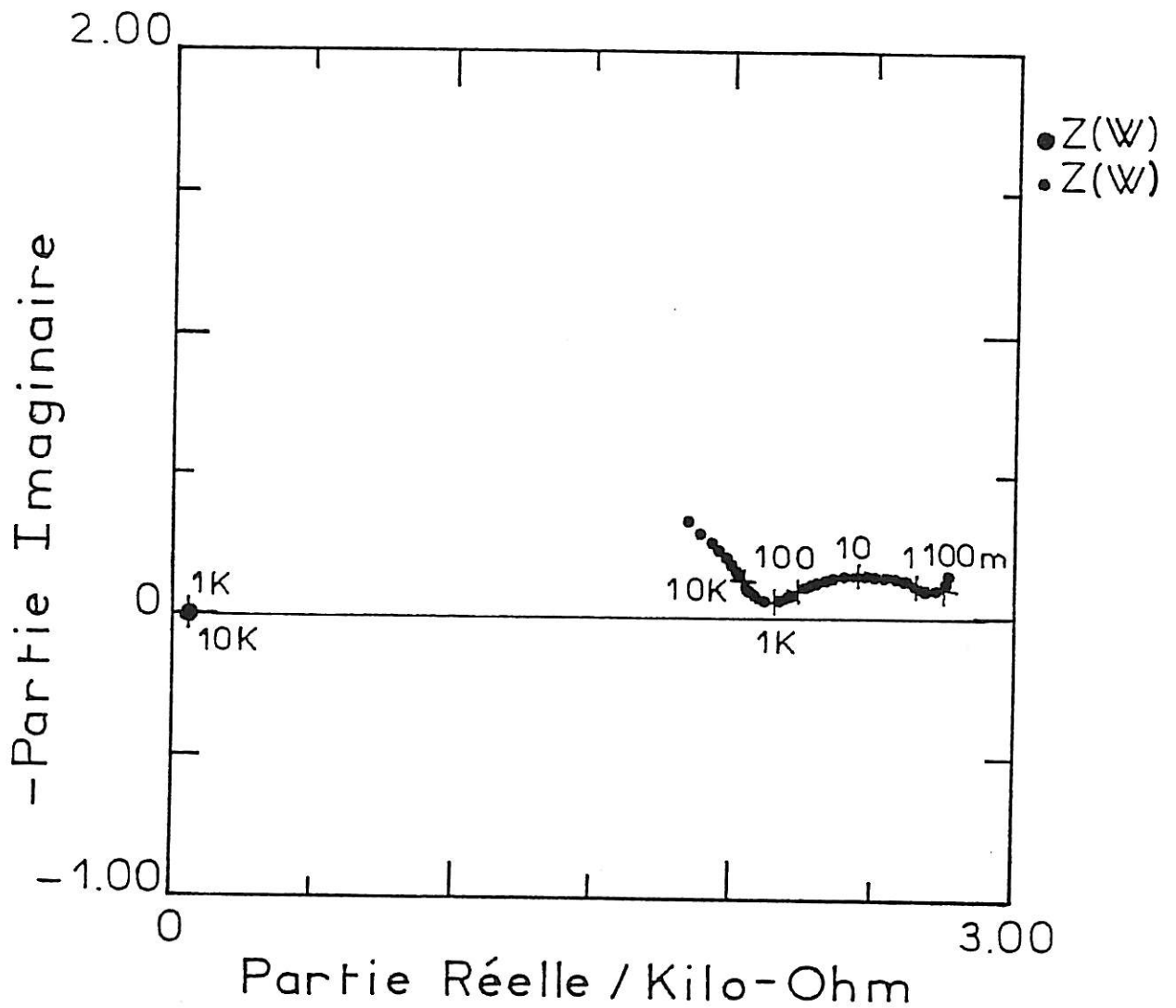


Figure 11 :  
 Diagramme d'impédance d'une membrane de PANI  
 en milieu  $H_2SO_4$  à pH = 6:

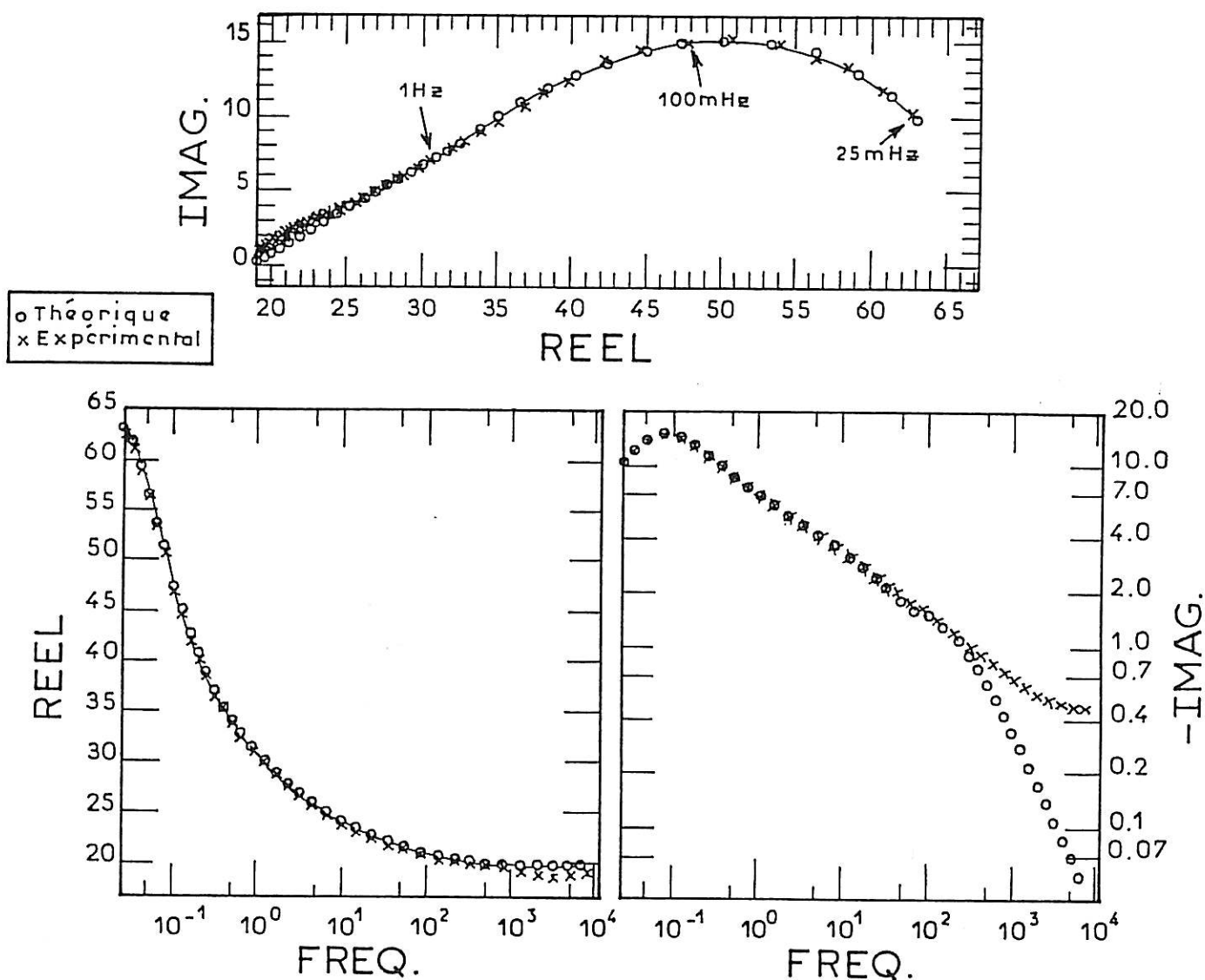


Figure 12 :  
 Diagramme d'impédance d'une membrane de PANI  
 en milieu HNO<sub>3</sub> à pH = 0:  
 a) Représentation de Nyquist ; b) Représentation de Bode

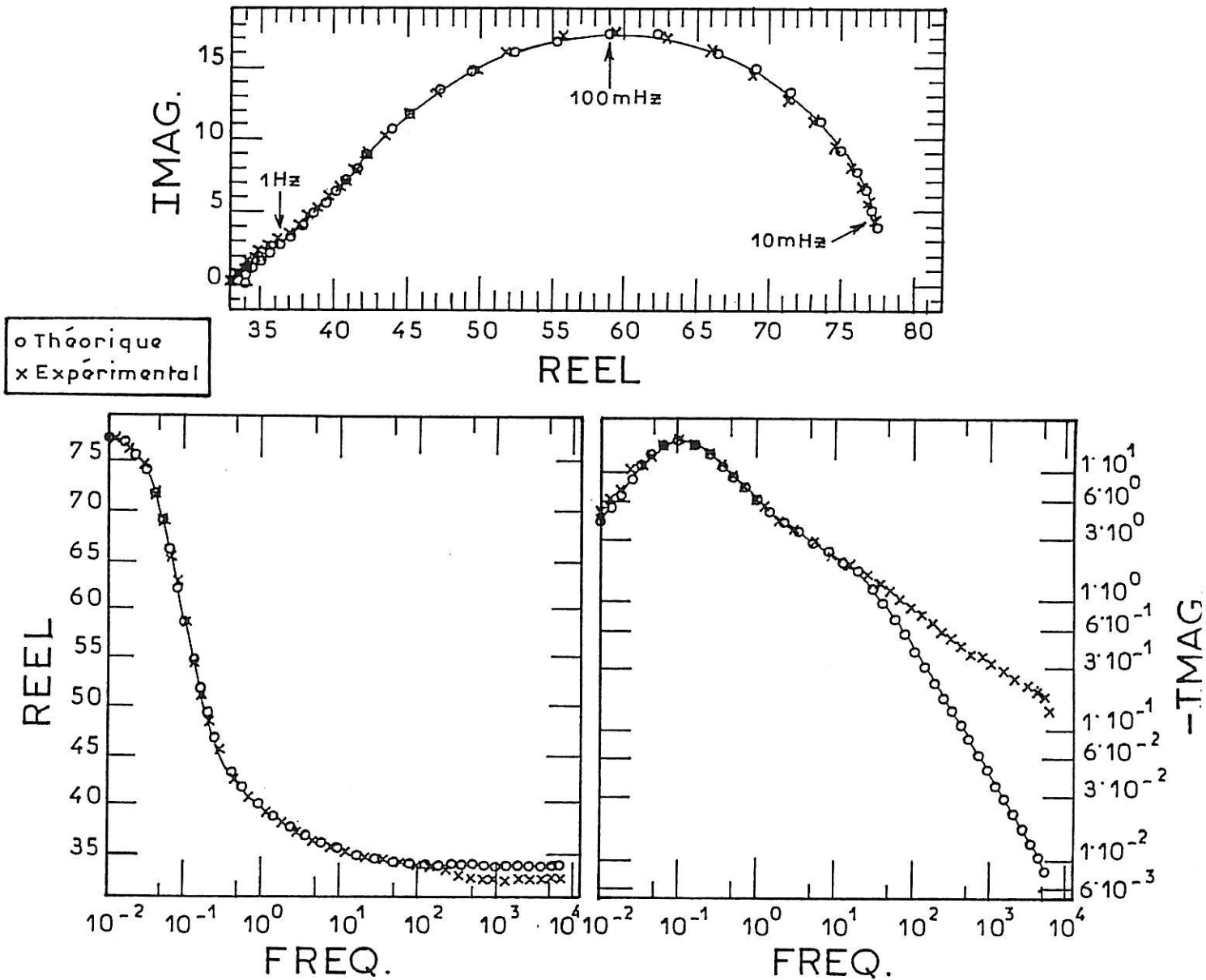


Figure 13 :  
 Diagramme d'impédance d'une membrane de PANI  
 en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 N ;( Représentation de Nyquist et de Bode)

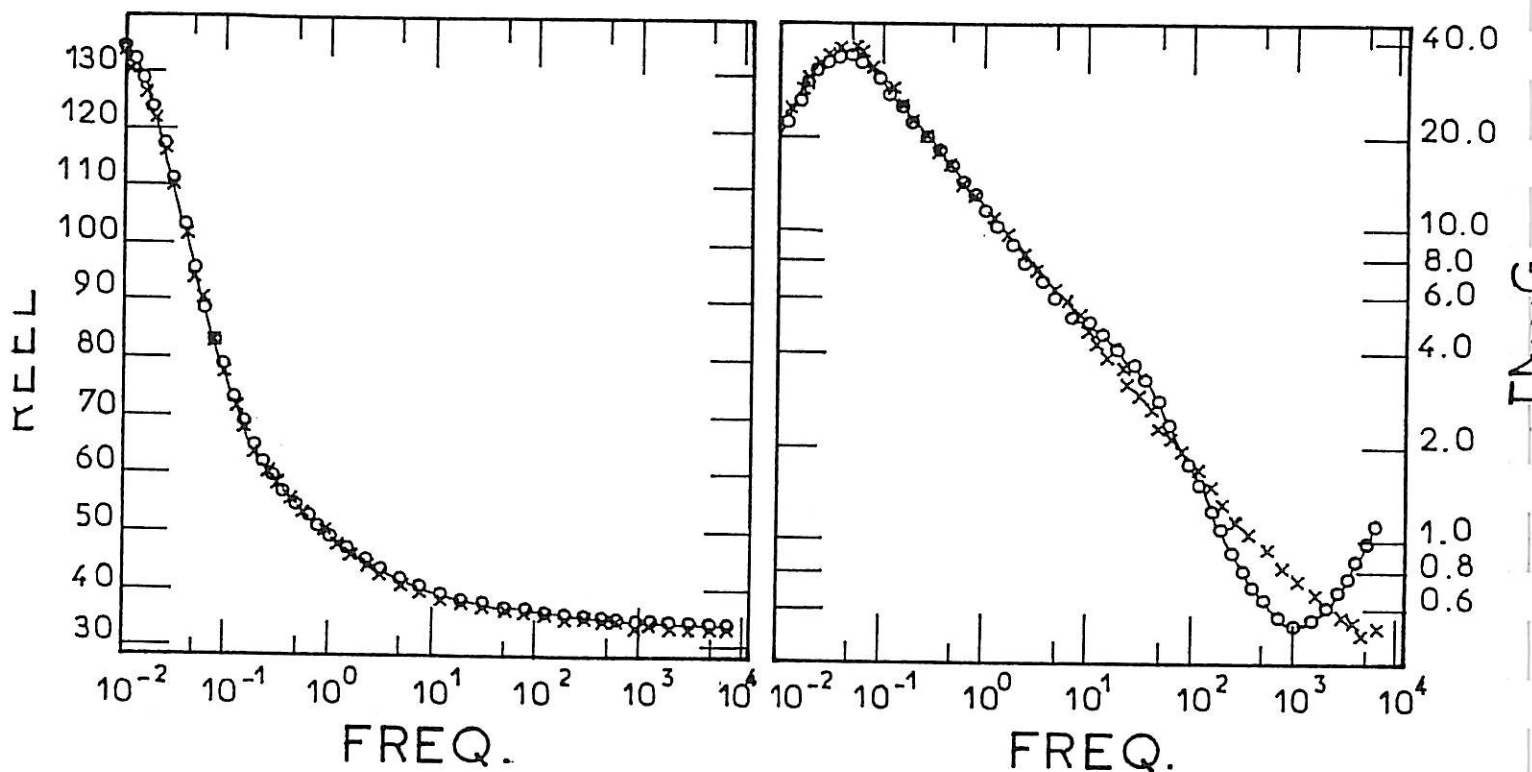
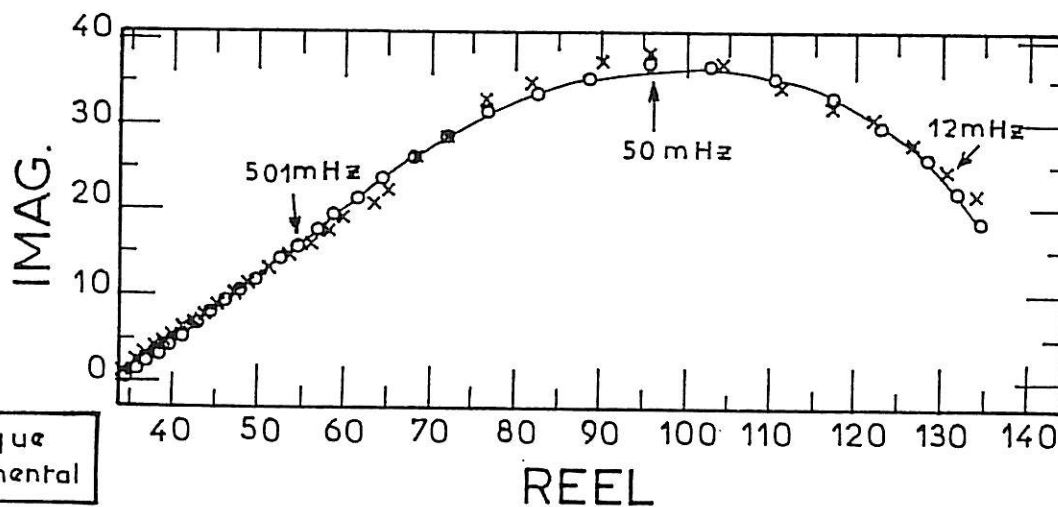


Figure 14 :  
 Diagramme d'impédance d'une membrane de PANI  
 en milieu  $\text{HClO}_4$  1N  
 a) Représentation de Nyquist ; b) Représentation de Bode

Concentration	Paramètre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
		<u>pH=0,42</u>			<u>pH=1,21</u>	
	R <sub>i</sub> (Ω)	0,2	1,4	0,6	1,4	1,5
	C <sub>p</sub> (M.l <sup>-1</sup> )	0,11	0,19	0,19	0,24	0,17
	R <sub>p</sub> (Ω)	0,02	0,6	0,01	0,4	0,4
	σ (S.cm)	0,225	0,009	0,45	0,012	0,012
1 N	D <sub>e</sub> (10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	50	1	150	2	2
	D <sub>i</sub> (10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	3,6	0,36	10,5	1,1	0,98
	var (μm)	15	21	14	8,3	26
	Somme des écarts pondérés par l'erreur aléatoire	1,5	0,62	0,37	2,4	2,8
		<u>pH=1,22</u>				
	R <sub>i</sub> (Ω)	1	6,23	,5	1,47	0,6
	C <sub>p</sub> (M.l <sup>-1</sup> )	0,14	0,25	0,13	0,102	0,2
	R <sub>p</sub> (Ω)	0,2	1,5	0,03	1,04	0,3
	σ (S.cm)	0,024	0,0036	0,15	0,005	0,018
0,1 N	D <sub>e</sub> (10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	5	0,38	40	1,22	2
	D <sub>i</sub> (10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,97	0,25	5	1,45	0,9
	var (μm)	12	20	14,7	7,5	17
	Somme des écarts pondérés par l'erreur aléatoire	0,8	4,3	0,53	0,7	0,54
	R <sub>i</sub> (Ω)	6,07	26	1	2.10 <sup>-5</sup>	3
	C <sub>p</sub> (M.l <sup>-1</sup> )	0,72	0,55	0,14	0,36	0,21
	R <sub>p</sub> (Ω)	0,2	0,012	0,02	3,07	0,6
	σ (S.cm)	0,03	0,45	0,27	0,0017	0,009
0,01 N	D <sub>e</sub> (10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	7,27	22	50	0,13	1
	D <sub>i</sub> (10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,07	0,04	2,8	0,07	0,67
	var (μm)	24	22	11	17	15
	Somme des écarts pondérés par l'erreur aléatoire	1,85	1,58	0,38	1,9	0,83

Tableau 5

On peut noter qu'un ordre voisin avait été mis expérimentalement en évidence par Brett [24] pour la facilité d'électropolymérisation. Le rapport entre les valeurs extrêmes des diffusivités ioniques est plus élevé que le même rapport en solution ( $D_{Cl^-} = 2.10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $D_{ClO_4^-} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

L'évolution à la fois des diffusivités polaroniques et ioniques pour le même contre-ion avec le pH (voir l'exemple des chlorures et des nitrates) montre seulement de faibles diminutions. Dans cette classification la position des chlorures est logique compte tenu de leur faible taille par rapport aux quatre autres contre-ions. Étant donné les pH très acides qui correspondent aux ajustements du Tableau 1, les contre-ions stables pour les deux polyacides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) sont les sels acides ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), dans cette classification la charge n'intervient pas. Les variations relatives entre nitrate, phosphate et perchlorate sont toutefois faibles ; dans l'anion les éléments (P,S) appartiennent à la même période du tableau périodique. Ils ont une électronégativité importante donc il a une tendance plus faible à établir une liaison au contact de la membrane.

Ces effets viennent s'ajouter à l'effet de structuration de chaîne mentionnés plus haut.

La dispersion sur l'épaisseur de la membrane qui est généralement de l'ordre de 10 à 15  $\mu\text{m}$  pour une valeur moyenne de 54  $\mu\text{m}$  est aussi relativement réaliste. Cependant, cette distribution sur l'épaisseur pourrait en fait représenter physiquement une distribution des coefficients de diffusion, affectant de la même manière les deux coefficients de diffusion car les contre-ions suivent le mouvement des polarons le long des chaînes. Il serait ainsi compris comme un facteur de tortuosité.

Le niveau de dopage mesuré à partir de  $R_p$  est trouvé aux environs de 0,2 mole.l<sup>-1</sup> ce qui reste plus petit que les valeurs attendues, qui devraient être environ 10 fois plus grandes.

Cette divergence pourrait être expliquée par une porosité du film polymérique comme mentionné par certains auteurs [25]. En effet, le film contient de la solution avec des quantités égales de contre-ions et de co-ions non impliqués dans l'équilibre de charge avec le polymère oxydé.



Ce facteur devrait être exploré afin de donner un meilleur modèle du système capable à la fois de fournir une valeur plus réaliste du niveau de dopage et aussi de rendre compte de l'influence du co-ion, non envisagée ici mais montré expérimentalement par Cai *et al* [26].

#### **IV.3.11. Effet de la température de préparation de la membrane**

Nous avons préparé par la méthode d'Angélopoulos [21] décrite dans le chapitre II, trois membranes. Nous avons évaporé le N-méthylpyrrolidinone à trois températures différentes. Les membranes récupérées sont étudiées dans HCl 1M à pH0.

Les courbes tracées (Figure 15) en représentation de Bode à  $T = 50^\circ$ ,  $70^\circ$  et  $90^\circ\text{C}$  montrent une évolution faible mais systématique, la conductivité se dégradant quand la température augmente (quand la température augmente la quantité de solvant NMP diminue). Ceci pourrait être corrélé au caractère hydrophobe de la PANI.

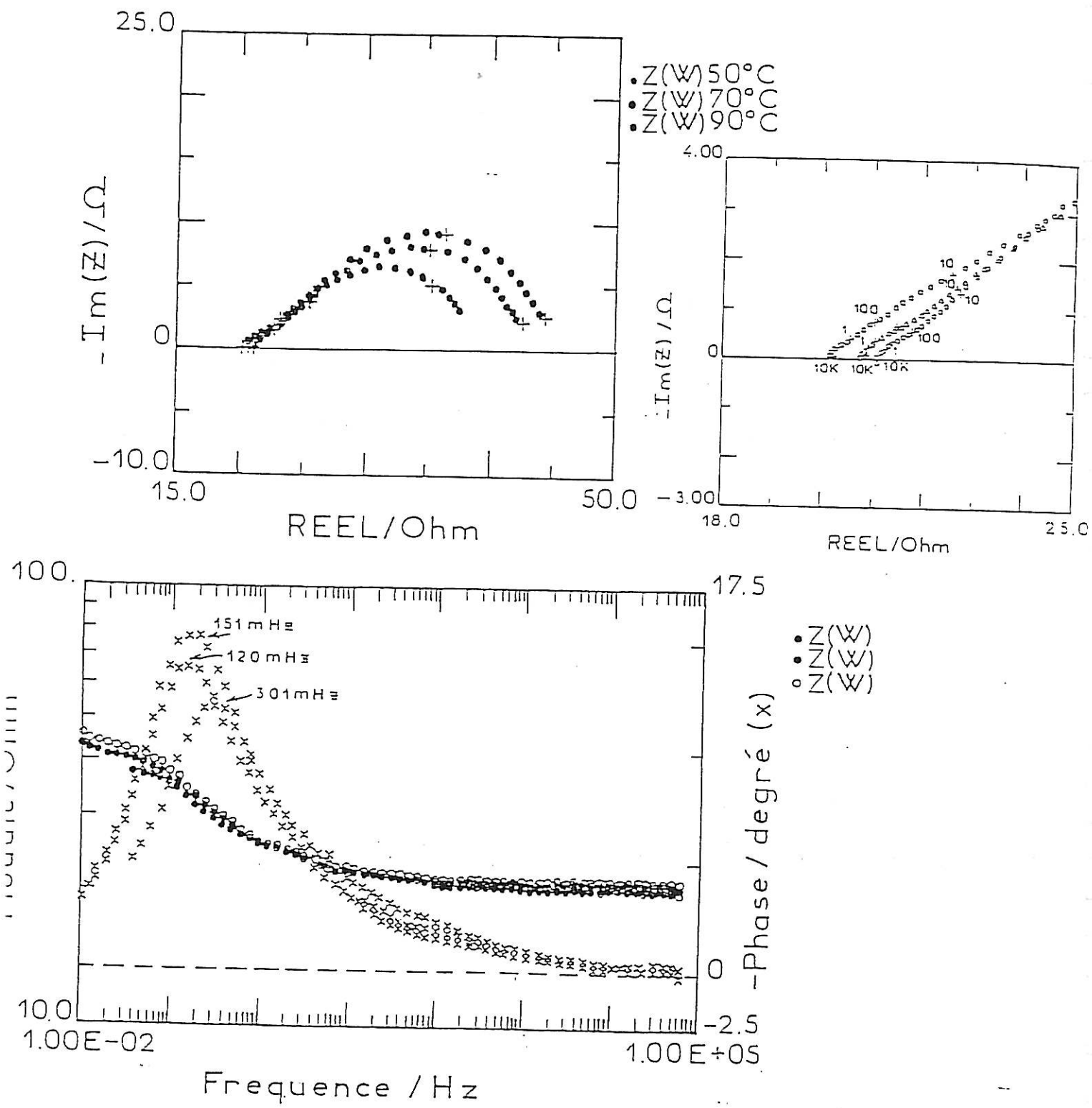


Figure 15 :  
 Diagramme d'impédance d'une membrane de PANI  
 préparée à  $T = 50^\circ C$ ;  $70^\circ C$  et  $90^\circ C$  :  
 a) Représentation de Nyquist ; b) Représentation de Bode

**IV.3.12. Effet du contre-ion sur l'atteinte de l'état d'équilibre**

Si l'on compare les mesures d'impédance en configuration "membrane" aux mesures faites en configuration "électrode modifiée", on constate une différence notable : la région BF en "électrode modifiée" ne présente pas un comportement capacitif pur mais fait apparaître un comportement du type "angle de phase constante". Des interprétations physiques récentes font intervenir des phénomènes très lents tels que des entrées de solvant et de contre-ion (en EM la charge du film est modulée dans le temps) qui ne sont pas pris en compte dans l'impédance.

En revanche, la branche BF de l'impédance d'une membrane ne présente pas de comportement équivalent et l'impédance se comporte bien comme une impédance de diffusion. La membrane, elle, travaille à taux de dopage constant et on peut donc supposer que dans la mesure d'impédance, ce sont des contre-ions mobiles qui sont mis en jeu. D'autres contre-ions sont plus fortement liés et contribuent à la structure particulière des chaînes conjuguées. Ceci serait une contre-approche du modèle proposé par Tanguy *et al* [27] (drop trapping, shallow trapping).

Pour vérifier indirectement cette hypothèse, nous avons enregistré une séquence de diagrammes d'impédance durant le transitoire constant à immerger la membrane dans un acide différent de celui dans lequel elle se trouvait préalablement à l'opération, et ce jusqu'au nouvel état d'équilibre.

Sur la base des différents diagrammes (Figure 16) et des valeurs ajustées pour  $D_e$ ,  $D_i$ ,  $C_p$  (Tableau 5), ce transitoire ne devrait durer que quelques minutes.

Or cette expérience conduite entre HCl (pH0) et  $H_3PO_4$  (pH 1,4) fait apparaître une période transitoire d'une demi-journée pour passer du diagramme caractéristique de HCl à celui caractéristique de  $H_3PO_4$ . Par ailleurs, l'allure des diagrammes intermédiaires (Figure 16b) suggère de façon indubitable l'existence d'une non-stationnarité. Une partie du diagramme contient une constante de temps qui est très proche de celle de  $H_2PO_4^-$ . En revanche, la partie BF traduit le remplacement de  $Cl^-$  beaucoup plus étroitement liés, participant à la structure de la PANI. Ceux-là sont remplacés beaucoup plus lentement par  $H_2PO_4^-$ .

### IV.3.13. Comparaison électrode modifiée - membrane

Les réactions rédox dans le cas des électrodes modifiées pour PANI ont été étudiées intensivement ces dernières années principalement du point de vue grande capacité (charge) et stabilité de ces polymères pour les applications en batteries et en domaine électrochrome [28]. La participation des ions de la PANI comme matériel électroactif et plusieurs modèles différents ont été proposés jusqu'à présent pour prendre en compte l'échange d'ion entre la conversion de la leucoéméraldine à l'éméraldine [29].

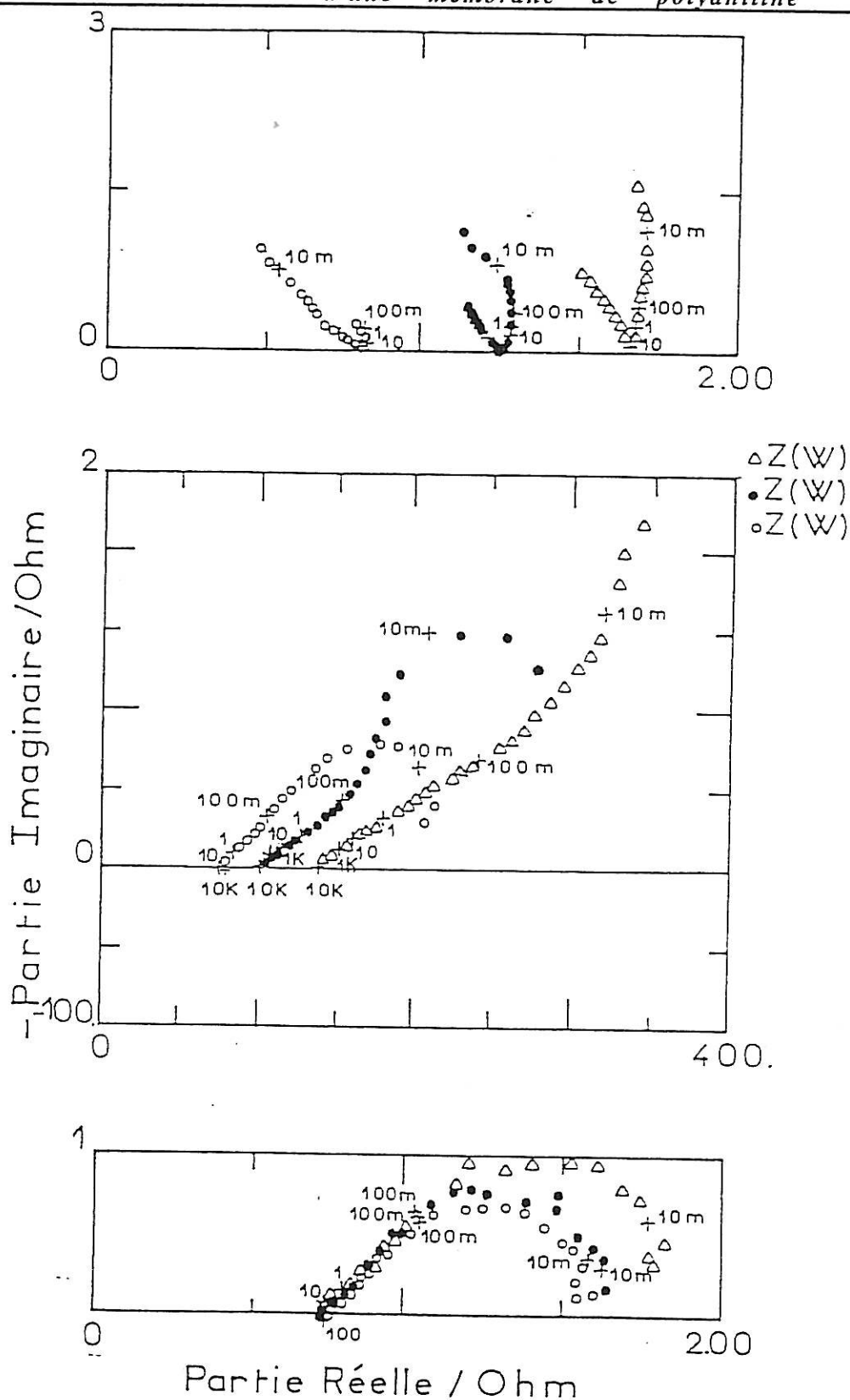
Comme nous l'avons signalé dans le cas de la membrane, deux paramètres sont importants pour les mécanismes rédox, le pH de la solution et le potentiel de l'électrode [16].

Dans le chapitre I, nous avons montré que l'impédance de l'électrode modifiée présente trois caractéristiques : une boucle HF, un domaine de Warburg et une droite capacitive en BF (Figure 17).

Évidemment, la boucle HF doit être attribuée à l'interface métal/polymère, puisqu'aucun caractère équivalent n'existe sur le diagramme de membrane. Les impédances du polymère en volume et la boucle HF ont des impédances très faibles.

La comparaison des résultats obtenus dans les deux géométries différentes permet d'établir l'existence d'une grande capacité à l'interface polymère/électrolyte.  $D_e$  ne peut être mesurée car il est beaucoup plus grand que  $D_i$ .

La boucle HF attribuée au transfert de charge apparaît sur l'électrode modifiée et pas sur la membrane, celle-ci correspond alors à l'interface métal-polymère.



**Figure 16 :**  
 Diagramme d'impédance d'une membrane de PANI  
 en milieu  $H_3PO_4$  à pH = 1,4  
 (La PANI est déjà traitée en milieu HCl pH=0).

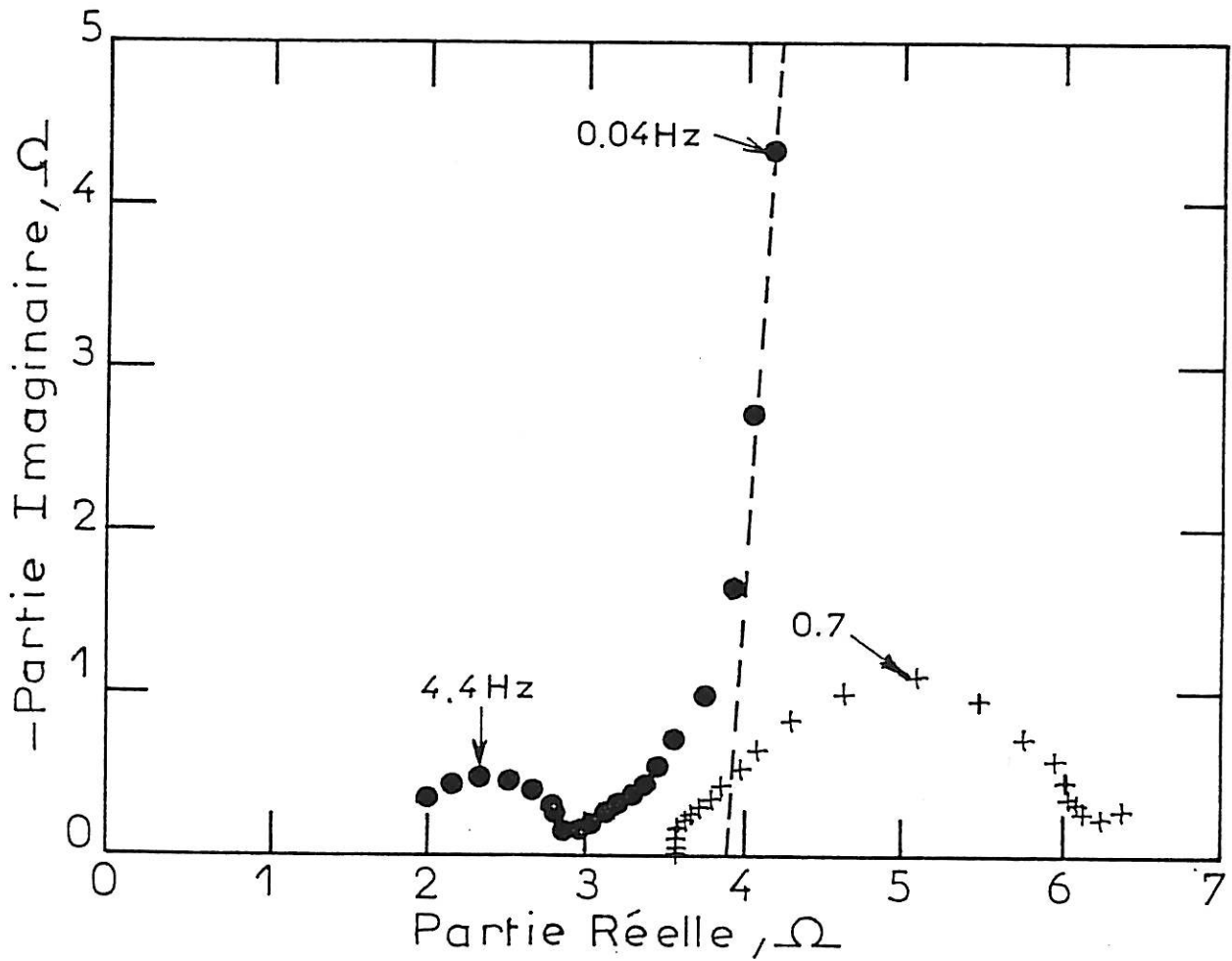


Figure 17 :  
 Diagrammes de Nyquist d'un film de PANI  
 fonctionnant soit en électrode modifiée (•),  
 soit en membrane (+) à pH=0.

Dans la partie théorique, Deslouis *et al* [16] ont remarqué que la partie Warburg correspond à  $\frac{R_i}{\sqrt{A}}$  pour l'électrode modifiée et à  $\frac{2R_i}{\sqrt{A}}$  pour la membrane. Afin de vérifier cette propriété, nous avons reporté sur la Figure 18 la partie imaginaire de l'impédance de la membrane pour les fréquences correspondant au domaine de Warburg en fonction de la partie imaginaire de l'impédance de l'électrode modifiée pour les mêmes fréquences. Les points ainsi obtenus s'alignent bien sur une droite de pente 2 en accord avec le modèle.

Un résultat important du calcul montre qu'une partie de l'impédance de diffusion est localisée aux interfaces avec pour conséquence que la capacité interfaciale se place en parallèle non seulement de la résistance de transfert de charge ionique, mais aussi de cette impédance de diffusion (voir circuit équivalent).

Le courant traversant l'interface métal/polymère est dû à la composante électronique tandis que celui qui traverse l'interface polymère/solution est purement ionique, le flux d'électrons s'annule à cette dernière.

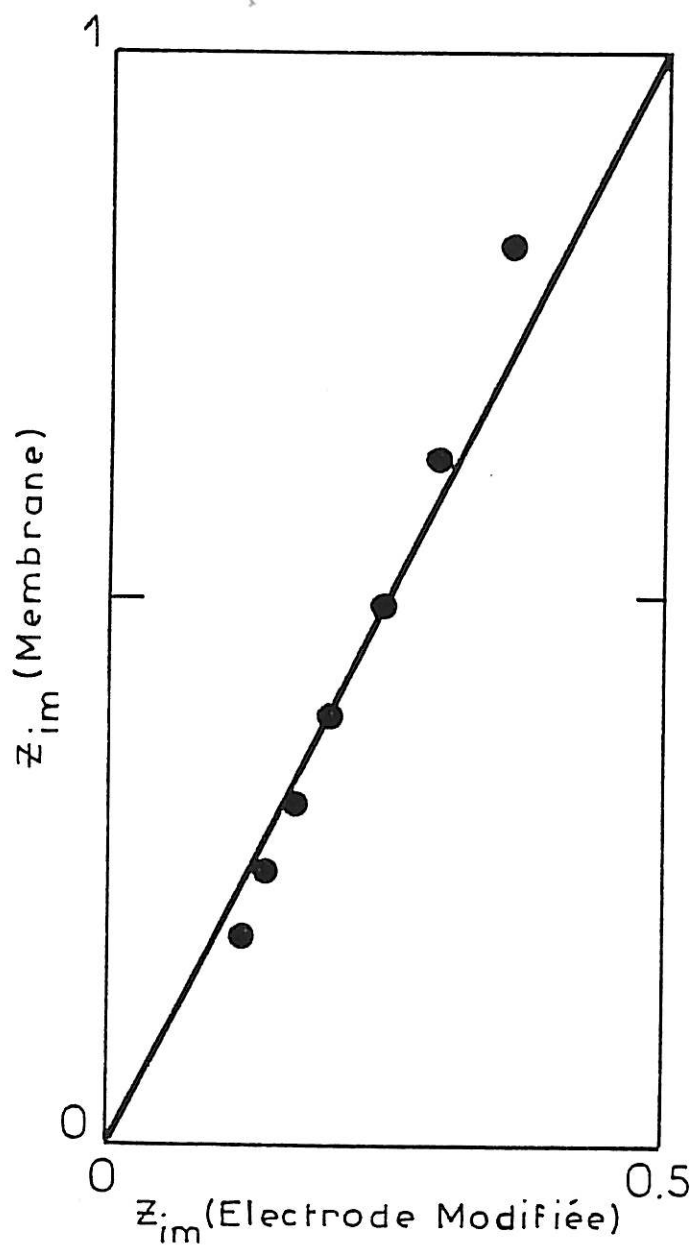
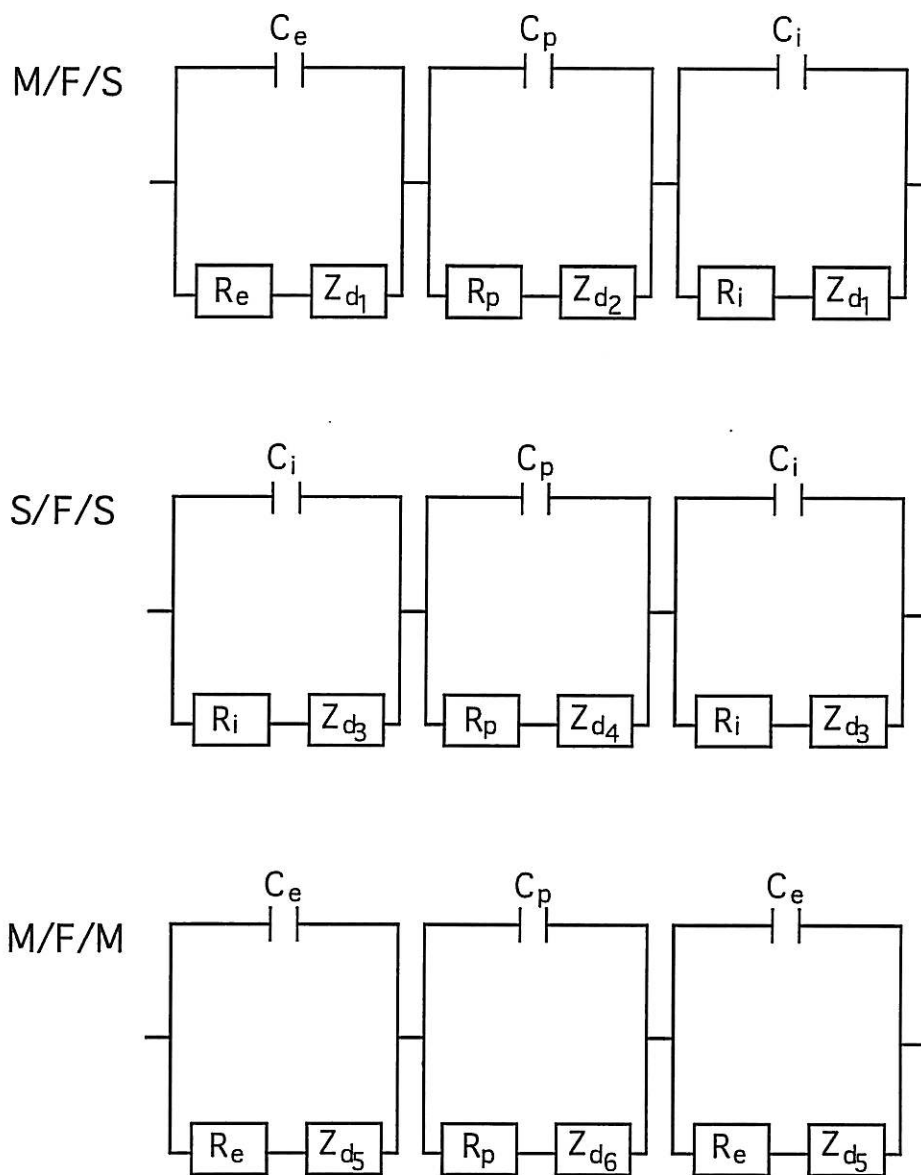


Figure 18 :  
Partie imaginaire de l'impédance de membrane en fonction de la partie  
imaginaire de l'impédance de l'électrode modifiée pour le même film,  
dans le domaine de Warburg.





**Circuit équivalent**

#### IV.3.14. Échange d'anion et de proton sur une électrode modifiée de PANI

Afin de comparer l'effet d'anion sur l'électrode modifiée avec nos résultats obtenus sur la membrane, nous présentons dans ce paragraphe les études effectuées par Barbero *et al* [30].

La PANI est électropolymérisée sur des électrodes d'Au, ils ont suivi l'échange d'ion entre le film polymérique et l'électrolyte en milieu acide (tel que HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

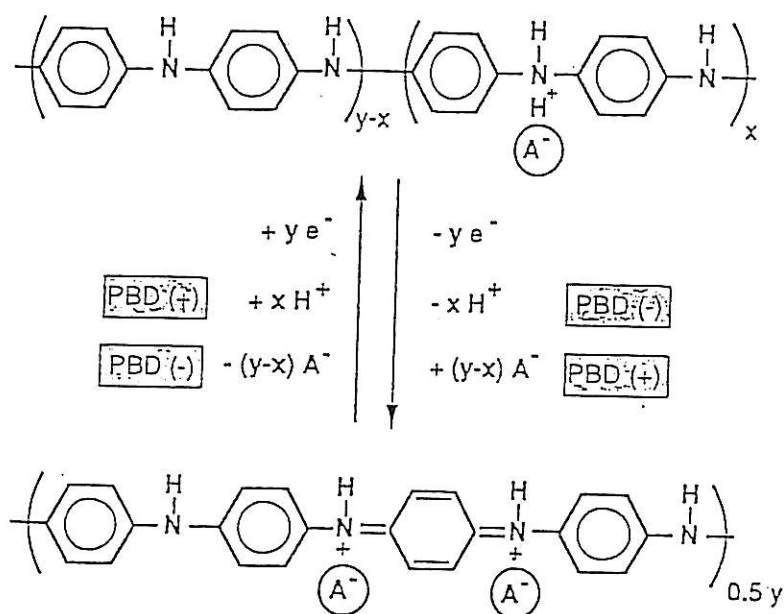
Par effet mirage, ils ont pu détecter que le proton comme l'anion sont échangés durant le premier processus d'oxydation. La réponse montre un signal PBD qui a deux signes opposés (un positif, l'autre négatif) durant le balayage anodique.

L'échange pur d'anion peut résulter d'une déflexion positive durant le balayage anodique et d'une déflexion négative pour un balayage inverse, ceci explique l'entrée et la sortie respective de l'anion. Cela est vrai pour des potentiels voisins de 0,3 V dans le balayage cathodique. Le signal PBD négatif avec un minimum à 0,47 V dans le balayage anodique et un maximum à 0,25 V pour un balayage inverse indique clairement un processus d'échange de proton additionnel. Ainsi, le déflectogramme peut être expliqué en supposant une libération de proton précédant l'entrée de l'anion durant l'oxydation et une libération consécutive d'anion et d'insertion de protons durant le balayage cathodique. Il est à noter qu'un pic négatif PBD s'observe au même potentiel d'oxydation de voltamétrie cyclique.

La PANI réduite est partiellement protonée et contient une quantité significative d'anions compensant la charge positive (voir schémas ci-après).

En oxydation,  $x$  protons sont expulsés et  $(y-x)$  anions A<sup>-</sup> sont insérés consécutivement pour maintenir l'électroneutralité.

La contribution relative du proton et de l'anion durant l'oxydation dépend du degré de protonation, qui est plus haut à plus faible valeur de pH. Dans le cas d'une PANI complètement protonée réduite ( $x=y$ ), seulement les protons sont libérés durant l'oxydation, alors que dans la forme réduite déprotonée de la PANI ( $x=0$ ), seulement les anions sont insérés, la forme oxydée est la même à pH acide.



### IV.3.15. Effet d'anions

Afin d'évaluer l'influence de certains anions sur le processus d'échange d'ions, le signal PBD est mesuré en HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HClO<sub>4</sub> à différentes concentrations d'acide. Le signal PBD est proportionnel à la concentration d'ion échangé par le film.

Il est clair que non seulement le pH mais aussi le type d'anions utilisé détermine la contribution relative du proton dans le processus d'oxydation.

Dans le cas de Cl<sup>-</sup>, le proton commence à être impliqué à un pH=0,5 alors que pour l'ion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> un pH de -0,5 est exigé. L'insertion est meilleure avec Cl<sup>-</sup>, elle se fait dans l'ordre suivant : SO<sub>4</sub><sup>-</sup> < ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup>

### IV.3.16. Conclusion

Dans ce travail, les propriétés électrochimiques des membranes de PANI ont été étudiées en milieux acides avec différents contre-ions par la technique d'impédance ac.

À partir de la comparaison des données expérimentales avec une expression théorique étudiée dans le chapitre III, les paramètres en volume et interfaciaux ont été caractérisés. La résistance de transfert de charge ionique a été trouvée négligeable pour tous les contre-ions aux pH acides.

Pour chaque système, la diffusivité polaronique était en général comprise entre 1 et 2 ordres de grandeur plus élevée que la diffusivité ionique. Une classification à partir des espèces ioniques les plus rapides jusqu'à celles les plus lentes a été établie suivant l'ordre suivant : chlorures, sulfates, nitrates, phosphates et perchlorates. Des degrés de dopage plus faibles de manière significative que ceux attendus ont été attribués du fait que le modèle ne tient pas compte de la présence d'électrolyte neutre due à la porosité du matériau.

Nous avons comparé les réponses obtenues sur une membrane de polymère et une électrode modifiée. Le fait que la membrane possède un seul type d'interface film/solution conduit à un courant transporté uniquement par les ions et l'ajustement est meilleur dans la partie basse fréquence. En plus, nous avons moins de paramètres à ajuster. Nous avons montré aussi qu'une partie de l'impédance de diffusion est localisée aux interfaces. La température d'évaporation du solvant NMP montre qu'il ne faut pas opérer à une température trop élevée car les propriétés de transport se dégradent.

## RÉFÉRENCES DU CHAPITRE IV

- [1] M.E. ORAZEM, P. AGARWAL, A.N. JANSSEN, P.I. WOJCIK, L.H. GARCIA-RUBIO, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 1903
- [2] a) P. ZOLTOWSKI, *J. Electroanal. Chem.*, 178 (1984) 11  
b) P. ZOLTOWSKI, *J. Electroanal. Chem.*, 260 (1989) 269
- [3] P. AGARWAL, O.D. CRISALLE, M.E. ORAZEM, L.H. GARCIA-RUBIO, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 4149
- [4] P. AGARWAL, M.E. ORAZEM, L.H. GARCIA-RUBIO, *J. Electroanal. Soc.*, 378 (1994) 51
- [5] P. AGARWAL, O.C. MOGHISSI, M.E. ORAZEM, L.H. GARCIA-RUBIO, *Corrosion*, 49 (1993) 278
- [6] M.E. ORAZEM, P. AGARWAL, C. DESLOUIS, B. TRIBOLLET, *J. Electrochem. Soc.*, sous presse
- [7] J.R. MACDONALD, L.D. POTTER Jr, *Solid State Ionics*, 23 (1987) 61
- [8] P. AGARWAL, M.E. ORAZEM, A. HISER, *Electrochem. Soc. Inc.*, Pennington, NJ (1991) 120
- [9] P. AGARWAL, M.E. ORAZEM, L.H. GARCIA-RUBIO, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1917
- [10] P. AGARWAL, M.E. ORAZEM, L.H. GARCIA-RUBIO, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 4159
- [11] M.E. ORAZEM, T. EL MOUSTAFID, C. DESLOUIS, B. TRIBOLLET, *J. Electrochem. Soc.*, sous presse
- [12] M. NECHTSCHHEIN, C. SANTIER, J.P. TRAVERS, J. CHROBOCZEK, A. ALIX, M. PIPERT, *Synth. Met.*, 18 (1987) 311
- [13] a) C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET, *J. Electroanal. Chem.*, 264 (1989) 57  
b) C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, C. PAGURA, B. TRIBOLLET, *J. Electrochem. Soc.*, 138/9 (1991) 2606
- [14] B. VILLERET, M. NECHTSCHHEIN, *Solid State Comm.*, 64/4 (1987) 435
- [15] S. TORRESI, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, R. TORRESI, *J. Electroanal. Chem.*, 290 (1990) 269
- [16] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET, *J. Phys. Chem.*, 98/11 (1994) 2936
- [17] J.C. CHIANG, A.G. MACDIARMID, *Synth. Met.*, 13 (1986) 193

- [18] S.H. GLARUM, J.M.J. MARSHALL, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 142
- [19] C. MENARDO, F. GENOUD, M. NECHTSCHHEIN, P. HANY, J.P. TRAVERS, *Springer Series in Sol. St. Sc.* 76, edited by Kuzmany (1987) 244
- [20] M. ANGELOPOULOS, A. RAY, A.G. MACDIARMID, A.J. EPSTEIN, *Synth. Met.*, 21 (1987) 21
- [21] M. ANGELOPOULOS, G.E. ASTURIAS, S.P. ERMER, A. RAY, E.M. SCHERR, A.G. MACDIARMID, M. AKHTAR, Z. KISS, A.J. EPSTEIN, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 160 (1988) 151
- [22] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET, M.A. VOROTYNTSEV, *J. Electrochem. Soc.*, 142/6 (1995) 1902
- [23] M. EL RHAZI, Thèse d'Université, Paris 6 (1992)
- [24] J. BRETT, Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymers Films, WEEPF, Moscou (Avril 1995)
- [25] C. DESLOUIS, G. MENGOLI, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET, *Proc. of the Symposium on "Advances in Corrosion Protection by Organics Coatings"*, ed. by D. Scantlebury at Kending Proc., Vol.89-13 (1989) 307
- [26] Z. CAI, C.R. MARTIN, *J. Electroanal. Chem.*, 360 (1991) 35
- [27] N. MERMILLIOD, F. PETIOT, J. TANGUY, *Synth. Met.*, 18 (1987) 7
- [28] F. GARNIER, G. TOURILLON, M. GAZARD, J. DUBOIS, *J. Electroanal. Chem.*, 148 (1983) 299
- [29] J.P. TRAVERS, M. NECHTSCHHEIN, *Synth. Met.*, 21 (1987) 135
- [30] C. BARBERO, M.C. MIRAS, O. HAAS, R. KOTZ, *J. Electrochem. Soc.*, 138/3 (1991) 669

# CHAPITRE V

## **ÉTUDE DU TRANSPORT MIXTE DANS LE CAS D'UNE MEMBRANE DE POLYPYRROLE PPy**





## V.1. INTRODUCTION

Bien que les études sur les caractéristiques électrochimiques du PPy soient assez nombreuses, certains aspects du comportement de ce polymère doivent encore être éclaircis.

Le PPy a une stabilité particulièrement importante dans son état conducteur, il possède une bonne conductivité qui permet d'envisager de très nombreuses applications telles que les revêtements protecteurs utilisés contre la corrosion des métaux oxydables [1].

Le développement de tels polymères nécessite une maîtrise de l'évolution des propriétés de conduction dans leur ambiance d'utilisation.

Afin de contribuer à la résolution de ces problèmes, nous avons entrepris une étude de membrane de PPy en faisant varier les paramètres qui influencent les processus de transport (composition de l'électrolyte, épaisseur de la membrane).

Le PPy est hydrophile, il peut être oxydé dans l'eau. Les sites radicaux (polarons) sont formés sur les chaînes polymériques. Pour respecter la condition d'électroneutralité dans le PPy, à ce processus est associée une incorporation d'anion. Il a été établi que ces contre-ions sont mobiles dans la matrice polymérique [2]. Comme nous l'avons signalé (dans la partie sur PANI, chapitre IV), le phénomène de transport dans les polymères conducteurs est reconnu comme transport mixte, c'est-à-dire ionique et électronique [3].

Nous avons étudié le PPy dans deux configurations différentes :

- a) la première est la configuration symétrique solution/membrane/solution qui donne des informations à l'état stationnaire sur la conduction ionique seulement ;
- b) la deuxième est la configuration asymétrique métal/film/solution, cette dernière donne des informations sur le transport électronique et ionique.

Bien que ces deux configurations soient accessibles expérimentalement, la plupart des travaux ont été réalisés sur des systèmes asymétriques (b). L'inconvénient de la configuration électrode modifiée dite asymétrique est de faire intervenir deux interfaces de nature différente.

Alors que dans le cas de la configuration (a) seule l'interface film/solution est mise en jeu. Cette dernière exige des films qui possèdent une tenue mécanique suffisante.

Ce chapitre expose une étude sur des films de PPy considérés sous les deux géométries (a et b).

Pour chaque géométrie nous avons étudié l'influence des paramètres suivants :

- l'épaisseur du film polymérique ;
- la composition de l'électrolyte (soit le cation ou l'anion est échangé afin de tester les propriétés permisélectives du PPy) ;
- la concentration de l'électrolyte (afin de tester les modèles cinétiques de l'impédance du film polymérique [4,5]. Pour vérifier en particulier si la concentration de l'anion dans le film dépend uniquement de son état de charge et non pas de la concentration de l'électrolyte) ;
- la durée de l'immersion du film dans les électrolytes appropriés.

## **V.2. ÉTUDE DU TRANSPORT MIXTE DANS UNE MEMBRANE DE PPy**

Comme décrit dans le chapitre II, les membranes de PPy sont préparées électrochimiquement dans un milieu non aqueux, contenant le tétraéthylammonium tosylate et l'acétonitrile. Les propriétés de transport examinées par spectroscopie d'impédance ac ont été effectuées dans un milieu aqueux contenant plusieurs variétés d'anions et de cations. Ainsi, il était attendu que l'échange ionique (et le solvant présent au départ dans le film) avec l'électrolyte exige un certain temps après le transfert dans le milieu aqueux pour atteindre l'état d'équilibre.

La Figure 1 correspond à une boucle diffusionnelle, cependant nous remarquons que la pente de la partie Warburg est nettement inférieure au 45° attendu. Un ajustement dans ce domaine haute fréquence n'est donc pas possible avec le modèle présenté au chapitre III, il conduirait à des valeurs erronées des paramètres impliquées.

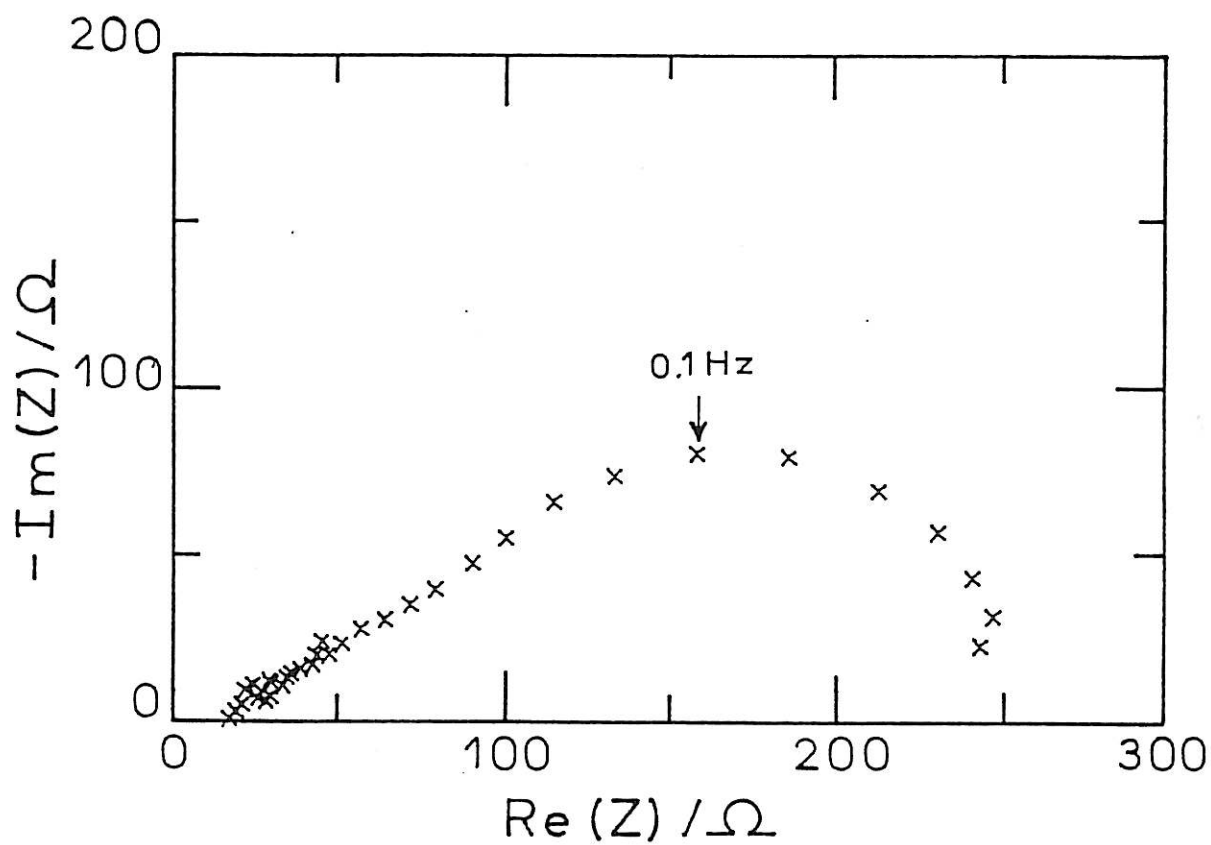


Figure 1 : Diagramme d'impédance ac d'une membrane de PPy (15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Représentation de Nyquist.

Murray et Burgmayer [6] ont étudié la perméabilité d'une membrane de PPy placée entre deux grilles d'or. La représentation de Nyquist de leur diagramme d'impédance montre un demi-cercle attribué au transfert ionique uniquement à l'interface P/S. Ces auteurs ont calculé la valeur du coefficient de diffusion ionique de  $\text{Cl}^-$ , il est de  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ . Ce résultat est faible par rapport à ceux que nous avons trouvés, mais il faut préciser que les mesures de Murray et Burgmayer ont été obtenues sur un film à l'état réduit.

### V.3. ÉTUDE DU TRANSPORT MIXTE DANS LE CAS D'UNE ÉLECTRODE MODIFIÉE DE PPy

Les diagrammes d'impédance d'une électrode modifiée par un film de PPy montrent l'existence d'une boucle en haute fréquence attribuée au transfert de charge à l'interface métal/polymère puis un domaine de Warburg suivi d'une montée verticale qui correspond à la capacité basse fréquence qui est généralement observée en voltamétrie cyclique sous forme d'un plateau de courant apparaissant après le pic d'oxydation. Nous avons constaté que le domaine de Warburg est très déformé à la fois pour la membrane et pour l'électrode modifiée. Sur la Figure 2 nous avons représenté les diagrammes correspondant d'une part à la configuration asymétrique (EM) et d'autre part à la configuration symétrique (membrane). Les courbes théoriques obtenues après ajustement sont également tracées sur cette figure. Nous constatons une légère dispersion en basse fréquence pour l'électrode modifiée alors que l'accord est satisfaisant pour la membrane.

Électrolyte	d/ $\mu\text{m}$	$R_i/\Omega$	$R_e/\Omega$
1M NaCl	15	0,11	0,5
1M NaCl	30	0,24	1,0
1M NaCl	45	0,24	0,9
1M $(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$	15	0,34	1,8
1M $(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$	30	0,29	1,0
1M $(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$	45	0,41	0,5

*Tableau 1 : Résistance de transfert de charge de films PPy en fonction de l'épaisseur et de cations différents.*

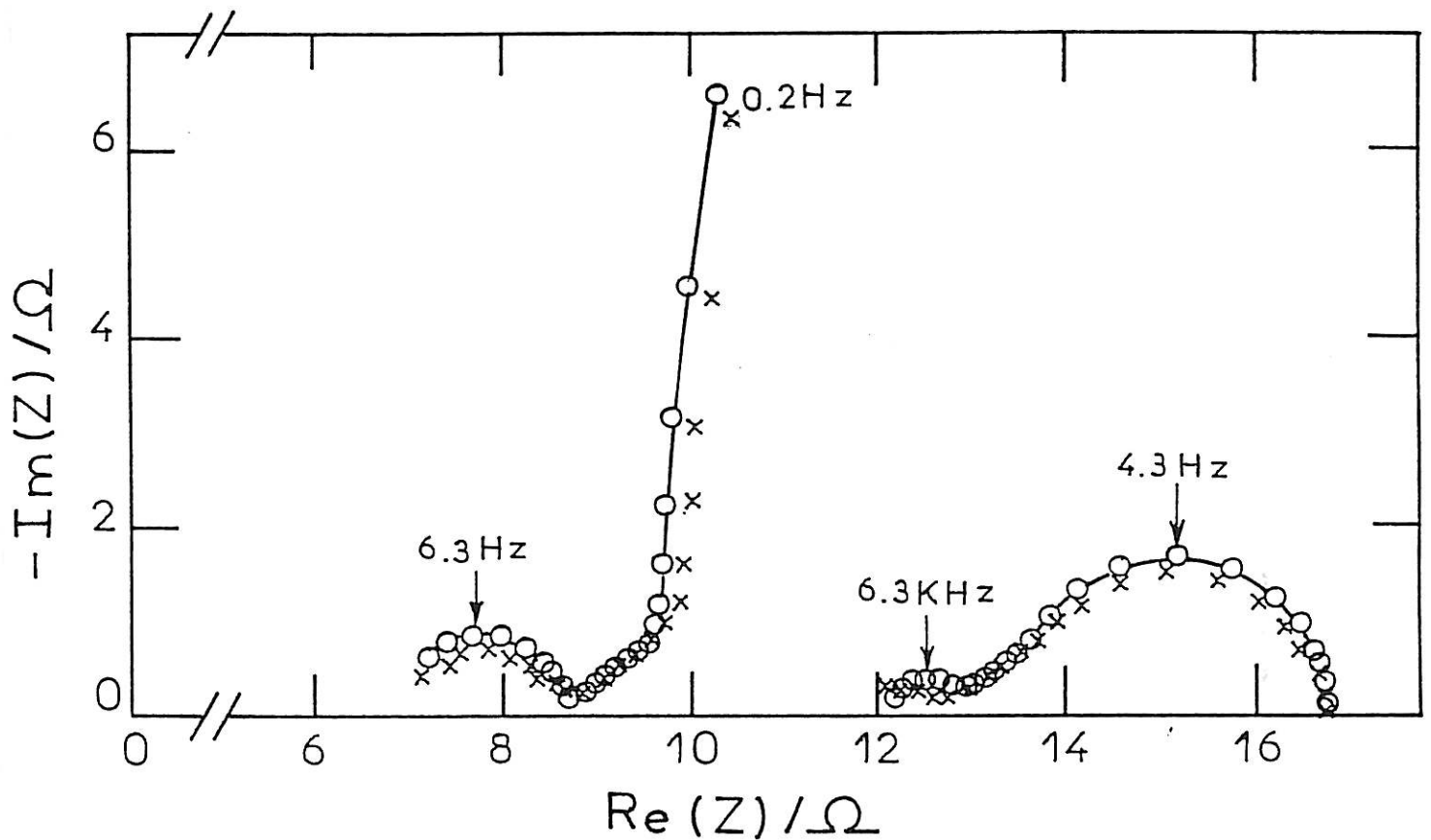


Figure 2 : Comparaison des diagrammes d'impédances ac expérimentales (x) et calculées (représentation de Nyquist) d'un film de PPy ( $15 \mu\text{m}$ ) dans  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ .

a) dans le cas d'une membrane ; b) dans le cas d'une électrode modifiée  
Paramètres employés pour la courbe théorique :

$$R_i = 0,35\Omega, C_i = 0,13 \text{ mF}, D_i = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, R_e = 1,8\Omega, C_e = 0,01 \text{ mF}, \\ D_e = 1000 \text{ cm}^2/\text{s}, R_p(D_i+D_e) = 1,2 \cdot 10^{-5}\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{s}, R_{inf} = 80\Omega.$$

Sur le Tableau 1, nous présentons les valeurs ajustées des résistances de transfert ionique et électronique dans les interfaces film PPy/électrolyte et métal/film PPy. L'électrolyte utilisé est soit NaCl (1M), soit  $(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ . Les valeurs ajustées sont un peu dispersées. La résistance de transfert de charge a une valeur plus grande à l'interface métal/polymère qu'à l'interface polymère/solution.

Tanguy *et al* [7] interprètent l'effet capacitif par un phénomène de surdopage du polymère, ils considèrent qu'une partie des ions dopants superficiellement liés à la chaîne du polymère suivent le signal alternatif basse fréquence et donnent lieu à l'effet capacitif observé. Ces ions peuvent relaxer avec un temps de relaxation relativement court (10 secondes). L'autre partie des ions dopants, plus fortement liés à la chaîne, ne peuvent relaxer même à très basse fréquence et ne sont libérés qu'à un potentiel nettement inférieur au potentiel rédox. Ceci permet d'interpréter la forme très dissymétrique des courbes de voltamétrie cyclique (Figure 3).

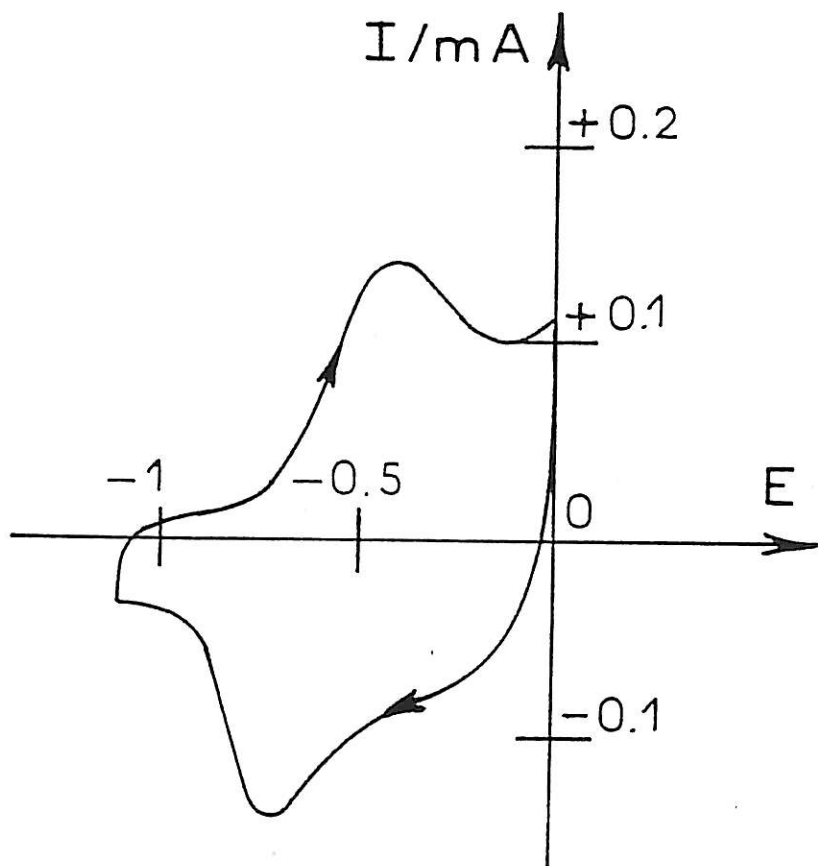
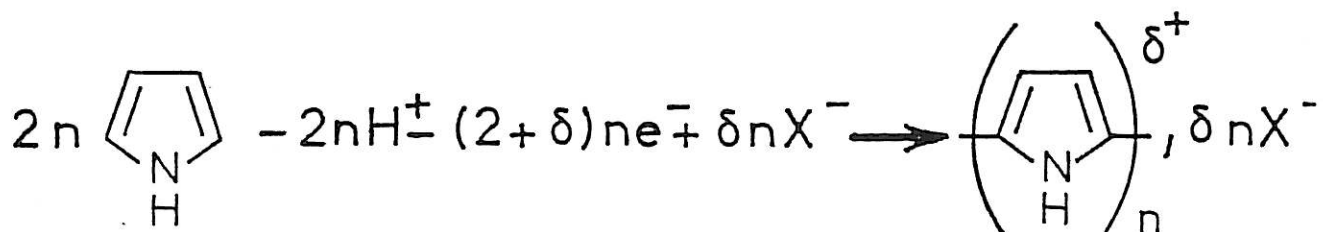


Figure 3 : Voltamétrie cyclique d'un film de PPy (obtenu par oxydation du pyrrole dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  par  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $v = 1 \text{ mV/s}$  dans l'acétonitrile 0,1M en  $\text{NEt}_4\text{Cl}$ .

Après la synthèse, le polymère se trouve à l'état oxydé, le potentiel d'oxydation du monomère étant supérieur à celui du polymère [8].

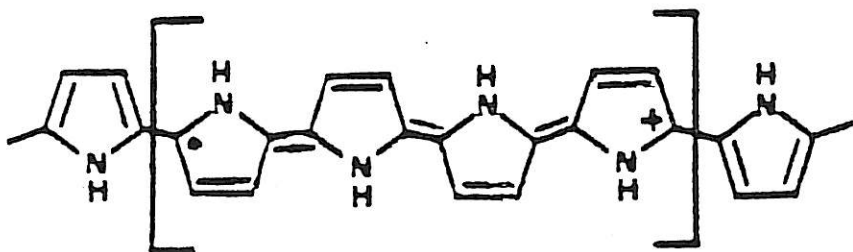
L'équation globale de la synthèse de PPy :



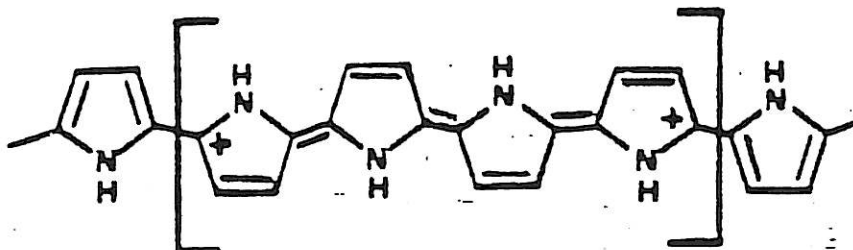
$\delta$  représente le taux de dopage du polymère et X l'anion dopant. Le potentiel d'équilibre varie entre -0,5 et 0,2V (vs SCE). Il varie selon le mode de synthèse et la nature de l'électrolyte de cyclage [9].

Les études couplées R.P.E. électrochimie [10] ont montré l'existence de deux types de porteurs de charge dans le polymère.

Le premier est appelé polaron (c'est le radical cation) :



l'autre est appelé bipolaron (c'est le dication) :



Plusieurs auteurs se sont intéressés aux recherches concernant le PPy. Il possède une bonne stabilité qui renforce l'intérêt de ses propriétés électriques et optiques. Gregory *et al* [11] ont synthétisé chimiquement le PPy en utilisant le  $\text{FeCl}_3$  comme oxydant, ils l'ont dopé avec du sulfonate aromatique à des températures variant entre 60 et 140°C.

La décroissance de la conductivité de PPy en fonction du temps est contrôlée par un mécanisme diffusionnel. La constante de temps associée à un tel mécanisme est faible, de l'ordre de  $10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$ .

Pernaut *et al* [12] ont montré que la capacité des films PPy synthétisé électrochimiquement était proportionnelle à la charge faradique de ce dernier (la charge faradique étant la partie non capacitive de la charge totale).

#### V.4. ÉVOLUTION DE LA RÉSISTANCE $R_{dc}$ AVEC LE TEMPS D'IMMERSION

Les membranes de PPy ont été préparées par électropolymérisation à partir d'une solution non aqueuse d'acétonitrile et de tétraéthylammonium tosylate. Les mesures d'impédance ac permettant de les caractériser ont été effectuées en milieu aqueux contenant différents anions et cations. Ainsi, nous pouvons penser que l'échange d'ions (et de solvant), présents à l'origine dans le film, avec ceux de l'électrolyte, prendra un certain temps après le transfert de la membrane dans l'électrolyte aqueux. Pendant cet échange, les propriétés du film vont évoluer jusqu'à un état stationnaire. Afin de suivre cette évolution, nous avons mesuré la résistance en régime continu  $R_{dc}$  d'un film. Les résistances  $R_{dc}$  corrigées de la contribution de l'électrolyte mesurée en l'absence de la membrane sont portées sur la Figure 4.

Nous avons remarqué une chute brutale pendant les cinq premiers jours. Après, il y a apparition d'un plateau. Les membranes immergées dans trois solutions de concentrations différentes (0,1 ; 1,0 et 3,0M) présentent le même comportement. Quelques différences sont observées au début et à la fin de la manipulation. Il faut noter que la résistance  $R_{dc}$  devient indépendante du temps après une semaine d'immersion et que la valeur limite de  $R_{dc}$  varie bien comme l'inverse de la concentration en sel.

Nous pouvons donc supposer que le temps exigé pour l'échange ionique est contrôlé par une diffusion ionique lente (l'ion entre ou sort du film).

Le temps d'équilibre nécessaire pour l'échange ionique augmente avec le carré de l'épaisseur du film. Cependant, comme nous avons choisi comme valeur maximale l'épaisseur  $45 \mu\text{m}$  pour les études spectroscopiques d'impédances, le temps d'équilibration déduit de la Figure 4 sera un majorant pour les membranes plus fines. Toutes ces expériences seront effectuées sur des films PPy trempés dans les solutions électrolytiques pendant 14 à 16 jours.



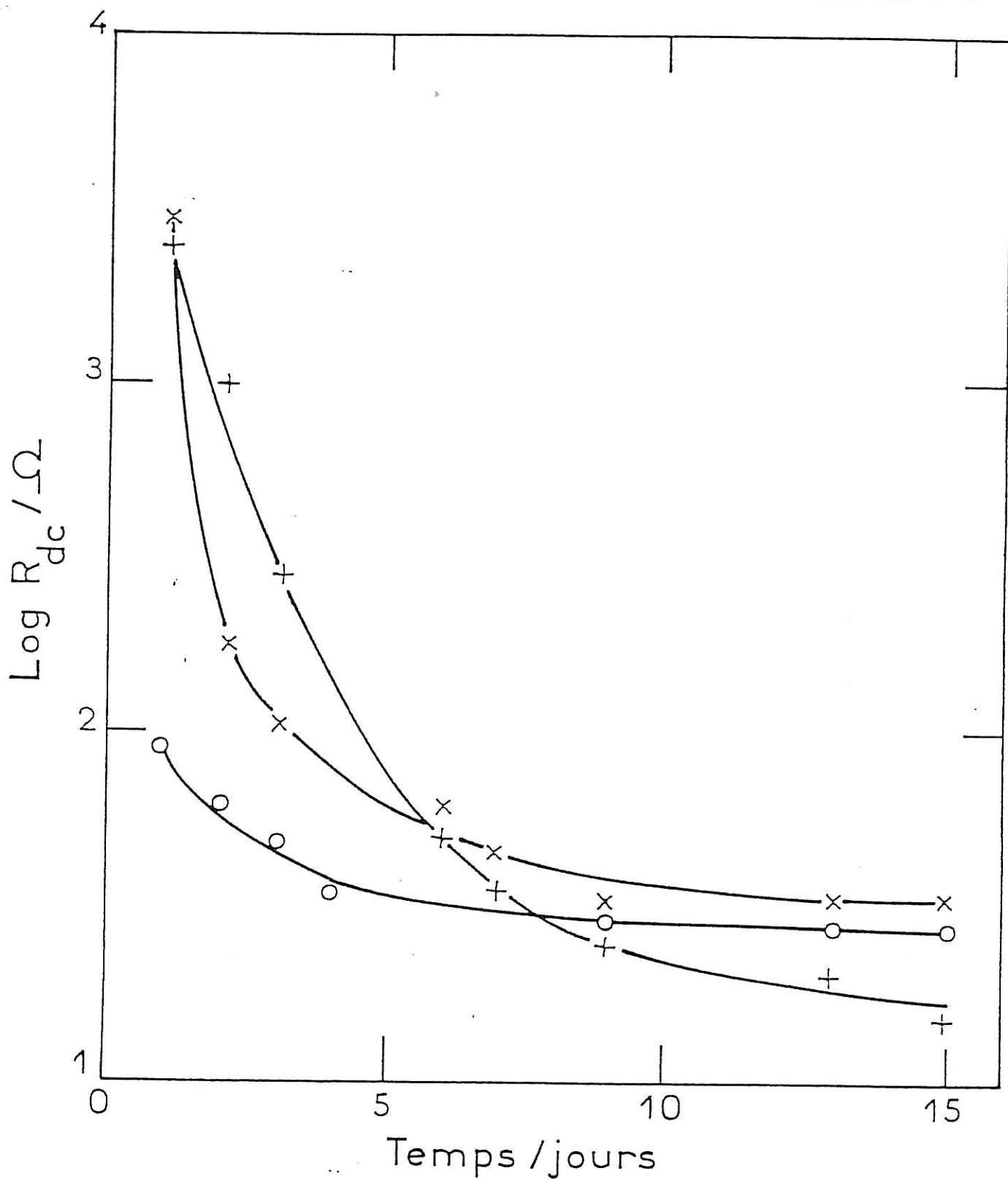


Figure 4 : Évolution de la résistance  $R_{dc}$  d'une membrane de PPy  
( $d = 45 \mu\text{m}$ ) immergée dans une solution NaCl  
à différentes concentrations  
0,3M (x) ; 1,0M (o) et 3,0M (+).

### V.5. DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS SUR LES DEUX GÉOMÉTRIES DE PPy

La comparaison des résultats obtenus dans les deux configurations permet d'expliquer le comportement électrochimique du PPy ainsi que les processus de transport.

La Figure 2 montre les diagrammes d'impédance ac effectués sur un film de PPy (épaisseur 15  $\mu\text{m}$ ) utilisé dans les deux géométries. Les diagrammes en représentation de Nyquist sont comparés avec les courbes théoriques calculées à partir des modèles détaillés dans le chapitre III [13,14].

Nous rappelons les expressions des impédances :

pour une membrane :

$$Z_M(\omega) = \frac{2Z_i}{1 + j\omega C_i Z_i} + Z_p \quad (1)$$

pour une électrode modifiée :

$$Z_{M.E}(\omega) = \frac{Z_e}{1 + j\omega C_e Z_e} + \frac{Z_i}{1 + j\omega C_i Z_i} + Z_p \quad (2)$$

L'ajustement des paramètres se fait en deux étapes :

- Première étape : Analyse des résultats dans la configuration membrane.

En appliquant les techniques d'ajustement de paramètres présentées chapitre III et en supposant  $D_e \gg D_i$ , les valeurs de  $R_i$ ,  $C_i$ ,  $D_i$  et le produit  $R_p D_e$  sont obtenus.

- Deuxième étape : Analyse des résultats dans la configuration électrode modifiée.

On fixe les paramètres aux valeurs obtenues dans l'étape précédente, puis on ajuste les paramètres non déterminés au cours de la première étape ( $R_e$ ,  $C_e$ ,  $D_e$  et  $R_{inf}$ ).  $R_{inf}$  est placée en parallèle avec l'impédance d'EM d'une manière empirique pour prendre en compte le fait que l'électrode n'est pas parfaitement bloquante.

$D_e$  est toujours très supérieur à  $D$ , en accord avec l'hypothèse précédente, sa valeur est donc mal définie (voir chapitre III). Les valeurs trouvées pour les autres paramètres sont :

$$\begin{array}{lll} R_i = 0,35\Omega ; & C_i = 0,13 \text{ mF} ; & D_i = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} ; \\ R_e = 1,8\Omega ; & C_e = 0,01 \text{ mF} ; & R_p D_e = 1,2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{s} \\ \text{et } R_{\text{inf}} = 80\Omega \end{array}$$

Sur les Figures 2 et 5, nous représentons les diagrammes de Nyquist et les courbes des parties réelles et imaginaires.

Les résultats obtenus montrent que les modèles développés dans le chapitre III [13] sont capables de décrire correctement le comportement des films de PPy dans les deux configurations, avec le même jeu de paramètres. Ce qui est particulièrement intéressant, c'est la répartition de la résistance de transfert de charge. À partir de la réponse de la membrane (ou seule une sorte d'interface existe polymère/solution),  $R_i$  peut être déterminée. Connaissant  $R_i$ , l'ajustement des réponses sur les EM donne une valeur bien déterminée de  $R_e$ , même dans le cas où les deux boucles de transfert de charge ne sont pas bien résolues. Le coefficient de diffusion  $D_i$  a pour valeur  $3,1 \cdot 10^{-6}$ , celle-ci est dix fois plus faible que celle obtenue dans un électrolyte [16]. Tandis que  $D_e$  n'est pas accessible, la concentration des sites échangeurs d'électrons et d'ions  $C_p = \frac{kTd}{e^2 R_p D}$  a pour valeur 0,037M.

$D_e$  est toujours très grand devant  $D_i$ , ce qui a pour conséquence que si les paramètres du transport ionique sont déterminés avec une bonne précision, cela n'est pas le cas pour les paramètres du transport électronique. Ainsi par la suite nous nous intéresserons plus particulièrement à la variation de  $D_i$  et  $C_p$  en fonction de l'épaisseur de la membrane et de la nature et de la concentration de l'électrolyte.

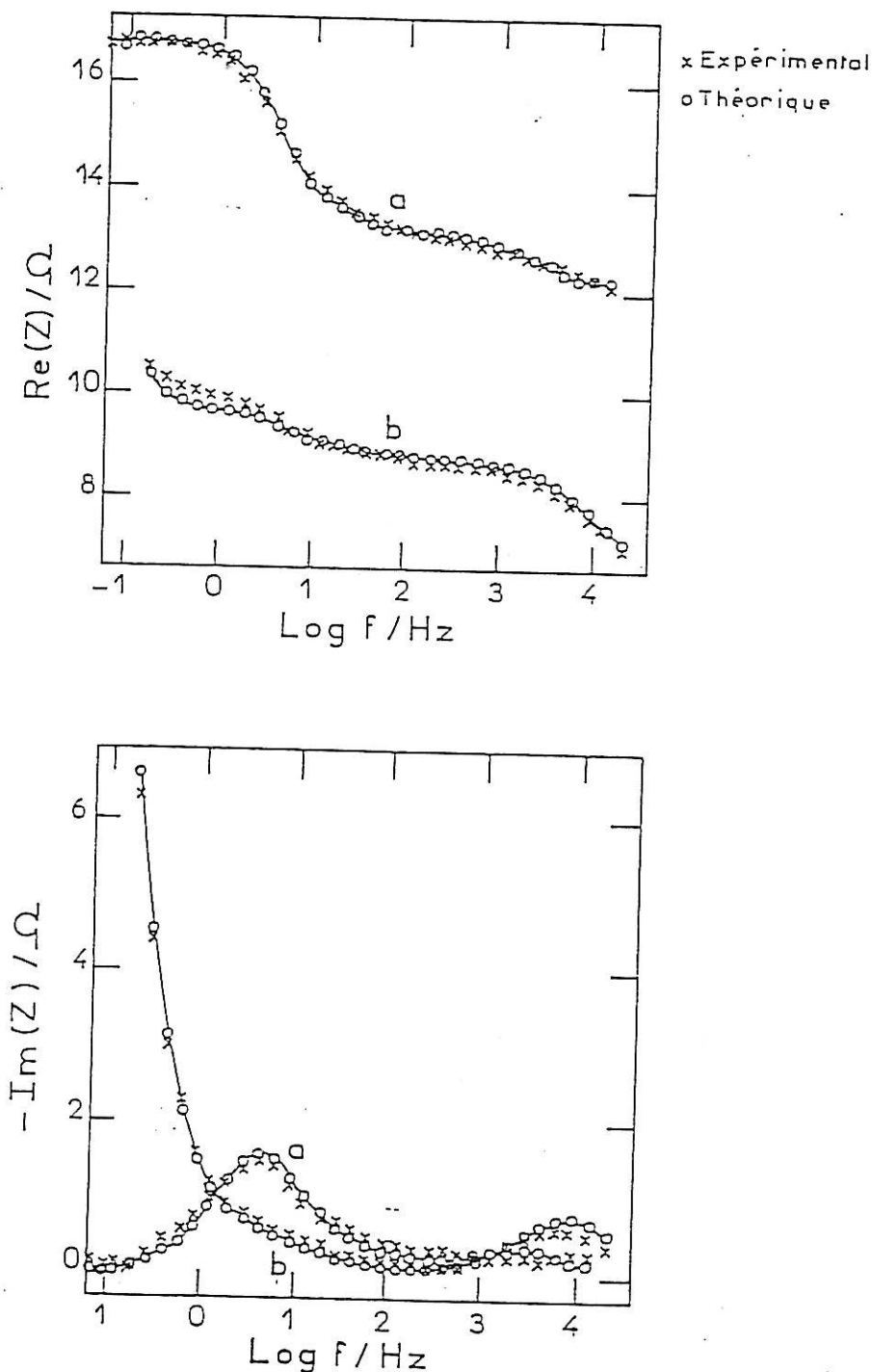


Figure 5 : Comparaison des diagrammes d'impédances ac expérimentales (x) et calculées (parties réelle (a) et imaginaire (b)) en fonction de la fréquence d'un film de PPy ( $15 \mu\text{m}$ ) dans  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  1M dans le cas d'une membrane et d'une électrode modifiée. Les mêmes paramètres que pour la Figure 2 sont employés pour les courbes théoriques.

### V.6. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ÉLECTROLYTE SUR $D_i$ ET $C_p$

Cette étude nous a permis de calculer le coefficient de diffusion  $D_i$  et le taux de dopage  $C_p$  par le modèle détaillé dans le chapitre III. Le Tableau 2 montre la dépendance de  $D_i$  et  $C_p$  avec la concentration de NaCl.

$D_i$  croît avec l'augmentation de la concentration de NaCl, tandis que  $C_p$  est indépendante de cette dernière.

Épaisseur du film PPy en $\mu\text{m}$	Temps d'immersion en jours	[NaCl] en M	$D_i$ en $\text{cm}^2/\text{s}$	$C_p$ en $\text{ML}^{-1}$
45	15	0,3	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
45	15	1,0	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
45	15	3,0	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$

**Tableau 2 : Variation de  $D_i$  et  $C_p$  en fonction de [NaCl].**

Le résultat trouvé pour  $C_p$  est en bon accord avec les hypothèses décrites dans les références 4 et 5, tandis que l'augmentation de  $D_i$  avec la concentration de NaCl est inattendue sur la base du modèle développé par Vorotyntsev *et al* [13], mais confirme les observations faites par Pickup *et al* [15] qui montre que la conductivité ionique du PPy et de ses dérivés dépend fortement de la conductivité de la solution.

### V.7. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU FILM ET DE LA NATURE DE L'ANION SUR $D_i$ , $C_p$

En suivant la procédure décrite et les paragraphes précédents, nous avons analysé nos résultats d'impédance ac obtenus pour des membranes de différentes épaisseurs en présence de différents électrolytes. L'ensemble de ces résultats est présenté sur le Tableau 3.

Épaisseur du film PPy	Anion	$D_i/\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$C_p/\text{ML}^{-1}$
15	Chlorure	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
30	Chlorure	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
45	Chlorure	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
15	Perchlorate	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
30	Perchlorate	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
45	Perchlorate	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
15	Sulfate	$8,2 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
30	Sulfate	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
45	Sulfate	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
15	Tosylate	$\approx 1 \cdot 10^{-9}$	$\approx 1 \cdot 10^{-2}$

**Tableau 3 : Influence de la nature de l'anion (solution contenant  $\text{Na}^+1\text{M}$ )  
et de l'épaisseur du film PPy sur  $D_i$  et  $C_p$ .**

#### IV.7.1. Influence de l'épaisseur

Les résultats expérimentaux montrent que pour un anion donné,  $D_i$  et  $C_p$  sont sensiblement indépendants de l'épaisseur du film polymérique. À titre d'exemple, les résultats pour les chlorures sont regroupés dans le Tableau 4.

Cette invariance de  $D_i$  et  $C_p$  correspond à des films de PPy étudiés après un temps d'immersion suffisamment long pour que l'échange ionique soit achevé, et pour lequel on suppose la structure du film polymérique indépendante de l'épaisseur.

Épaisseur PPy/ $\mu\text{m}$	Anion	$D_i/\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$C_p/\text{ML}^{-1}$
15	Chlorure	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
30	Chlorure	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
45	Chlorure	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$

Tableau 4

L'invariance de  $D_i$  et  $C_p$  avec l'épaisseur de la membrane est en bon accord avec les conclusions de Pickup *et al* [15]. Leur étude a porté sur le phénomène de transport ionique du poly[1-méthyl-3(pyrrol-1-ylméthyl)pyridinium] (PolyMPMP<sup>+</sup>) en présence d'anion I<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>. Ils concluent qu'en faisant varier l'épaisseur des films (Poly MPMP<sup>+</sup>), le coefficient de diffusion ionique reste inchangé.  $D_i$  est indépendant de l'épaisseur du film et de la concentration de [I<sup>-</sup>].

### V.7.2. Influence de la nature de l'anion sur $D_i$ , $C_p$

Pour un film d'épaisseur bien défini (exemple 15  $\mu\text{m}$ ), nous avons étudié le transport ionique dans divers d'électrolytes.

$D_i$  dépend fortement de la taille de l'anion, plus sa taille est faible, plus son coefficient de diffusion est élevé. Les valeurs de  $D_i$  calculées pour un film PPy (15  $\mu\text{m}$ ) sont présentées dans le Tableau 5 suivant :

Épaisseur de PPy $\mu\text{m}$	Anion	$D_i/\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$C_p/\text{ML}^{-1}$
15	Chlorure	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
15	Perchlorate	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
15	Sulfate	$8,2 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
15	Tosylate	$\approx 1 \cdot 10^{-9}$	$\approx 1 \cdot 10^{-2}$

Tableau 5

$$D_i \text{ chlorure} > D_i \text{ perchlorate} > D_i \text{ sulfate} > D_i \text{ tosylate}$$

Ce classement est en bon accord avec les résultats trouvés par Newman [16] dans le cas des solutions diluées.

Bull *et al* [17] ont montré par impédance ac que les films PPy oxydés déposés sur électrode solide sont perméables aux solvants et à l'électrolyte. Ainsi, ils se comportent comme une couche poreuse et les réactions électrochimiques s'effectuent à l'interface polymère/solution ou l'interface métal/polymère. Jakobs *et al* [18] sont arrivés à la même conclusion.

Par contre, Pickup *et al* [19,20] ont montré que le modèle d'électrode poreuse n'est pas entièrement satisfaisant.

Le PPy est décrit comme un échangeur d'anions, c'est pourquoi la forte dépendance de la nature de l'anion sur l'impédance de la membrane n'est pas surprenante.

À l'exception des expériences effectuées en présence du tosylate, nous avons obtenu des valeurs de  $C_p$  comprises entre 0,025 et 0,037 pour les autres anions. Comme cela était déjà observé dans le cas de la PANI [21], ces valeurs sont inférieures au maximum possible de la concentration des sites d'échange ions-électrons, celle-ci dans le cas du PPy est supérieure à 1M.

Nous présentons dans le Tableau 5 les résultats que nous avons obtenus en faisant varier l'épaisseur de film PPy ainsi que la nature de l'anion. Les travaux effectués par Murray *et al* [22] sur les membranes PPy échangeuses d'ions, ainsi que les travaux de Pickup [20] sur les films PPy et PMPMP<sup>+</sup> en présence de plusieurs anions, amènent à la même conclusion. Ces résultats ont permis de comprendre et de proposer une interprétation plus précise sur le transport ionique à travers le polymère PPy dans les deux configurations métal/film/solution et solution/film/solution.



### V.8. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR ET DE LA NATURE DU CATION SUR $D_i$ ET $C_p$

Nous avons effectué des mesures d'impédance sur des films PPy d'épaisseurs différentes dans une solution contenant différents types de cation (Tableau 6).

Épaisseur du film PPy	Cation	$D_i/\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$C_p/\text{ML}^{-1}$
15	$\text{Na}^+$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
30	$\text{Na}^+$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
45	$\text{Na}^+$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
15	$\text{H}^+$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
30	$\text{H}^+$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
45	$\text{H}^+$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
15	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
30	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
45	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$

**Tableau 6 : Influence de la nature du cation (solution contenant  $\text{Cl}^-1\text{M}$ )  
et de l'épaisseur du film PPy sur  $D_i$  et  $C_p$ .**

#### V.8.1. Influence de l'épaisseur

Les valeurs déduites des ajustements montrent que  $D_i$  et  $C_p$  sont pratiquement indépendants de l'épaisseur du film PPy.

Par exemple, en présence de  $\text{Na}^+$ , nous obtenons les résultats suivants :

Épaisseur du film PPy	Cation	$D_i/\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$C_p/\text{ML}^{-1}$
15	$\text{Na}^+$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
30	$\text{Na}^+$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
45	$\text{Na}^+$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$

Les résultats fournis par Pickup [20] confirment cette conclusion.

V.8.2. Influence de la nature du cation sur  $C_p$  et  $D_i$ 

Les résultats exposés dans le Tableau 7 montrent que  $D_i$  dépend de la nature du cation (pour un ion  $Cl^-$  classique), alors que la variation de  $C_p$  reste faible et du même ordre de grandeur que celle observée dans le Tableau 3. Bien que les valeurs de  $D_i$  soient moins étendues que celles observées lorsque l'on fait varier l'anion, une différence significative est observée entre HCl et les autres solutions.

Épaisseur du film de PPy	Cation	$D_i/cm^2.s^{-1}$	$C_p/ML^{-1}$
15	$Na^+$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
15	$H^+$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
15	$(CH_3)_4N^+$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$

Tableau 7

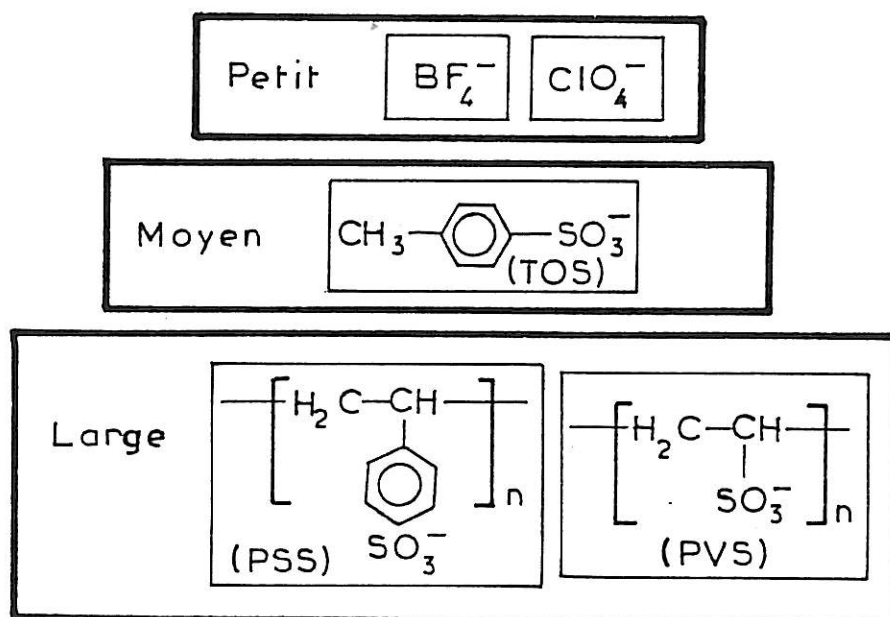
L'effet du remplacement de  $Na^+$  par  $H^+$  est étudié dans des solutions de sulfate. Pour  $Na_2SO_4$ , quand le pH de la solution est fixé à 2, l'impédance de la membrane de PPy décroît considérablement, tandis que  $D_i$  atteint une valeur maximale de  $1,4 \cdot 10^{-6} cm^2.s^{-1}$ . Quand la membrane PPy est étudiée dans une solution  $H_2SO_4$  1M, l'analyse des réponses d'impédance aboutit à un coefficient  $D_i$  de  $5 \cdot 10^{-5} cm^2.s^{-1}$ , tandis que l'ordre de grandeur de  $C_p$  demeure inchangé.

Naoui *et al* [23] ont fait une étude détaillée du transport ionique par la technique de microbalance à quartz. Ils ont utilisé des anions de tailles différentes : les petits ( $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ), les moyens (tel que le tosylate  $CH_3-C_6H_4-SO_3^-$ ) et les gros comme le poly(vinyl sulfonate PVS). Les films préparés en présence des anions (taille moyenne TOS) montrent un mouvement apparent d'anions et de cations durant le processus rédox. Les films préparés en présence de petits anions ( $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ) montrent un mouvement d'anions.

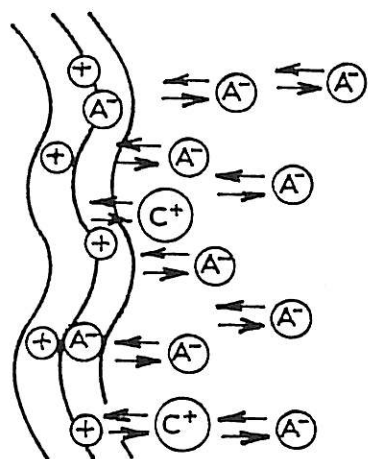
Le rapport cation/anion déduit par MCBQ dépend de la taille des anions plutôt que de leur nature. Ces résultats suggèrent que lors de la réduction de PPy, les cations s'incorporent dans le film alors que les anions sortent du film de PPy car les gros anions restent piégés dans la matrice polymérique. Beck *et al* [24], Naoi *et al* [23], soulignent que le mouvement d'ions (anion ou cation) durant le cycle rédox du PPy dépend essentiellement de la taille des anions comme résumé dans la Figure 6. Les films de PPy préparés avec des petits anions tels que  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  montrent exclusivement un dopage d'anions durant le processus d'oxydation, ce qui veut dire que seuls les anions jouent un rôle dans le processus de compensation de charge des sites oxydés dans le film. Les films formés avec des anions de grande taille (tels que  $\text{PVS}^-$ ) montrent au contraire une libération de cation et un mouvement de solvant durant le processus d'oxydation.

Nous pouvons conclure à travers ces résultats que le PPy est un polymère perméable à l'électrolyte et au solvant. L'insertion du contre-ion change le volume du polymère tandis que l'expulsion des cations laisse des canaux vides [25]. Les caractéristiques de PPy (structure, morphologie, conductivité) dépendent fortement de la nature du dopant.

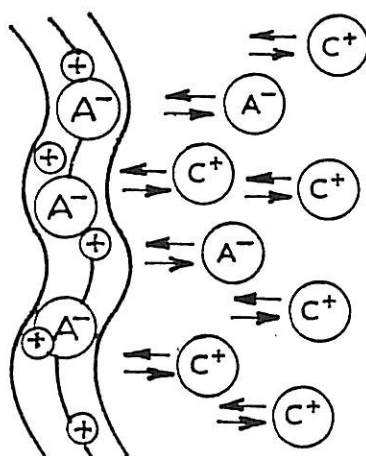
Dans le chapitre III et en accord avec les références 4 et 5, nous avons considéré que les cations étaient exclus du film et donc n'étaient pas transportés à travers celui-ci. Les résultats présentés et analysés montrent que ces hypothèses, bien que permettant de rendre compte des diagrammes expérimentaux, sont trop simplificatrices. Le cation doit être pris en compte et le coefficient de diffusion déterminé n'est sans doute pas le coefficient de l'anion dans le film polymérique mais un coefficient de diffusion apparent qui prend en compte la présence des différentes espèces ioniques.



a) PPy/ $\text{BF}_4^-$ , PPy/ $\text{ClO}_4^-$



b) PPy/TOS



c) PPy/PSS, PPy/PVS

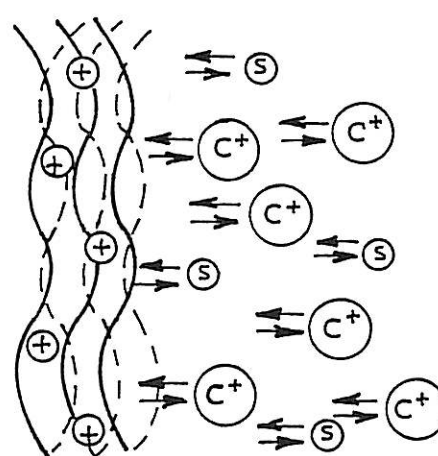


Figure 6 : Modèles d'insertion d'ions durant le processus rédox du polypyrrole.

## V.9. CONCLUSION

À partir de nos recherches effectuées sur les films PPy dans les deux configurations : membrane et électrode modifiée, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Les analyses par spectroscopie d'impédance ac en conditions galvanostatiques nous ont permis de caractériser les phénomènes de transport de charge à l'interface polymère/solution et métal/polymère.

Les courbes expérimentales sont comparées aux courbes théoriques ajustées à partir des modèles évoqués dans le chapitre III.

Dans le cas de la membrane, nous avons moins de paramètres à ajuster que dans le cas de l'électrode modifiée qui donne des résultats un peu ambigus surtout en basses fréquences.

La présente étude a permis à la fois de vérifier l'exactitude du modèle et de montrer ses limites.

La qualité d'ajustement entre les courbes théoriques et expérimentales est assez bonne, comme le prouvent les Figures 2 et 5 dans le cas de PPy.

Un point important à signaler est que les valeurs de capacité sont faibles et inférieures à la concentration totale du dopant dans le film.  $C_p$  est de 0,17 M pour PANI et 0,02 M pour le PPy. Nous résumons dans ce tableau les résultats obtenus pour PANI et PPy.

Système	$R_i$	$C_i$	$R_e$	$C_e$	$D_i$	$D_e$	$R_p(D_e+D_i)$
PANI 1M HCl	$\approx 0$	-	1,0	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$\gg D_i$	$7 \cdot 10^{-6}$
PPy 1M NaCl	7,0	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,35	-	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$\gg D_i$	$2,7 \cdot 10^{-5}$



## RÉFÉRENCES DU CHAPITRE V

- [1] a) J.C. SCOTT, P. PFLUGER, M.T. KROUNBI, G.B. STREET,  
Phys. Rev. B, 28 (1983) 2140  
b) J.C. SCOTT, J.L. BREDAS, K. YAKUSHI, P. PFLUGER, G.B. STREET,  
Synth. Met., 9 (1984) 165
- [2] P. AUDEBERT, G. BIDAN, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 118 (1985) 187
- [3] A. BENYAICH, C. DESLOUIS, T. EL MOUSTAFID, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET,  
Electrochimica Acta, à paraître
- [4] M.A. VOROTYNTSEV, L.I. DAIKHIN, M.D. LEVI,  
J. Electroanal. Chem., 364 (1994) 37
- [5] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET, M.A. VOROTYNTSEV,  
J. Electrochem. Soc., 142, 6 (1995) 1902
- [6] R.W. MURRAY, P. BURGMAYER, J. Phys. Chem., 88 (1984) 2515
- [7] a) N. MERMILLIOD, J. TANGUY, J. Electrochem. Soc.,  
Electrochem. Sciences and Technology, 133, 6 (1986) 1073  
b) J. TANGUY, Synth. Met., 18 (1987) 7
- [8] A.F. DIAZ, K.K. KANAZAWA, M.T. KROUNBI, G.B. STREET,  
Synth. Met., 4 (1981) 119
- [9] E.M. GENIES, J.M. PERNAUT, J. Electroanal. Chem., 191 (1985) 111
- [10] E. VIEL, J.M. PERNAUT, E.M. GENIES, M. NECHTSTEIN, F. DEVREUX,  
F. GENOUD, Synth. Met., 15 (1986) 59
- [11] R.V. GREGORY, W.C. KIMBREL, H.H. KUHN, Synth. Met., 28 (1989) 823
- [12] E.M. GENIES, J.M. PERNAUT, Synth. Met., 10 (1984/85) 117
- [13] a) M.D. LEVI, M.A. VOROTYNTSEV, A.M. SKUNDIN, V.E. KAZARINOV,  
J. Electroanal. Chem., 319 (1991) 243  
b) M.A. VOROTYNTSEV, L.I. DAIKHIN, M.D. LEVI,  
J. Electroanal. Chem., 332 (1992) 213
- [14] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET,  
Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris (1994) 96
- [15] H. MAO, P.G. PICKUP, J. Phys. Chem., 93 (1989) 6480
- [16] J.S. NEWMAN, Electrochemical Systems, 2nd Edition,  
Prentice Hall, Englewoods Cliffs, NJ (1991)
- [17] R.A. BULL, F.R. FAN, A.J. BARD, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 1009

- [18] R.C.M. JAKKOBBS, L.J.J. JANSSEN, E. BARENDRECHT,  
J. of the Royal Netherlands Chemical Society, 103/10 (1984) 275
- [19] G.L. DUFFITT, P.G. PICKUP, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88 (1992) 1417
- [20] a) X. REN, P.G. PICKUP, J. Phys. Chem., 97 (1993) 5356  
b) X. REN, P.G. PICKUP, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2097
- [21] C. DESLOUIS, M.M. MUSIANI, B. TRIBOLLET, J. Phys. Chem., 98/11 (1994) 2936
- [22] a) P. BURGMAYER, R.W. MURRAY, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 6139  
b) P. BURGMAYER, R.W. MURRAY,  
J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 147 (1983) 339
- [23] K. NAOI, M. LIEN, W.H. SMYRL, J. Electrochem. Soc., 138/2 (1991) 440
- [24] M. SCHIRMEISEN, F. BECK, J. Appl. Electrochem., 19 (1989) 401



**CONCLUSION GÉNÉRALE**



Au cours de ce travail, nous avons étudié le transport de charge à travers une membrane de polymère conducteur. Ces membranes présentent l'avantage de ne posséder qu'un seul type d'interface, le courant à ces interfaces étant transporté par les ions.

L'expression théorique de l'impédance  $ac$  a été ajustée aux données avec la structure d'erreur expérimentale qui est la même pour tous les pH considérés. Les résidus sont au plus de l'ordre de cette erreur.

Nous avons pu calculer les coefficients de diffusion des polarons qui sont au moins d'un ordre de grandeur supérieur à ceux des contre-ions.

Les coefficients de diffusion des anions dans le cas d'une membrane de PANI ont des valeurs décroissantes avec :

$$D_{Cl^-} > D_{SO_4^{2-}} > D_{NO_3^-} > D_{PO_4^{3-}} > D_{ClO_4^-}$$

Nous avons vérifié expérimentalement que les interfaces de la membrane possèdent une résistance de transfert de charge ionique négligeable.

Dans le cas de la polyaniline, nous avons montré qu'en pH acide, nous avons une réponse purement diffusionnelle, alors qu'en pH moins acide il y a présence de deux boucles dont la première est attribuée à  $R_p$  en parallèle sur la capacité volumique de la membrane, comme la boucle n'est pas bien définie, il se peut qu'il y ait une combinaison de deux boucles, liée aussi au transfert de charge ionique.

La deuxième boucle correspond au transport de charge purement ionique à l'interface métal/solution.

Le modèle de calcul développé dans le chapitre III peut être considéré comme satisfaisant car il permet de décrire l'ensemble des résultats expérimentaux.

La diffusivité des polarons et des contre-ions diminue faiblement quand le pH passe de 0 à 2.

La distribution faible trouvée sur l'épaisseur (paramètre "var") traduit vraisemblablement l'existence d'un facteur de tortuosité qui caractérise la longueur de diffusion effective du couple polaron/anion le long des chaînes.

Dans nos recherches, nous avons réalisé une étude systématique de plusieurs électrolytes et de plusieurs épaisseurs de films de PPy. Nous avons constaté que la diffusivité des ions est indépendante de l'épaisseur du polymère et que  $C_p$  est une propriété intrinsèque du polymère, cette dernière est prouvée dans toutes les expériences. En effet, nous avons montré que  $D_i$  dépend de la nature du cation pour un anion fixe et de la concentration de l'électrolyte au contact du film.

Ces résultats sont en désaccord avec l'hypothèse qui dit que le polymère est une membrane échangeuse d'anions, et que la concentration en anions dans le film dépend uniquement de la charge positive sur le polymère.

Les expériences suggèrent fortement qu'une quantité importante d'électrolyte binaire est présente dans le film ainsi qu'un excès d'anions qui assure l'électroneutralité.

Une modification du modèle peut être envisagée. Les expériences sur des films de PPy étudiés par microbalance à quartz, en milieu aqueux ou dans des solvants organiques, ont montré que le transport du cation avait lieu et peut même devenir le processus de transfert de masse le plus dominant, surtout dans le cas où des gros anions sont présents dans le film polymérique.

La perméabilité anionique est prise comme hypothèse dans les calculs décrits au chapitre III. Elle est vraisemblablement l'étape limitante appliquée pour les petits anions.

Un autre point mérite d'être approfondi : c'est la valeur des capacités qui est plus faible que celle que l'on calcule en prenant en compte la concentration totale du dopant dans le film.

Le coefficient de diffusion calculé n'est pas le coefficient de diffusion de l'anion mais c'est un coefficient de diffusion apparent qui tient compte du cation.

Il faut prendre en compte les cations qui pénètrent dans la membrane, pour cela il faut un autre modèle de calcul.

***LISTE DES ABREVIATIONS***

## LISTE DES ABREVIATIONS

- PANi: Polyaniline
- PPy: Polypyrrole
- Poly (NMP): Poly n-méthylpyrrole
- PBD: Detection par effet mirage
- QCMB: Microbalance à quartz
- (CH)<sub>x</sub>: Polyacétylène
- AgClO<sub>4</sub>: Chlorate d'argent
- RPE: Résonance paramagnétique électronique
- PMET: Polyméthyléthyl thiophène
- HCl: Acide Chlorhydrique
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Acide Sulfurique
- HNO<sub>3</sub>: Acide Nitrique
- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: Acide phosphorique
- HClO<sub>4</sub>: Acide perchlorique
- ε: Permittivité
- E: Champ électrique
- c<sub>e</sub>: Concentration des polarons
- c<sub>i</sub>: Concentration des anions
- c<sub>p</sub>: Taux de dopage
- Ø: Potentiel du film
- J<sub>ea</sub>: Flux anodique
- J<sub>ec</sub>: Flux cathodique
- K<sub>a</sub>, K<sub>c</sub>: Constantes de vitesse
- D<sub>e</sub>: Coefficient de diffusion des polarons
- D<sub>i</sub>: Coefficient de diffusion des anions

## LISTE DES ABREVIATIONS

Je: Flux électronique

Ji: Flux ionique

I: Courant

Ci: Capacité ionique

Cp: Capacité du polymère

Cd: Capacité de double couches

Re: Résistance électronique

Ri: Résistance ionique

R<sub>t</sub>: Résistance de transfert de charge

Z<sub>e</sub>: Impédance à l'interface métal/Polymère

Z<sub>i</sub>: Impédance à l'interface solution/Polymère

Z<sub>p</sub>: Impédance du polymère

Z<sub>ME</sub>: Impédance globale d'une électrode modifiée

Z<sub>M</sub>: Impédance globale d'une membrane

Z<sub>F</sub>: Impédance Faradique

σ: Conductivité

d: Epaisseur du film

T: Température

Z<sub>r</sub>: partie réelle de l'impédance

Z<sub>j</sub>: partie imaginaire de l'impédance

U: différence de potentiel

ω : vitesse de rotation

Impédance ac: Impédance électrochimique

Impédance EHD: Impédance électrohydrodynamique

***ANNEXE***



## Methode du simplexe

La methode du simplexe est due a NELDER et MEAD (1965).

Elle ne requiert que des calculs de fonctions (pas de calcul de derivees). C'est le plus souvent la meilleure methode pour un probleme de demandant pas trop de calculs.

Un simplexe est une figure geometrique possedant, dans un espace a N dimensions, N + 1 sommets, aretes, faces polygonales, etc...

On s'interesse seulement aux simplexes non degeneres, c.a.d. contenant un petit volume limite a N dimensions.

Pour realiser une minimisation multidimensionnelle, on part d'un point P0 du simplexe defini par un 'vecteur-parametre' dont chaque composante est l'une des N variables independantes auxquelles on s'interesse et l'algorithme fait son chemin dans cette topographie a N dimensions jusqu'a ce qu'il rencontre (au moins) un minimum.

En fait on demarre avec N + 1 'vecteurs', chacun ne differant de P0 que par une composante.

Pour chaque point du simplexe on calcule une 'fonction de cout' egale a la somme des carres des ecartes entre valeurs experimentales et valeurs calculees selon la formule theorique (eventuellement ponderees par l'inverse des erreurs experimentales)

La methode du simplexe va realiser une serie de pas au cours desquels le point donnant la plus grande fonction de cout est deplace par des operations de reflexion, expansion, contraction du simplexe dans cet espace a N dimensions, operations qui aboutissent toujours a une convergence vers un minimum de la fonction de cout.

Soit S2min cette valeur minimum, NE le nombre de points experimentaux et NP le nombre de parametres. On definit, lorsque cette valeur est atteinte une grandeur sigma, appelee 'facteur de qualite', egale a  $\sqrt{s2min/(NE-NP)}$ .

Sigma represente l'ecart quadratique moyen, et si on a injecte des valeurs correctes de l'erreur a priori, la valeur de sigma doit etre de l'ordre de l'unite pour un bon ajustement

## Programme d'ajustement par la methode du simplexe

```
c ----- membrane.f ----- 3/6/94
c programme pour Touriya
c   COMPILATION : fO membrane   <- fO (O majuscule)
c   EXECUTION   : membrane
c   fichier de parametres : membrane.p
c   fichier de resultats  : membrane.r
c-----
c parametres significatifs :
c en BF :          Ri, De, Di, Ci, Cp
c en HF : xk, Rsm fixe, Ri, De, Di
c   ( Rp et Ri identiques en HF et BF )
c-----
c   prog pour 12 parametres MAXIMUM
c   et pour 100 frequences MAXIMUM
c-----
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  dimension s( 1483),tab( 100)
    dimension ndeb(2),nfin(2),nfr(2),nftot(2),dd(2)
  dimension valcentr (40)
  dimension iajust (40)
  logical lg1,lg2,lg3,lcr,noRch,testRp
  character rep
  character*72 lignpara(50)
  character*47 deblipara
  character*12 ficpara,ficdata(2),ficresul,fictra
  common dm,gain,fmin,fmax,Rpmin,Rpmax,ficdata,nlicom,mode,nftot,nfr
s,npamax,ndeb,nfic,ic,noRch,testRp
  ic = 1
  nfr(1) = 0
  nfr(2) = 0
  nfic = 1
  open (2,file = 'membrane.p  ')
  open (3,file = 'membrane.r  ')
  rewind 2
  rewind 3
c
c comptage du nombre total (nftot) de donnees exp.
c   et ordre croissant ou decroissant (lcr = true/false)
c -----
  do 70 ific = 1,nfic
  print *, 'Nom du fichier de donnees?'
  read(*,'(a)') ficdata(ific)
  open (1,file = ficdata(ific))
  rewind 1
  write (3,'(a)') ficdata(ific)
  nlicom = 4
  do 30 i = 1,nlicom
c-- on saute les lignes de commentaires --
```

```

30  read (1,'(a)') rep
    read (1,*) dm,gain
    dm = dm*1.d-4
    write (3,'/(a,d10.3,(a))') 'dm = ',dm,' cm'
    mode = 1
c (mode = 1 -> lire part reelles/imag )
  i = 0
50  continue
    i = i+1
    read(1,*,end=55) tab(i)
    go to 50
55  nftot(ific) = i-1
    close (1)
    lcr = .false.
    if (tab(2).gt.tab(1)) lcr = .true.
c
c  determination de nexp a traiter
c  -----
c  ndeb = nb. de pts a supprimer au debut
c  nfin = nb. de pts a supprimer a la fin
    ndeb(ific) = 0
    nfin(ific) = 0
    print*,'nombre de points a supprimer au debut ?'
    call repi(ndeb(ific))
    print*,'nombre de points a supprimer a la fin ?'
    call repi(nfin(ific))
    write (3,60) ndeb(ific)
60  format ('/nombre de points supprimes au debut : ',i2)
    write (3,61) nfin(ific)
61  format ('nombre de points supprimes a la fin : ',i2/)
    nfr(ific) = nftot(ific)-ndeb(ific)-nfin(ific)
70  continue
    nf = nfr(1) + nfr(2)
    nexp = nf*2
c
c  Y a-t-il un Rch?
c  -----
    print*
    print*,'Y a-t-il un Rch pour cette manip? (reponse : o / <RETURN>)'
    read (*,'(a)') rep
    if (rep.eq.'n') rep = ' '
    if (rep.eq.' ') then
        noRch = .true.
    print*,'OK. << Rch et xk1 sont AUTOMATIQUEMENT fixes >>'
    print*,' << et le calcul n''en tient pas compte. >>'
    write (3,'(''Rch et xk1 non pris en compte dans le calcul''))
    endif
    print*
75  print*,'Contrainte sur Rp ? (reponse : o / <RETURN>)'
    read (*,'(a)') rep
    if (rep.eq.'y') rep = 'o'
    if (rep.eq.' ') rep = 'n'
    if (rep.eq.'o') testRp = .true.

```

```

if ((rep.ne.'o').and.(rep.ne.'n')) go to 75
if (testRp) then
    write (*,'(a,$)') 'Valeur minimum de Rp ? '
    read *,Rpmin
    write (*,'(a,$)') 'Valeur maximum de Rp ? '
    read *,Rpmax
write (3,'(/' 'Contrainte sur Rp entre ',d10.3,' et ',d10.3)')
s    Rpmin,Rpmax
endif
c
c  inscription de nf dans le fichier .p
c  -----
read (2,'(a,i3)') deblipara,npa
do 80 i = 1,npa
80  read (2,'(a)') lignpara(i)
read (2,90) k,m,n,lg1,lg2,lg3,(iajust(i),i = 1,npa)
90  format (i3,i2,i5,l2,l2,l2,4x,40i1)
c  si noRch = .true. on fixe Rch et xk1 dans 'membrane.p'
if (noRch) then
    iajust(npa-1) = 2
    iajust(npa-2) = 2
else
    iajust(npa-1) = 0
    iajust(npa-2) = 0
endif
read (2,'(3d20.3)') (valcentr(i),i = 1,npa)
rewind 2
write (2,'(a,i3)') deblipara,npa
do 100 i = 1,npa
100 write (2,'(a)') lignpara(i)
write (2,90) nf,m,n,lg1,lg2,lg3,(iajust(i),i = 1,npa)
write(2,'(3d20.13)') (valcentr(i),i = 1,npa)
rewind 2
open (4,file = 'lastpar')
rewind 4
call moka (s,1483,2,3,4,.true.,.false.)
close(4)
stop
end

```

```

c-----
SUBROUTINE ENTREE (xfr,ye,yt,erreur,p,nexp,nf,npa)
c-----

```

```

implicit real*8 (a-h,o-y),double complex(z)
complex*16 cdth
dimension xfr(nf),ye(nexp),yt(nexp),p(np),erreur(nexp)
dimension ymod( 100),ypha( 100),xbuf(100),ybuf(200)
complex*16 jom
dimension ndeb(2),nfin(2),nfr(2),nftot(2)
character*12 cstnom,ficonst
character rep
character*72 ligne
character*12 ficdata(2)
logical noRch,testRp

```

```

common dm,gain,fmin,fmax,Rpmin,Rpmax,ficdata,nlicom,mode,nftot,nfr
s,npamax,ndeb,nfic,ic,noRch,testRp
data pi/3.141592653d0/
  data alpha/9.3781d-3/
  data beta/0./
  data gamma/2.36898d-4/
  data delta/2.1339d-1/
data zj/(0.d0,1.d0)/
data emax/174.d0/
c
c
c  definition des constantes
c  -----
  dpi = 2*pi
  pis2 = pi/2
c
c  lecture des donnees experimentales
c  -----
  i0 = 0
  do 98 ific = 1,nfic
  if (ific.eq.2) i0 = nfr(1)
  open (1,file = ficdata(ific))
  rewind 1
  nlicom = 5
  do 30 i = 1,nlicom
c-- on saute les lignes de commentaires --
30  read (1,'(a)') rep
  do 90 i = 1,nftot(ific)
90  read(1,*)xbuf(i),ybuf(i+i-1),ybuf(i+i)
  close (1)
c
c  recadrage eventuel des donnees experimentales
c  -----
  do 96 i = 1,nfr(ific)
  xfr(i+i0) = xbuf(i+ndeb(ific))
  ye(i+i-1+2*i0) = ybuf(i+i-1+2*ndeb(ific))
  ye(i+i+2*i0) = ybuf(i+i+2*ndeb(ific))
96  continue
c  changement de signe des parties imaginaires
c  -----
  do 99 i = 1,nfr(ific)
99  ye(i+i) = -ye(i+i)
98  continue
c
c  écriture eventuelle de l'erreur experim.
c  -----
c  write (*,'((a,$)')'valeur de l'erreur relative ? '
c  read *, errel
c  errel = .01
c  write (3,'(/(a,d10.3/))' 'erreur relative = ',errel
c  write (3,'(70(''-'))')
  write(*,900)
  read(*,*)rom

```

```

900 format(2x,'resistance d"electrolyte?')
c read(*,*)rm ! on l'a deja lue dans le fichier de donnees
do 300 i=1,nf
y = dsqrt(ye(i+i-1)**2 + ye(i+i)**2)
erreur(i+i-1) = alpha*abs(ye(i+i-1)) + beta*abs(ye(i+i)-rom)
s + gamma*y*y/gain + delta
erreur(i+i) = erreur(i+i-1)
300 continue
return

```

```

c-----
ENTRY CALCUL(xfr,ye,yt,erreur,p,nexp,nf,npa)
c-----

```

```

Rsm      = p( 1)
Ri       = p( 2)
xk       = p( 3)
De       = p( 4)
Di       = p( 5)
Ci       = p( 6)
Cp =     p(7)
xk1 = p(8)
Rch = p(9)
SD = De + Di
SDs2 = SD*.5
DD = De - Di
PD = De * Di
Rp = xk / SD
if (testRp) then
  if ((Rp.lt.Rpmin).or.(Rp.gt.Rpmax)) then
    do 380 i=1,nf
      yt(i+i-1) = 1.d30
      yt(i+i) = 1.d30
380    continue
      return
    endif
  endif
var = p(10)
truc = 1/var/dsqrt(dpi)
var2 = 0.5/var/var
dmmoins = 2.5*var
dmplus = var*.25
dsq = .5*dsqrt ((1/De + 1/Di)/2)
do 400 i=1,nf
  d = dm - dmmoins
  zsom = 0
  jom = dcplx(0.d0,dpi*xfr(i))
  zsqjom = cdsqrt(jom)
do 490 j=1,20
  d = d + dmplus
  xnu = d*dsq
  znu = xnu*zsqjom
  zth = cdth(znu)
  ztnu = zth/znu
RpSDis2 = Rp*d/Di*.5

```

```

zfac = RpsDis2*ztnu
zi = Ri+zfac*SDs2
zp = Rp*d+zfac*DD
z = (zi+zi)/(1+jom*Ci*zi) + zp/(1+jom*zp*cp) + (Rsm + Rsm)
zsom = zsom + truc * dmplus * dexp(-(d-dm)*(d-dm)*var2)/z
if (norch) go to 385
znu = znu*znu
znu = znu+xk1
znu = cdsqrt(znu)
zth = cdth(znu)
ztnu = zth/znu
z = z + Rch*ztnu
385 continue
490 continue
z = 1/zsom
yt(i+i-1) = z
yt(i+i) = -dimag(z )
400 continue
return
c-----
ENTRY SORTIE(xfr,ye,yt,erreur,p,nexp,nf,npa)
c-----
c
c ecriture de resultats particuliers
c -----
c
c -----
c
c ecritures dans le fichier .u pour les traces
c -----
som = 0
do 500 i = 1,nf
ir = i+i-1
ii = i+i
som = som + ((ye(ir)-yt(ir))/erreur(ir))**2 + ((ye(ii)-yt(ii))/
s erreur(ii))**2
500 continue
som = dsqrt(som/(nexp-npa))
close(2)
open (2,file = 'membrane.u ')
rewind 2
write (2,'(3D20.14)') p ,som
write (2,'(7d14.6)')(xfr(i),ye(i+i-1),ye(i+i),
s yt(i+i-1),yt(i+i),erreur(i+i-1),erreur(i+i),i = 1,nf)
close(2)
close(3)
print*
ligne = '- Vos resultats sont dans le fichier : membrane.r '
write(*,'(a)') ligne
print*
print*,'pour avoir les SQRT, taper : sqm'
print*,'pour avoir les valeurs des PARAMETRES, taper : pam'
print*,'- Pour TRACER : tra.sim'
print*

```

```
print*, 'pour COPIER un autre fichier teag dans le repertoire'  
print*, ' principal : teag?'  
print*  
return  
end
```



## PUBLICATIONS

1-C.DESLOUIS, **T.EL MOUSTAFID**, M.M.MUSIANI,B.TRIBOLLET.

*Impedance Electrochimique de membrane de Poly Aniline.*

J. Chem. Phys. 855. Avril 1995

2-A.BENYAICH, C.DESLOUIS, **T.EL MOUSTAFID**, M.M.MUSIANI, B.TRIBOLLET.

*Electrochemical properties of PANi films for different counter-ions in acidic pH analysed by impedance techniques.*

Electrochimica Acta Vol 41. No 11/12.,1996,1781.

3-C.DESLOUIS, **T.EL MOUSTAFID**, M.M.MUSIANI,B.TRIBOLLET.

*Mixed ionic- electronic conduction of a conducting polymer film .AC impedance study of poly pyrrole.*

Electrochimica Acta VOL 41, No 7/8, 1996,1343

4-M.E.ORAZEM. **T.EL MOUSTAFID**, C.DESLOUIS B.TRIBOLLET.

*The error structure of Impedance Spectra for systems with a large ohmic resistance with respect to the polarization impedance .*

J. of. Electromemical Society ( sous presse)

5-**T.ELMOUSTAFID**,Mir.HEDDAYATULLAH, H.B. SEBA, C.PIGENET, B. ANCIAN.

*Synthesis and 2- D-NMR characterization of new precursors of electronically conducting polymeric films: 1-and 2-(2-(Adamantyl)2-oxo-ethoxy)Naphthalenes.*

Bull.Soc.Chim.Belge. vol 99, n° 5, 1990, 335.

6-C.AMATORE, TELMOUSTAFID, C.ROLANDO, A.THIBEAULT,  
J.N.VERPEAUX

*Coupling between radical and anion in the outersphere oxidation of  $\alpha$ -Sulfonyl Carbanions . Its role on the product distribution between dimeric olefin and disulfone.*

Tetrahedron, vol 41 n° 4-5 1991 777-789

7-T EL MOUSTAFID, S.AYEICH, J.J. AARON, M. HEDDAYATULLAH,  
P.C. LACAZE.

*New soluble poly (2-methoxy-5-alkoxy) paraphenylenes Electrosynthesis and spectroscopic characterization.*

Polymer vol 32 n° 13 1991 2461-2468

8-S. AYEICH., T EL.MOUSTAFID, J.J.AYEICH, M.HEDDAYATULLA,  
P.C. LACAZE

*Electrosynthesis, of, soluble poly  $\beta$ -2(1-Adamantyl)-2-oxo-Ethoxy) naphthalene) Physicochemical properties spectroscopic characterization and structure.*

New J. Chem. vol 17, 1993, 287.

## COMMUNICATIONS

- 1- C. DESLOUIS, T. EL MOUSTAFID, M.M.MUSIANI, B.TRIBOLLET  
*Impédance électrochimique de membrane de polyaniline.*  
Journées de polymères conducteurs, Septembre 1994.Strasbourg (FRANCE)
- 2-C. DESLOUIS, T. EL MOUSTAFID, M.M.MUSIANI, B.TRIBOLLET  
*Mixed ionic electronic conduction of a conducting polymer film.*  
3rd International symposium on electrochemical impedance spectroscopy.  
Ysermonde Newport . May 7-12, 1995 (BELGIQUE)
- 3-C. DESLOUIS, T.EL MOUSTAFID, M.M.MUSIANI, M. ORAZEM  
B.TRIBOLLET.  
*Transport mixte dans une membrane autosupportée de poly aniline.*  
Journées d' 'electrochimie juin 1995 Strasbourg ( FRANCE)
- 4- C. DESLOUIS, T. EL MOUSTAFID, M.M.MUSIANI, B.TRIBOLLET  
*Influence of the pH and the conter ion nature on the bulk properties of a PANi membrane.*  
Int. Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymer films. Avril 1995 Mscou (URSS)
- 5-C. DESLOUIS, T. EL MOUSTAFID, M.M.MUSIANI, B.TRIBOLLET.  
M.A. VOROTYNTSEV.  
*Transport phenoména at poly aniline films.*  
46 éme Meeting annuel de la société Internationale d' electrochimie . Aout 1995. Xiamen( CHINE)
- 6 C. AMATORE, T.EL.MOUSTAFID, C. ROLANDO, J. N . VERPEAUX  
*Electrohemical investigation of the oxidative coupling of  $\alpha$ -sulfonyl carbanions.*  
International Symposium on Organic Réactivité .juillet 1987. Pari  
6s (FRANCE)

7-C. AMATORE, T.EL.MOUSTAFID, A. THIEBAULT, J.N. VERPEAUX  
*Electrochemical oxidation of  $\alpha$ -sulfonyl carbanions.*

14th Sandbjerg Meeting on Organic Electrochemistry. juin 1988  
(SANDBJERG)

8-T.ELMOUSTAFID, S.AYEIYACH, J.J.AARON, M. HEDDAYATULLAH  
P.C LACAZE.

*Electronic absorption and fluorescence properties of electrosynthesis poly  
(alkoxyphenylenes), poly (alkoxynaphthalenes) and their monomers.*

XII ème IUPAC Symposium on photochemistry, 17-22 juillet 1988, Bologne  
(ITALIE)

9-T.ELMOUSTAFID, S.AYEIYACH, J.J.AARON, M. HEDDAYATULLAH  
P.C LACAZE.

*Electrosynthèse et caractérisation spectroscopique de poly( dialkoxy-1,4  
phénylènes) solubles.*

Journées de polymères Conducteurs, 11-13 Janvier 1989, Autrans (FRANCE)

10-T.ELMOUSTAFID, S.AYEIYACH, J.J.AARON, B.ANCIAN, C.PIGENET  
M.HEDDAYATULLAH, P.C. LACAZE.

*Electrosynthèse et caractérisation spectrale d'oligomères aromatiques solubles  
et conducteurs, poly((Adamantyl-1)-oxo-2éthoxy) naphthalènes . $\alpha$  et  $\beta$*

Journées Polymères Conducteurs, avril 1990 Dourdan (FRANCE)

11- C.AMATORE, T.EL.MOUSTAFID, C. ROLANDO, A.THIEBAULT  
J.N. VERPEAUX

*Mise en évidence d'un couplage radical/ anion parent lors de l' oxydation par  
sphère externe de carbanions  $\alpha$ - sulfonylés.*

Journées d'electrochimie, 27-30 mai 1991, Brest ( FRANCE)

# RESUME

Ce travail porte sur l'étude du transport mixte ionique-électronique dans un polymère conducteur par impédance électrochimique. La plupart des études électrochimiques ont été consacrées aux électrodes modifiées. La complexité inhérente au système électrode modifiée réside dans le fait que deux interfaces de nature différentes sont impliquées : Le transfert est de nature électronique à l'interface métal / polymère et ionique à l'interface polymère / solution. Cette configuration présente donc une ambiguïté sur le rôle respectif des interfaces et également sur l'importance de chaque type de conduction pour le processus de transport .

En revanche, l'avantage de la configuration solution / polymère / solution est qu'elle possède un seul type d'interface solution / polymère, le courant traversant chaque interface électrolyte / film était entièrement dû à la composante ionique alors que le flux d'électrons s'annule à ces interfaces.

Le but de ce travail a été double , d'abord d'étendre un modèle théorique récent établi pour une électrode modifiée au cas d'une membrane auto-supportée en solution électrolytique et ensuite comparer la réponse de l'impédance ac prévue pour l'électrode modifiée et la membrane .

Ce travail a également comporté une partie expérimentale orientée vers l'étude de film du Polyaniline(PANI) ou de polypyrrole(PPY) .

Nous avons réalisé une étude systématique de plusieurs électrolytes en milieu acide ou neutre . L'expression théorique de l'impédance ac a été ajustée aux données avec la structure d'erreur expérimentale qui est la même pour tous les pH. Dans le cas de la PANI nous avons montré qu'en pH acide , nous avons une réponse purement diffusionnelle, alors qu'en pH moins acide il apparaît deux boucles dont une est attribuée à la résistance du film en parallèle sur la capacité volumique de la membrane , la deuxième correspondant au transfert de charge ionique à l'interface polymère / solution . La diffusivité des polarons et des contre-ions diminue faiblement quand le pH passe de 0 à 2 . Les coefficients de diffusion des anions ont des valeurs décroissantes avec :

$DCI^- \succ DSO_4^- \succ DNO_3^- \succ DPO_4^{3-} \succ DCIO_4^-$  .

Dans une membrane de PPY, nous avons constaté que la diffusivité des ions est indépendante de l'épaisseur du polymère et que le taux de dopage est une propriété intrinsèque du polymère . Nous avons montré que la diffusivité dépend de la nature du cation pour un anion donné. Les expériences suggèrent fortement qu'une quantité d'électrolyte binaire est présente dans le film ainsi qu'un excès d'anions qui assure l'électroneutralité .