



HAL
open science

Etude de matériaux conducteurs par couplages de mesures d'impédance électrochimique, de gravimétrie et d'angle de contact

Thu Huong Ho

► **To cite this version:**

Thu Huong Ho. Etude de matériaux conducteurs par couplages de mesures d'impédance électrochimique, de gravimétrie et d'angle de contact. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66510 . tel-00831308

HAL Id: tel-00831308

<https://theses.hal.science/tel-00831308>

Submitted on 6 Jun 2013

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

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



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique

Présentée par

M^{me} Thu Huong HO

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Etude de matériaux conducteurs par couplages de mesures
d'impédance électrochimique, de gravimétrie et
d'angle de contact**

Soutenance prévue le 28 Novembre 2012

devant le jury composé de:

Mme DRAYE Micheline	Professeur, Université de Savoie	Rapporteur
Mme JAFFREZIC-RENAULT Nicole	Directrice de recherches, Université de Lyon	Rapporteur
M CHEHIMI Mohamed	Directeur de recherches, Université Paris7	Examineur
M LAZERGES Mathieu	Maitre de conférences, Université Paris5	Examineur
M PERROT Hubert	Directeur de recherches Université Paris6	Examineur
Mme TURMINE Mireille	Maitre de conférences, Université Paris6	Directrice de thèse

A mes parents,
Kính Tặng Bố Mẹ,

Paris, Octobre 2012

Ce travail a été réalisé au laboratoire interfaces et systèmes électrochimiques. Je tiens tout d'abord à remercier Dr. François HUET, Professeur à l'UPMC, de m'avoir accueillie dans son laboratoire. J'adresse également mes profondes gratitude et sincère reconnaissance à Dr. Hubert PÉRROT, Directeur de recherches, qui m'a ouvert les portes de son équipe. Grâce à eux, j'ai pu passer mes trois années de thèse dans les meilleures conditions de travail et dans une ambiance si humaine !

Je voudrais présenter toute ma sincère reconnaissance et mes profondes gratitude à Dr. Mireille TURMINÉ, Maître de conférences à l'UPMC, qui a dirigé cette thèse et sans qui tout ce travail n'aurait pas pu être mené. Ses remarques avisées, sa rigueur et ses compétences scientifiques m'ont permis d'acquérir des connaissances dans plusieurs domaines. Merci pour le soutien, la gentillesse, le suivi de ce travail quotidiennement tout en me laissant une grande liberté ainsi les petites pensées qu'elle m'a apportées lors qu'elle est en voyage !!! Pour moi, elle n'est pas une simple directrice de thèse et je n'oublierai jamais mon entretien à la gare de Lyon en Juin 2009 !

Je remercie Dr. Micheline DRAÏE, Professeur à l'Université de Savoie, et Dr. Nicole JAFFREZIC-RENAULT, Directrice de recherches à l'Université de Lyon 1, qui ont accepté d'être mes rapporteurs. Je tiens également à remercier Dr. Mohamed CHEHIMI et Dr. Mathieu LAZÈRGES d'avoir accepté d'assister au jury en tant qu'examineurs.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Dr. Claude GABRIELLI, professeur émérite, pour les précieux conseils qu'il m'a apporté.

Je tiens à remercier Dr. Hafsa KORRI-YOUSSOUFI, Chargée de recherches, et Dr. Hélène DORJON, Maître de conférences, à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay qui m'ont accueilli dans leur équipe pour mes synthèses de pyrroles fonctionnalisés. J'adresse particulièrement mes remerciements à Hélène DORJON pour son aide, sa gentillesse et sa disponibilité pendant mes séjours.

Je tiens à remercier tous les membres du LISE, grâce à qui j'ai pu effectuer mon travail de thèse dans de très bonnes conditions et dans une ambiance chaleureuse, propice à l'épanouissement scientifique et personnel. Je voudrais adresser mes remerciements spécialement aux personnes qui sont « invisibles » mais indispensables pour ce travail : à Axel pour la réalisation du support de mon dispositif, à Stéphane pour les analyses MEB, à Françoise pour les analyses MEB et aussi pour l'azote liquide, à Daniel pour les problèmes électroniques et informatiques, à Véronique pour l'impression de ce manuscrit, à Isabelle et Martine pour les papiers

administratifs. Je tiens particulièrement à remercier Ozlem qui m'a beaucoup aidé pendant ma rédaction et à remercier Emmanuel pour ses bons conseils et aussi pour la molécule C₁₂-ferrocène.

La vie d'un thésard ou d'un stagiaire dans un laboratoire est « courte » mais chacun d'eux constitue, pour moi, une part très importante de mes 3 ans d'aventure. Cette période m'a donné l'occasion non seulement de faire connaissance avec des gens qui viennent de différentes parties du monde mais aussi de devenir amie avec eux. Que serait cette thèse sans mes amis lisiens ?!?!?! Il est difficile de commencer ... MERCIiiiiiii... à Loan pour ton soutien envers moi depuis mes premiers jours au labo même si tu as quitté le labo 3 mois après mon arrivée, nous sommes devenues ensuite les meilleures amies ... à Mercedes, je te remercie de m'avoir aidé tout au début quand j'ai commencé mes premières manipulations. A Đào, pour ta bonne humeur permanente. A Jean, je te remercie (quand même ^^ !!!) pour les moments souriants que tu m'a apporté A la « jumelle » Flavie-Mathilde, je m'excuse encore pour le début, avec ma petite tête, j'inverse toujours vos prénoms. A Béa, pour les bons moments (thé et chewing-gum☺) que nous avons partagés ensemble. A Ronny pour les discussions inoubliables avec la logique allemande. A Peng – mon ami qui date depuis longtemps. A mon ami Kivi qui a consacré son temps à corriger les fautes de français, à la relecture de ce manuscrit et aussi les discussions sur le « pire-rôle ». Merci mon ami Nizar (qui dans « le fond n'est pas méchant »)... Un immense merci à ma chère Rebeckinhaaa qui a partagé tous les moments inoubliables (les hauts et les bas) avec moi!!!! A Elodie, Paul et Lilia qui ont partagé le bureau et la salle de manipulation avec moi et à tous les autres (Florence, Yanja, Jéro, Sameer, Amine, Emna, Ly, Jonathan, Alban, Lili, Wafaa, Mariel, Marina, Ergard, Qùynh Anh, Atef, Nabila, Mohamed, Ahmed, Zineb, Lynda, Mariele, Marina, Sylvia, Syrine... et ceux que je n'ai pas encore cités...) qui m'ont beaucoup aidé pour ma vie au laboratoire. Et à Myriam, à ta petite et à ta grande famille pour tout...

Je profite de cette occasion pour remercier tata Châm et tonton Pascal qui m'ont aidé, donné l'occasion, la chance de venir en France pour réaliser mes études et qui me reçoivent dans leur maison depuis plusieurs années. Je vous remercie de m'avoir soutenue et d'avoir partagé avec moi les moments difficiles et de m'avoir supportée autant d'années. Je suis bien consciente qu'un seul mot « merci » n'est jamais suffisant, je leur dois beaucoup!!!

Enfin... Cuối cùng, cảm ơn mọi thành viên trong gia đình... cảm ơn em trai yêu quý luôn ở bên và chia sẻ cùng chị. Con cảm ơn Bố Mẹ đã luôn hy sinh vì con, ở bên con, tạo điều kiện và ủng hộ con... Cảm ơn Anh - người bạn đời của Em - đã, đang và sẽ chia sẻ cùng em trên mọi chặng đường.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	9
Chapitre I : Bibliographie	15
1. Couplage de mesures électrochimiques et d'angle de contact.....	17
1.1. <i>Electromouillage.....</i>	17
1.1.1. Electrocapillarité	17
1.1.2. Electromouillage	19
1.2. <i>Mouillabilité et électrochimie</i>	21
1.2.1. Méthode de Wilhelmy	21
1.2.2. Couplage de mesures électrochimiques et d'angles de contact	23
2. Polymères conducteurs	24
2.1. <i>Généralités.....</i>	24
2.2. <i>Le dopage et le dédopage.....</i>	25
2.3. <i>Nature des porteurs de charges</i>	26
2.4. <i>Mécanisme de transport de charge.....</i>	27
2.5. <i>Synthèses des polymères conducteurs.....</i>	28
2.6. <i>Différentes applications des polymères conducteurs électroniques.....</i>	29
2.6.1. Les capteurs.....	29
2.6.2. Stockage d'énergie	30
2.6.3. Revêtement anticorrosion.....	30
3. Le polypyrrole	31
3.1. <i>Synthèse du polypyrrole (PPy).....</i>	31
3.2. <i>Les propriétés structurales du polypyrrole</i>	32
3.3. <i>Les propriétés électriques et les porteurs de charges au sein du film de polypyrrole</i>	33
3.4. <i>Les facteurs influençant les propriétés structurales et physico-chimiques du polypyrrole.....</i>	35
3.4.1. Rôle du substrat.....	35
3.4.2. Rôle des conditions expérimentales	35
3.4.3. Rôle de l'anion dopant	35
Chapitre II : Rappels théoriques	37
1. Système électrochimique.....	39

1.1.	<i>Interface électrochimique</i>	39
1.2.	<i>Réactions électrochimiques</i>	42
2.	Voltampérométrie	43
2.1.	<i>Régime sans contrôle du transport</i>	43
2.2.	<i>Régime stationnaire sous transport contrôlé</i>	44
3.	Electrogravimétrie cyclique	45
4.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	47
5.	ac-électrogravimétrie	50
5.1.	<i>Impédance électrochimique</i> $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$	53
5.2.	<i>Fonction de transfert charge/potentiel</i> $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$	54
5.3.	<i>Fonction de transfert électrogravimétrique</i> $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$	54
5.4.	<i>Fonctions de transfert électrogravimétrique partielles</i> $\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta V}(\omega)$ et $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta V}(\omega)$	55
5.5.	<i>Simulation de différents fonctions de transfert</i>	56
5.5.1.	<i>Echange d'une espèce chargée</i>	56
5.5.2.	<i>Echange de trois espèces</i>	59
	Chapitre III : Conception et validation du dispositif	63
1.	Conception du dispositif	65
1.1.	<i>Dispositif de la cellule électrochimique miniaturisée</i>	66
1.2.	<i>Mise au point du montage angle de contact / électrogravimétrie ou voltamétrie cycliques</i>	69
1.3.	<i>Montage du couplage angle de contact / impédance électrochimique</i>	70
1.4.	<i>Montage du couplage angle de contact / ac-électrogravimétrie</i>	71
1.5.	<i>Dispositif en « bulk »</i>	72
2.	Validation du dispositif électrochimique miniaturisé : étude de l'or nu en solution aqueuse	72
2.1.	<i>Voltamétrie cyclique</i>	73

2.2.	<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	75
3.	Calibration du quartz	77
3.1.	<i>Rappels</i>	78
3.2.	<i>Etude préliminaire dans le bulk</i>	80
3.2.1.	Choix du courant de dépôt de cuivre	80
3.2.2.	Détermination du coefficient de sensibilité en solution des microbalances	81
3.3.	<i>Détermination du coefficient de sensibilité dans une goutte des microbalances</i>	82
	Chapitre IV : Etude des polypyrroles-3-substitués	85
1.	Préparation des films polypyrroles fonctionnalisés	87
1.1.	<i>Préparation des monomères</i>	87
1.2.	<i>Conditions expérimentales de l'électropolymérisation</i>	88
2.	Etude des films PPy fonctionnalisé en « bulk »	90
2.1.	<i>Etude par électrogravimétrie cyclique</i>	90
2.2.	<i>Etude par ac-électrogravimétrie</i>	93
2.2.1.	Réponses aux potentiels anodiques (E=0,3 V/ECS).....	93
2.2.2.	Réponses aux potentiels intermédiaires (E=-0,3 V/ECS).....	95
2.2.3.	Réponses aux potentiels cathodiques (E=-0,55 V/ECS)	97
2.2.4.	Détermination des constantes caractéristiques	98
2.3.	<i>Conclusion partielle</i>	101
3.	Etude de films de PPy fonctionnalisés en mode « goutte »	101
3.1.	<i>Mesure de l'angle de contact en mode statique</i>	101
3.2.	<i>Films de polypyrrole non fonctionnalisé (PPy)</i>	102
3.2.1.	Mesures couplées d'électrogravimétrie cyclique et d'angle de contact.....	102
3.2.2.	Couplage des mesures d'ac-électrogravimétrie et d'angle de contact.....	105
3.3.	<i>Film de copolymère poly(pyrrole-octane-1H-pyrrole) (PPy-C₈)</i>	108
3.3.1.	Etude par couplage électrogravimétrique et mesures d'angle de contact	108
3.3.2.	Etude par le couplage de l'ac-électrogravimétrie et de l'angle de contact	110
3.4.	<i>Film de copolymère poly(Pyrrole-3-[N(ferrocénylbutyl)amino] methylpyrrole)) (PPy-Fc)</i>	111
3.4.1.	Etude par le couplage de l'électrogravimétrie cyclique avec l'angle de contact	111
3.4.2.	Etude par le couplage de l'ac-électrogravimétrie avec l'angle de contact.....	112
	Chapitre V : Etude de l'influence de l'ion dopant	115

1. Préparation des films de PPy avec différents ions dopants.....	117
1.1. Conditions expérimentales.....	117
1.2. Electrogénération du film	118
1.3. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	120
2. Etudes du polypyrrole formé avec différents ions dopants.....	121
2.1. Film de PPy dopé avec l'anion dodécylbenzosulfonate (DBS).....	121
2.1.1. Etude par électrogravimétrie cyclique.....	122
2.1.2. Etude par ac-électrogravimétrie	123
2.1.3. Etude par le couplage des mesures dans la goutte.....	126
2.2. Films de PPy dopé avec l'anion paratoluènesulfonate (pTs ⁻).....	128
2.2.1. Etude par électrogravimétrie cyclique.....	129
2.2.2. Etude par ac-électrogravimétrie	129
2.2.3. Etude par le couplage des mesures dans la goutte.....	132
2.3. Film de PPy dopé avec le 4,5-dihydroxy-1,3-benzènedisulfonate (Tiron).....	134
2.3.1. Etude par électrogravimétrie cyclique.....	134
2.3.2. Etude par ac-électrogravimétrie	135
2.3.3. Etude par le couplage des mesures dans la goutte.....	137
2.4. Film de PPy dopé avec l'acide perfluorooctanoïque (PFO).....	138
2.4.1. Etude par électrogravimétrie cyclique.....	138
2.4.2. Etude par ac-électrogravimétrie	139
2.4.3. Etude par le couplage des mesures dans la goutte.....	142
Conclusions et perspectives	145
Références	151
Annexes	161
Annexe 1 : Mode d'opérateur de synthèses des monomères	162
Annexe 2 : Appareil de mesure d'angle de contact.....	171

Glossaire des variables

Symbole	Signification	Unité
Q	Charge	C
A	Surface	m ²
σ	Charge par unité de surface	C m ⁻²
ϵ_0	Permittivité du vide (8,85.10 ⁻¹²)	F m ⁻¹
ϵ	Permittivité de la matière du diélectrique	
θ	Angle de contact	Degré (°)
γ_{LV}	Tension interfaciale liquide-vapeur	N m ⁻¹
γ_{SV}	Tension interfaciale solide-vapeur	N m ⁻¹
γ_{SL}	Tension interfaciale solide-liquide	N m ⁻¹
I_{lim}	Courant limite	A
n	Nombre d'électron échangé	
F	Constante du Faraday 96500	C mol ⁻¹
ω	Vitesse de rotation	rad s ⁻¹
ν	Viscosité cinématique	cm ² s ⁻¹
C	Concentration	mol cm ⁻³
$Z(\omega)$	Impédance électrochimique globale	Ω cm ²
J_i	Flux de l'espèce i (i=e (électron), c (cation), a (anion), s (solvant))	mol cm ⁻³ s ⁻¹
d_f	Epaisseur d'un film électroactif	cm
$Z_F(\omega)$	Impédance faradique total	Ω
I_F	Densité de courant faradique	A
C_i	Concentration de l'espèce i	mol cm ⁻³
k, k'	Constantes de vitesse du transfert électrique	
k_i, k'_i	Constantes de vitesse du transfert de l'espèce i	s ⁻¹
k_{i0}, k'_{i0}	Constantes relatives aux constantes cinétiques	s ⁻¹
F	Constante de Faraday, F=96500	C mol ⁻¹
D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i	cm ² s ⁻¹
z_i	Nombre de charge de l'espèce i	
R	Constante de gaz parfait, R=8,314570	J mol ⁻¹ K ⁻¹
T	Température de Kelvin	K
R_i	Résistance de transfert de charge (i=e) et ionique (i=a,c)	Ω
R_p	Résistance parasite	Ω

q	Charge	$C\text{ cm}^{-2}$
M_A et M_S	Masse molaire de l'anion et de solvant	$g\text{ mol}^{-1}$
m_T, m_A et m_S	Changement de masse total, de l'anion et du solvant	g
ξ_i	Quantité de moles de l'espèce i échangée	$mol\text{ cm}^{-2}$
C_d	Capacité de la double couche à l'interface électrode/film ou film/solution	F
R_{ct}	Résistance de transfert de charge	Ω
Δm	Variation de masse par unité de surface	$\mu g\text{ cm}^{-2}$
Δq	Variation de la charge électrique par unité de surface	$C\text{ cm}^{-2}$
m_i	Masse molaire de l'espèce	$g\text{ mole}^{-1}$
K_i	Constante de temps de la cinétique de transfert global des espèces	$cm\text{ s}^{-1}$
G_i	Inverse de la résistance de transfert des espèces à l'interface film/solution	$Mole\text{ s}^{-1}\text{ cm}^{-2}\text{ V}^{-1}$
Z_e	Impédance faradique relative au transfert ionique	$\Omega\text{ cm}^2$
R_e	Résistance de transfert électronique	Ω
Z_{Fi}	Impédance faradique relative au transfert ionique de l'espèce i	$\Omega\text{ cm}^2$

Fonctions de transfert

Fonctions	Signification	Unité
$\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$	Fonction de transfert électrogravimétrique	$g\text{ cm}^{-2}\text{ V}^{-1}$
$\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$	Fonction de transfert de charge/potentiel	$C\text{ cm}^{-2}\text{ V}^{-1}$
$\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$	Fonction de transfert impédance électrochimique	$\Omega\text{ cm}^{-2}$

Liste des abréviations

PPy	Polypyrrole
ECS	Electrode de référence au calomel saturé
QCM	Microbalance à quartz
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
ET	Electrode de travail
CE	Contre électrode

Introduction générale

En 1977, les professeurs Heeger, Shirakawa et MacBiarney ont découverts le premier polymère conducteur, le polyacétylène. Depuis, d'autres polymères organiques π -conjugués comme le poly(paraphénylène) (PPP), le polythiophène (PTh), le polypyrrole (PPy) ou la polyaniline (PANI) ont été décrits dans la littérature. Ces polymères sont faciles à préparer et peuvent être directement formés sous forme de films par électropolymérisation à la surface d'une électrode métallique. Ces matériaux électrogénérés peuvent trouver un grand nombre d'applications dans les domaines du stockage et de la conversion d'énergie, de la protection contre la corrosion mais aussi des capteurs/biocapteurs. Dans la plupart de ces applications, le polymère conducteur est en contact avec une électrode conductrice support et une solution électrolytique. Les transferts électroniques et ioniques aux différentes interfaces vont impacter la qualité de ces films. Un des moyens pour caractériser l'interface film/solution consiste à étudier sa mouillabilité. De plus, un des transferts possibles concerne le solvant qui peut s'insérer dans la phase polymérique. La présence de ce solvant risque de changer non seulement ses propriétés physico-chimiques mais également de diminuer la durée de vie du dispositif dans lequel ces polymères sont intégrés.

Ainsi, cette thèse a pour objectif d'étudier le comportement de polymères conducteurs en couplant des mesures, simultanées et *in situ*, d'angle de contact et de différents outils d'analyse électrochimique (impédance électrochimique, électrogravimétrie cyclique et *ac*-électrogravimétrie). L'angle de contact nous permettra de caractériser la mouillabilité du film en fonction du type de film, du temps et de la polarisation. L'électrogravimétrie cyclique permet de mesurer simultanément et en fonction du potentiel les variations de courant et les variations de fréquence d'une microbalance à quartz. Ces dernières permettent d'accéder aux variations de masse au sein du film électroactif. Cela doit nous permettre d'accéder d'une manière globale aux transferts d'espèces entre le film et l'électrolyte. L'impédance électrochimique et l'*ac*-électrogravimétrie nous aiderons à analyser plus finement le comportement électrochimique de ces matériaux notamment en terme de cinétique de transfert d'espèces chargées ou non.

Nous avons retenu le polypyrrole pour la facilité à moduler la fonctionnalité chimique du monomère. Au cours de ce travail, tous les films de PPy ont été électrogénérés à la surface d'une électrode d'or. Notre principal objectif a été de réaliser simultanément des mesures de mouillabilité et électrochimiques. Pour ce faire, nous avons mis au point un dispositif permettant d'effectuer ces mesures dans une goutte de solution électrolytique dont le volume varie de 1,5 à 3 μ L. Les différents phénomènes de transfert aux interfaces et la contribution des diverses espèces intervenant dans la compensation de charges au sein du film seront mis

en évidence. Les mesures électrochimiques effectuées dans la goutte ont été systématiquement comparées avec celles obtenues en solution avec un dispositif classique.

Ce mémoire se divise en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Il rappelle tout d'abord les différentes méthodes de mesures d'angle de contact habituellement conduites et les possibilités de les réaliser en parallèle avec l'électrochimie. Ensuite, une vue générale sur les polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole y est présentée.

- Dans le second chapitre, nous exposons les rappels théoriques sur les modèles développés au laboratoire et basés sur les transferts ioniques au sein de films électroactifs compacts. Les différentes fonctions de transfert, mesurées au cours de ce travail, sont précisées.

- Le troisième chapitre est dédié à la description et à la validation du dispositif permettant les mesures électrochimiques et électrogravimétriques dans une goutte sur laquelle des mesures d'angle de contact sont réalisées.

- Le pyrrole est un monomère qui peut être aisément modifié. La nature chimique des films de polypyrrole (PPy) peut être modifiée par fonctionnalisation du monomère, en amont de la polymérisation. En effet, nous nous sommes intéressés à des monomères de pyrrole fonctionnalisés afin d'en étudier l'impact sur la réactivité électrochimique des films formés et sur leur mouillabilité. Afin de rendre la surface du film de PPy formé plus hydrophobe, nous avons modifié le pyrrole avec une chaîne alkyle en position 3 (1-octylpyrrole) et étudié le comportement électrochimique du copolymère pyrrole-(octyl-pyrrole) (PyC₈) dont la proportion de PyC₈ est de 10%. La mouillabilité et la réactivité électrochimique peuvent également être influencées par la présence d'un groupement électroactif dans le film formé. Pour aborder cet aspect, nous avons fonctionnalisé le monomère avec un composé qui possède un groupement ferrocène, le 3-[N-(ferrocénylbutyl)amino]méthylpyrrole (Py-Fc). Ces deux derniers composés n'étant pas disponibles commercialement, ils ont été synthétisés à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMO) de l'Université de Paris Sud. Nous avons ensuite étudié le comportement électrochimique et gravimétrique du copolymère (Py-PyFc), avec des proportions variables des monomères, en bulk et aussi avec une goutte de solution posée sur sa surface. Tous les résultats concernant le polymère polypyrrole et ses copolymères ((Py-PyC₈) et (Py-PyFc)) sont présentés dans le chapitre IV.

- Les ions dopants jouent un rôle important sur la mouillabilité du polymère formé. De plus, le comportement électrochimique et gravimétrique du film formé peut être également

modifié. Afin de tester le couplage, nous avons formé les films de polypyrrole avec des ions dopants qui possèdent des tailles différentes et aussi des propriétés physicochimiques différentes. Le dodécylbenzènesulfonate, le paratoluènesulfonate, le tiron (4,5 dihydroxy-1,3-benzendisulfonate) sont des anions de grande taille. Le perfluorooctanoate possède un caractère hydrophobe grâce à la présence de groupements fluorés dans sa structure chimique. Tous les films de polymères conducteurs formés ont été caractérisés en bulk mais aussi avec une goutte d'électrolyte afin de corréler les propriétés de mouillabilité et la réactivité électrochimique des films de polymères. Le dernier chapitre est consacré à l'exploration de ce dernier point.

Chapitre I : Bibliographie

Le couplage de différentes mesures est intéressant car il permet de définir de nouvelles fonctions de transfert qui renseignent sur les propriétés du système étudié. Ainsi, dans le cas de films de polymères conducteurs, nous nous sommes intéressés au couplage de mesures d'angle de contact et électrochimiques telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique et l'*ac*-électrogravimétrie. En effet, il est intéressant de pouvoir suivre les propriétés de mouillage au cours de la polarisation, car elles peuvent avoir un impact sur les transferts ioniques notamment. Dans ce chapitre, nous ferons un point, dans une première partie, sur les concepts et les travaux réalisés sur ce thème. Dans une seconde partie, nous rappellerons quelques généralités concernant les polymères conducteurs et leurs applications. La dernière partie s'intéressera plus particulièrement au polymère que j'ai étudié par la suite : le polypyrrole.

1. Couplage de mesures électrochimiques et d'angle de contact

1.1. Electromouillage

1.1.1. Electrocapillarité

La première observation d'un effet électrocapillaire a été réalisée par Lippmann en 1875 qui étudiait le comportement d'une goutte de mercure dans une solution électrolytique. L'expérience est schématisée sur la Figure 1^[1]. La goutte de mercure, dont le diamètre est contrôlé par la taille du capillaire et la hauteur de la colonne, constitue l'électrode de travail. La valeur de la tension interfaciale entre le mercure et la solution s'exprime en fonction à la hauteur de la colonne de mercure. Lippmann a étudié la variation de la valeur de la tension interfaciale en fonction du potentiel de la goutte de mercure par rapport à une électrode au calomel. Il a alors constaté que lors de la polarisation, la tension interfaciale entre le mercure et la solution électrolytique diminuait.

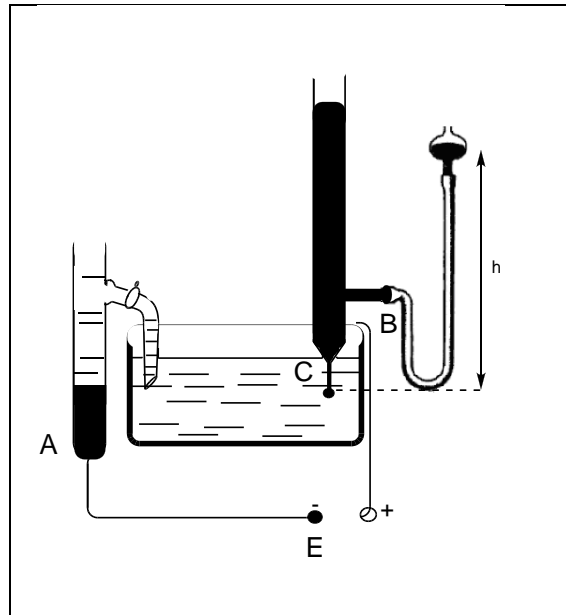


Figure 1 : Description de l'expérience d'électrocapillarité de Lippmann.

A : Electrode au calomel; C : capillaire permettant de la formation d'une goutte

Ce phénomène est basé sur l'existence d'une relation entre la densité de charge σ (ou la charge par unité de surface Q/A) et la variation de la tension interfaciale mercure - solution (γ) en fonction du potentiel électrique (E) par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{Q}{A} = -\frac{d\gamma}{dE} \quad \text{Équation 1}$$

Cette équation est nommée équation de Lippmann. En considérant que les charges sont disposées de part et d'autre de l'interface comme sur les armatures d'un condensateur, on peut définir une capacité qui s'écrira :

$$C = \frac{d\sigma}{dE} = \frac{d^2\gamma}{dE^2} \quad \text{Équation 2}$$

En intégrant cette dernière relation, nous pouvons exprimer les variations de la tension interfaciale avec le potentiel électrique :

$$\gamma = -\frac{1}{2}CE^2 + Cte \quad \text{Équation 3}$$

Si C est une constante, la courbe d'électrocapillarité sera décrite par une parabole. Un exemple d'une telle courbe est donné figure 2 pour le système d'une goutte de mercure dans le NEA (nitrate d'éthylammonium) fondu à 298K^[2].

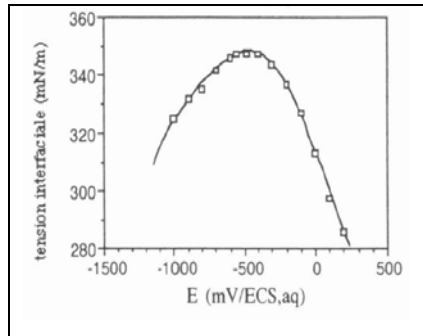


Figure 2 : Courbe d'électrocapillarité de Lippmann

Nous remarquons que la charge est nulle quand la valeur de γ est maximale. Nous déterminons ainsi la valeur de PZC (point of zero charge ou potentiel de charge nulle PCN, en français).

1.1.2. Electromouillage

L'électromouillage est un phénomène d'électrocapillarité. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée à la surface d'un matériau, un potentiel peut être appliqué entre le matériau et une électrode plongée dans la goutte. Ce potentiel a un effet sur la mouillabilité de cette goutte. Dans les années 1930, Froumkie *et al.*^[3] ont utilisé une approche voisine de l'électrocapillarité pour étudier la mouillabilité d'une goutte de solution électrolytique posée sur une surface métallique polarisable à l'air. Le terme **électromouillage** a été introduit pour la première fois en 1981 par Beni *et al.*^[4, 5]. Il s'agit d'un changement de pression à l'interface entre deux milieux (pas nécessairement des fluides) causé par un changement de tension de surface entre l'un des deux milieux et un troisième qui est en contact avec ceux-ci. Dans les deux cas, la variation de tension a lieu à l'interface entre un conducteur ionique et un conducteur électrique. Un peu plus tard, l'électromouillage de films isolants par l'eau a été étudié par B. Berge en 1993^[6]. Des expériences ont montré que la tension interfaciale de liquides purs posés sur ce type de substrats n'est que légèrement influencée par les champs électriques et pour des tensions supérieures à plusieurs kV^[7].

Une approche thermodynamique, similaire à celle développée pour décrire les expériences de Lippmann, peut être appliquée aux énergies interfaciales entre une solution électrolytique et une surface solide (comme par exemple une électrode métallique). La densité de charge à l'interface solide-liquide peut varier sous l'effet d'un champ électrique. Ceci se traduit, par exemple, par un étalement du liquide sur le solide (Figure 3)^[8]. Cet étalement peut être relié à une variation de la tension interfaciale entre le solide et le liquide mais dans le cas

présent, il n'y a pas de phénomène capillaire associé. C'est pourquoi, nous utilisons pour ce phénomène le terme électromouillage plutôt qu'électrocapillarité.

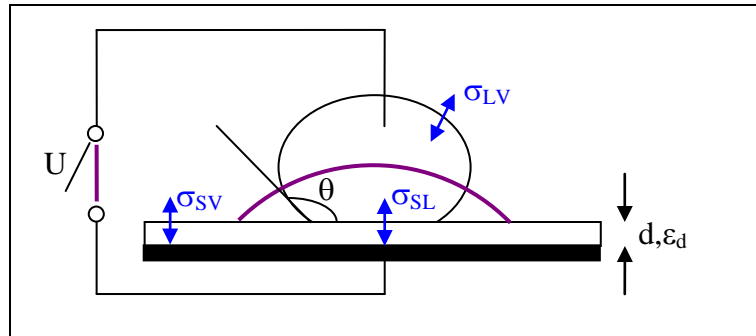


Figure 3 : Dispositif général de mesure d'électromouillage

La variation de la tension interfaciale en fonction du potentiel appliqué entre le métal et la solution électrolytique en contact est traduite par l'équation suivante :

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial E} \right|_{T,p,\mu} = - \frac{C \times E}{A} \quad \text{Équation 4}$$

avec γ : tension interfaciale entre le métal et l'électrolyte (en N m^{-1})

E : potentiel appliqué (en V)

C : capacité interfaciale (en F)

A : surface (en m^2)

Concernant l'équation 4, la capacité de l'interface solide-liquide peut être définie selon :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \times \varepsilon_1 \times A}{d} \quad \text{Équation 5}$$

avec : ε_0 : permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

ε : permittivité de la matière du diélectrique (sans unité)

A : surface (en m^2)

d : épaisseur du diélectrique (en m)

D'autre part, à l'équilibre, l'angle de contact θ à l'intersection des trois phases ou point triple (Figure 4) est donné par l'équation de Young :

$$\gamma_{LV} \times \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Équation 6}$$

avec γ_{LV} : tension interfaciale liquide-vapeur (en N m^{-1})

γ_{SV} : tension interfaciale solide-vapeur (en N m^{-1})

γ_{SL} : tension interfaciale solide-liquide (en N m^{-1})

θ : l'angle de contact du liquide posé sur une surface solide (en degré)

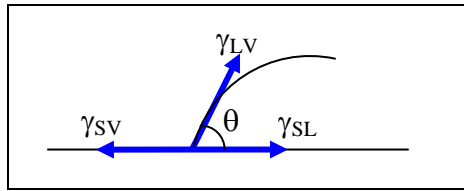


Figure 4 : les forces de surface agissant sur la ligne de contact

En remplaçant γ par γ_{SL} dans l'équation 4 et en tenant compte de l'équation 6, on obtient :

$$-d\gamma_{SL} = d(\gamma_{LV} \cos \theta) = C \times EdE \quad \text{Équation 7}$$

Supposons que les variations de la tension interfaciale solide-vapeur γ_{SV} sont nulles, ceci conduit à une relation équivalente à celle de Lippmann, appelée équation de Young-Lippmann dans le cas de l'électromouillage :

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{C}{2\gamma_{LV}} \times E^2 \quad \text{Équation 8}$$

Avec θ_0 : l'angle de contact du liquide posé sur une surface solide (en degré) en absence de polarisation

Cette relation permet de relier la variation de l'angle de contact et de la capacité interfaciale lorsque l'électrode est en contact avec la solution électrolytique. Cette grandeur est accessible par d'autres méthodes électrochimiques, notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique.

1.2. Mouillabilité et électrochimie

Le contrôle de la mouillabilité d'une surface solide par un champ électrique est intéressant pour de nombreuses applications telles que les surfaces auto-nettoyantes^[9], la microfluidique, les lentilles liquides^[10] ou en biomédecine^[11]. La variation de la mouillabilité d'une surface polarisée peut être étudiée par deux méthodes. La première consiste à utiliser la méthode de la lame de Wilhelmy couplée avec des mesures électrochimiques^[12]. La deuxième est le couplage des mesures d'angle de contact d'une goutte posée sur une surface solide avec des mesures électrochimiques^[13]. Les méthodes électrochimiques utilisées dans ce cas sont la chronopotentiométrie^[14] et la voltamétrie cyclique^[15].

1.2.1. Méthode de Wilhelmy

1.2.1.1. Principe de la lame de Wilhelmy

Lorsqu'une fine lame de platine ou de microscope est suspendue à l'un des bras d'une balance et partiellement plongée dans un liquide, nous observons la formation d'un ménisque résultant des forces de tensions interfaciales (Figure 5). Le bilan des forces verticales correspond au poids (w) du ménisque supporté par la lame. Il est égal à la composante verticale de la force de surface $\gamma_{LV}\cos\theta$ (θ est l'angle de contact du liquide avec la lame) multipliée par le périmètre (P) de la lame ($w = \gamma_{LV}P\cos\theta$). Les mesures du poids de ménisque permettent d'accéder à la force de surface et donc à la valeur de l'angle de contact.

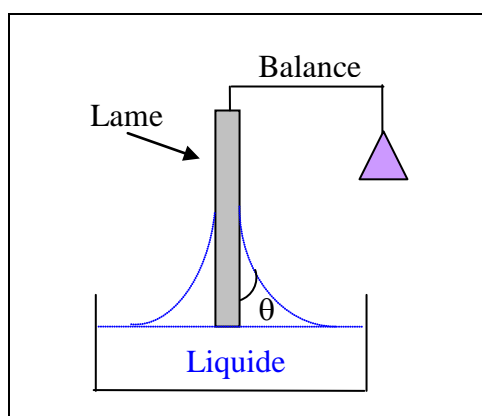


Figure 5 : lame de Wilhelmy plongée dans un liquide (vue de côté)

1.2.1.2. Applications

Murphy *et al.*^[12, 16, 17] se sont intéressés à la variation de la mouillabilité en fonction du potentiel en utilisant la méthode de Wilhelmy. La lame de Wilhelmy étant employée comme électrode de travail, ils ont étudié la tension interfaciale entre une électrode solide et une solution électrolytique. Sondaghuethorst *et al.*^[18, 19] ont aussi utilisé cette méthode pour étudier les surfaces d'or modifiées par des monocouches auto-assemblées (SAMs). Ils ont étudié la mouillabilité d'une couche d'alcanethiol ferrocène adsorbée sur l'or en présence de HClO_4 1 mol L^{-1} ^[18]. Ils ont ainsi observé une variation de l'angle de contact de 74° (état réduit) à 49° (état oxydé). Lors du second balayage en potentiel, ils ont noté une valeur de l'angle de contact à l'état réduit de 56° et toujours de 49° à l'état oxydé. Ces valeurs restent ensuite inchangées lors des balayages suivants. Ce comportement partiellement irréversible est attribué au désordre de la monocouche suite à l'oxydation et la réduction successives. En effet, la mouillabilité en fonction du potentiel appliqué est réversible mais cette réversibilité est limitée par l'hystérèse de l'angle de contact. En utilisant la même technique, Wallace *et al.*^[20] ont caractérisé des polymères conducteurs électroniques (dérivés du polypyrrole : le 3-

carboxy-4-méthylpyrrole et le 3-carbéthoxy-4méthylpyrrole). Ils ont montré que les variations de la mouillabilité avec le potentiel électrique peuvent être liées aux espèces chimiques présentes au sein du polymère.

1.2.2. Couplage de mesures électrochimiques et d'angles de contact

1.2.2.1. Principe

Le couplage de mesures électrochimiques et d'angles de contact est une méthode de mesure analogue à l'électromouillage^[13, 21]. Il consiste à mesurer l'angle de contact d'une goutte de liquide posée sur un substrat solide polarisé. Cependant, la différence entre cette méthode et l'électromouillage est liée au potentiel appliqué qui est beaucoup plus faible. La valeur de l'angle de contact caractérisera, dans le cas d'une solution aqueuse, l'hydrophobie ou l'hydrophilie relative de la surface. Ces mesures peuvent être réalisées selon deux modes. Le premier est le mode statique qui consiste à mesurer les variations de l'angle de contact en appliquant ou non un potentiel électrique. Le deuxième est le mode dynamique : l'angle de contact est mesuré pendant le balayage en potentiel.

1.2.2.2. Exemples

Murray *et al.*^[22, 23] ont étudié en mode dynamique et statique des polymères conducteurs redox en utilisant un système à trois électrodes. L'électrode de travail était une plaque de platine modifiée par du polyvinylferrocène^[22] (PVF) sur lequel une goutte de solution aqueuse de KCl 0,1 mol L⁻¹ fut déposée. Un fil de platine (contre-électrode) et un fil d'argent (électrode de référence) furent également introduits dans la goutte de solution. Les gouttes de solution présentaient des volumes variant de 2 à 6 µL. Les auteurs ont montré que lors de plusieurs balayages en potentiel, les variations de l'angle de contact en oxydation et en réduction n'étaient pas réversibles. En passant de l'état réduit à l'état oxydé, l'angle de contact varie de 73,8° à 64,5°. En utilisant le même système, Wang *et al.*^[24] ont étudié la déformation asymétrique d'une goutte de solution aqueuse sur des électrodes d'or modifiées par deux molécules bipyridinium. Ils ont aussi étudié les propriétés hydrophiles/hydrophobes d'une électrode d'or modifiée par une monocouche de ferrocène^[24].

A notre connaissance, dans toutes les mesures couplées angles de contact-électrochimie décrites dans la littérature seules des méthodes voltampérométriques sont impliquées.

2. Polymères conducteurs

2.1. Généralités

Le développement des polymères conjugués a commencé au début des années 1970, avec la mise en évidence du polynitrure de soufre présentant une conductivité de type métallique ($\sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$) à température ambiante. Cette propriété remarquable a suscité un fort intérêt au sein de la communauté scientifique, qui a rapidement proposé d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Heeger, Shirakawa et MacBiamid^[25] ont étudié l'oxydation de l'acétylène par l'iode afin de former un des premiers polymères conducteurs connus : le polyacétylène. La recherche s'est ensuite orientée vers d'autres polymères organiques π -conjugués comme le poly(para-phénylène)^[26] (PPP), le polythiophène^[27] (PTh), le polypyrrole^[28] (PPy) ou la polyaniline^[29] (PANI). Les polyhétérocycles sont une classe de polymères conducteurs aromatiques présentant de nombreux avantages comme une bonne stabilité et une bonne conductivité ainsi qu'une synthèse relativement facile de. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par un prix Nobel en 2000.

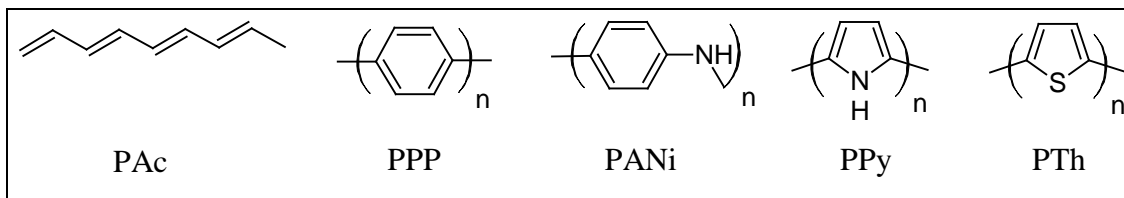


Figure 6 : Présentation des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π conjugués

Sur la figure 7, nous pouvons comparer les conductivités électriques des principaux polymères conjugués et de certains métaux^[30].

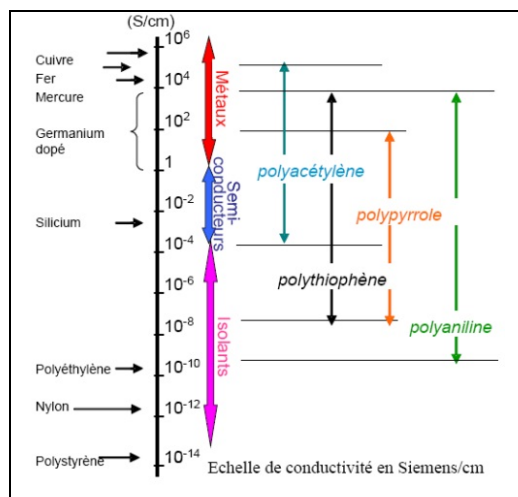


Figure 7 : Les principaux polymères conducteurs intrinsèques et leur conductivité électrique

Ces polymères peuvent être formés à la surface d'une électrode par électrodéposition, par voie thermique, par une technique de centrifugation (« spin-coating ») ou de trempage à partir d'une solution contenant le polymère ou le monomère.

2.2. Le dopage et le dédopage

Les polymères conducteurs électroniques possèdent une conjugaison électronique de type π - σ - π , tout le long de la chaîne macromoléculaire, permettant la délocalisation des charges. Néanmoins, ceci n'est pas suffisant pour assurer la conductivité du matériau. En effet, un tel polymère à l'état neutre est isolant (conductivité entre 10^{-7} et 10^{-15} S.cm⁻¹). Par conséquent, la conduction électronique dans les polymères conducteurs nécessite la création des défauts structuraux incorporés au sein des chaînes macromoléculaires se présentant sous la forme de porteurs de charge (ions, polyions, radicaux-ions...).

Le dopage est le processus qui consiste à introduire des porteurs de charge au sein de la macromolécule créant ainsi des défauts structuraux qui se déplaceront le long des chaînes, grâce à la conjugaison électronique, pour assurer la conductivité. Ce dopage peut être réalisé par oxydation (extraction d'électrons) ou réduction (injection d'électrons) des films polymères. Il existe donc deux types de dopage : le dopage positif p et le dopage négatif n. La conductivité augmente en fonction du niveau de dopage de la matrice du polymère. Par conséquent, le polymère passe de l'état neutre à l'état conducteur par le dopage et de l'état conducteur à l'état neutre par le dédopage. Le dopage peut s'effectuer également par des réactions acide-base comme dans le cas de la polyaniline. Ces deux processus étant

réversibles, le polymère est transformé en un sel constitué de la chaîne polymérique chargée (positivement ou négativement) et des contre-ions (Figure 8).

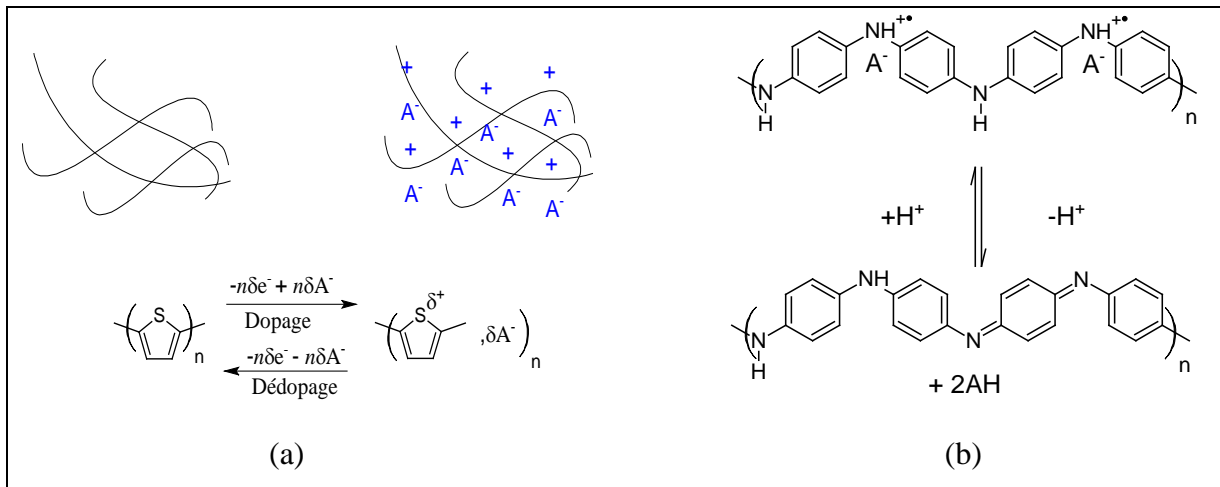


Figure 8 : Représentation de la réaction d'oxydo-réduction réversible par le dopage-dédopage du polythiophène (a) et le dopage-dédopage par équilibre acide-base de la polyaniline (b)

Dans tous les cas, le dopage/dédopage du polymère est accompagné par l'insertion ou l'expulsion d'ions afin de compenser les charges introduites et d'assurer l'électronéutralité au sein du film.

2.3. Nature des porteurs de charges

Les porteurs de charges des polymères conducteurs électroniques sont donc des défauts chargés, associés à une déformation locale de la chaîne du polymère. Ces défauts vont créer des états d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence favorables à la conduction. Ces défauts sont de deux types ^[31, 32] :

- Le polaron (ou ion radical) correspond à un défaut chargé qui possède une charge et un spin.
- Le bipolaron est un défaut chargé qui possède une charge double sans spin.

Le dopage des polymères conducteurs consiste à former ces défauts structuraux. Le processus de dopage p est effectué par oxydation du film créant les charges positives au sein de la matrice polymère (polarons et bipolarons - Figure 9). L'incorporation des espèces ioniques va s'en suivre afin d'assurer l'électronéutralité.

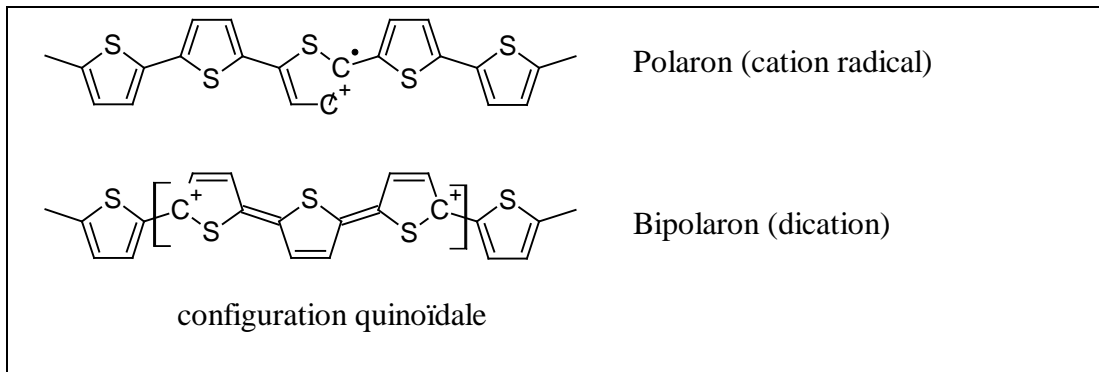


Figure 9 : Structure polaron et bipolaron du thiophène

2.4. Mécanisme de transport de charge

En étudiant le polyacétylène standard développé par le groupe de Shirakawa^[25], Roth *et al.*^[33] ont montré que le mécanisme de transport de charge entre les chaînes dans une matrice polymère repose macroscopiquement sur la superposition de différents mécanismes de transports locaux : dans la chaîne conjuguée (intra-chaîne), d'une chaîne à l'autre (inter-chaîne) et d'une fibre à l'autre (inter-fibre). Une vue schématique de ce type de polymère est présentée sur la Figure 10, afin d'illustrer les différents mécanismes de transport de charge.

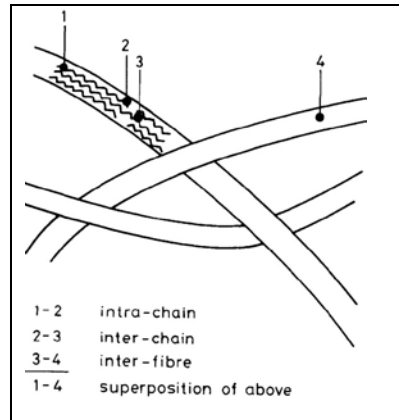


Figure 10 : Vue schématique de l'hétérogénéité des chaînes de polyacétylène

Pour le transport de charge non-intrinsèque (inter-chaîne et inter-fibre), les modèles de *hopping* et tunnel ont été proposés par Mott *et al.*^[34]. Les porteurs de charges peuvent se déplacer d'un état délocalisé à l'autre *via* des tunnels et le transport de charge se réalise via un mécanisme de *hopping* aléatoire des porteurs de charge entre les états délocalisés des centres adjacents des chaînes de polymère.

2.5. Synthèses des polymères conducteurs

Lors de la synthèse des polymères conducteurs, la structure du monomère est conservée. Deux voies de synthèse sont possibles : la voie chimique et la voie électrochimique. Pour ces deux voies, le mécanisme est identique. Il consiste à oxyder le monomère puis le polymériser par couplage.

Les monomères riches en électrons comme le pyrrole ou le thiophène s'oxydent aisément pour créer des radicaux cations. Deux radicaux cations peuvent se combiner en formant une nouvelle liaison carbone-carbone et ainsi créer un dimère chargé deux fois positivement. Par élimination de protons et retour à l'aromaticité, un dimère neutre est formé. Ce dimère peut à son tour s'oxyder et former un radical cation qui pourra aussi se combiner avec un autre radical cation du monomère ou un radical cation d'un autre dimère. De manière successive, la chaîne polymérique croît progressivement. La croissance est terminée lorsque le cation radical devient non-actif ou quand la dernière chaîne réactive est bloquée par un effet stérique.

Les deux voies (chimique et électrochimique) présentent des avantages et des inconvénients. La première permet de préparer des quantités importantes de produits sous forme de poudre avec un niveau de dopage élevé et de déposer le polymère sur un isolant. Cependant, par cette méthode, le degré de réticulation est souvent élevé et peut créer des défauts dans la chaîne menant à une diminution de la conductivité.

La polymérisation électrochimique est une polymérisation en chaîne. Les centres actifs (monomères radicaux et/ou ioniques) sont générés électrochimiquement de manière directe ou indirecte. Dans le cas d'électropolymérisations indirectes, les monomères peuvent être oxydés ou réduits par des espèces (anions, cations ou sel de fond en solution) elles-mêmes initiées à l'électrode. Dans le deuxième cas, les monomères s'oxydent ou se réduisent directement à l'électrode pour former les centres actifs amorceurs de la polymérisation. Cette méthode permet de contrôler la vitesse de dépôt, la structure du film, le niveau de dopage et l'état d'oxydation du polymère avec une conductivité remarquable (10^2 à 10^3 S cm⁻¹). L'épaisseur du film peut aussi être contrôlée. Le polymère formé est insoluble dans l'électrolyte et adhère bien sur les métaux comme Au, Ag, Pt, Al... C'est ce dernier type de polymérisation que nous utiliserons tout au long de nos travaux.

Par électropolymérisation, les polymères sont déposés sur l'électrode par une méthode galvanostatique (polymérisation à courant constant), potentiostatique (polymérisation à

potentiel constant) ou potentiodynamique (polymérisation par balayage de potentiel). La méthode galvanostatique permet d'obtenir les films homogènes en contrôlant la vitesse de dépôt via le courant imposé. Le film électrogénéré par une méthode potentiostatique permet d'éviter les effets de suroxydation en contrôlant le potentiel imposé. L'activité du film formé par une méthode potentiodynamique est suivie pendant le balayage. Plusieurs paramètres expérimentaux peuvent influencer la structure et les propriétés physicochimiques du film formé tels que la nature du substrat, le potentiel ou le courant imposé, la nature de l'électrolyte, le pH ou encore la température. De ce fait, il faudra choisir les méthodes et les conditions adéquates selon les objectifs des études.

2.6. Différentes applications des polymères conducteurs électroniques

Les polymères conducteurs électroniques possèdent des propriétés potentiellement intéressantes pour des applications dans différents domaines^[35] tels que les matériaux électrochromes, les condensateurs électrochimiques, les composants électroniques, les capteurs, les inhibiteurs de corrosion, le stockage d'énergie, la photolithographie, la microlithographie ou encore la biomédecine^[36]...

2.6.1. Les capteurs

Les polymères conducteurs sont des composés que nous pouvons moduler facilement en jouant sur les conditions expérimentales lors de leur synthèse ou encore en modifiant chimiquement le monomère en greffant des fonctions de diverse nature. Cet aspect est très souvent développé en vue de l'utilisation de ces polymères au sein de capteurs^[37]. Dans ce type d'applications, le polymère possède des groupements fonctionnels qui vont permettre d'établir des interactions spécifiques avec les molécules cibles présentes dans son environnement.

Les capteurs de gaz à base des polymères conducteurs électroniques^[38] comme la polyaniline, le polypyrrole, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) sont largement développés. Monkman *et al.*^[39] ont montré une excellente sensibilité de la polyaniline vis-à-vis du H₂S et des NO_x. Bambole *et al.*^[40] ont étudié le polypyrrole pour la détection du NH₃ sous forme gazeuse. La sélectivité du capteur peut être modifiée en changeant le type d'anion dopant et le niveau de dopage lors de l'électropolymérisation^[38].

Les biocapteurs ont aussi été largement étudiés [41, 42]. Ainsi, l'immobilisation d'enzymes dans une matrice de polymère conducteur est le sujet de nombreux travaux. Par exemple, des biocapteurs sensibles au glucose (glucose oxydase GOD) ont été réalisés à partir d'une électrode modifiée par la polyaniline^[43] ou le polypyrrole^[44]. Pour assurer un bon transfert électronique entre l'enzyme et l'électrode, un médiateur rédox (tel que le ferrocène ou la quinone) peut également être employé^[45].

2.6.2. Stockage d'énergie

Une des applications les plus importantes des matériaux électroactifs se situe dans le domaine du stockage d'énergie. Les systèmes Li/PPy^[46] et Li/PANi^[47, 48] ont été les premiers prototypes commerciaux. De nouveaux matériaux cathodiques pour les batteries lithium ont été élaborés ces dernières années. Ainsi, Wallace *et al.*^[49] ont synthétisé un nouveau monomère terthiophène fonctionnalisé par des fullerènes tandis que le polymère a été déposé sur une électrode de carbone vitreux. Les problèmes majeurs de ces dépôts organiques dans ces applications sont liés à leur faible stabilité au cours des cycles et à un taux de décharge élevé. Une cathode de polythiophène poreux a été récemment développée par Wang *et al.*^[50]. Elle possède une faible capacité de décharge. Le polythiophène est donc un candidat prometteur pour les sources d'énergie à haute tension présentant d'excellentes performances électrochimiques.

2.6.3. Revêtement anticorrosion

La création d'une barrière protectrice entre le métal (fer, aluminium, acier inoxydable...) et son environnement est la meilleure façon de le protéger contre la corrosion. Les polymères conducteurs ont été très étudiés dans ce domaine. Le potentiel redox de certains polymères conducteurs (PANi, PPy) est supérieur aux potentiels redox de métaux tels que le fer, l'aluminium ou le zinc. Les PCE à l'état dopé peuvent donc exhiber une protection anodique. La polyaniline a été étudiée pour la protection contre la corrosion de l'acier^[51] et du fer^[52]. De plus, le polypyrrole dopé au dodécylsulfonate et déposé sur une couche de polypyrrole dopé avec l'anion oxalate (PPy-C₂O₄) présente un potentiel permettant de protéger le cuivre^[53]. La polyaniline et le polypyrrole sont également de bons inhibiteurs de la corrosion du fer en milieu acide^[54].

3. Le polypyrrole

Le pyrrole a été découvert par le chimiste allemand Friedlieb Ferdinand Runge en 1834. Il fut découvert dans les huiles empyreumatiques issues de la distillation sèche des os, il a mis en évidence un composé contenu dans le goudron devenant rouge au contact de l'acide chlorhydrique. Il a nommé ce composé « pyrrole », du grec pyrros qui veut dire « feu ». En 1857, le pyrrole a été isolé par distillation pour la première fois par T. Anderson^[55] mais sa formule exacte a été élucidée en 1870 par Bayer et Emmerling^[56]. En 1916, Angeli et Alessandri^[57] ont réalisé la première polymérisation du pyrrole par voie chimique en mélangeant du pyrrole avec du peroxyde d'hydrogène, oxydant fort, dans l'acide acétique. Le polypyrrole obtenu était très oxydé et peu conducteur. Par voie électrochimique, la première polymérisation du pyrrole, dans l'acide sulfurique 0,2 mol.L⁻¹, a été rapportée par Dall'Olio *et al.*^[58] en 1968. Depuis, ce polymère est utilisé ou étudié pour ses propriétés physico-chimiques, électrochimiques, électriques et optiques.

3.1. Synthèse du polypyrrole (PPy)

Grâce à la bonne solubilité du pyrrole dans une large gamme de solvant, la synthèse du PPy peut être effectuée par voie chimique ou électrochimique, en solution aqueuse^[59, 60], en solvant organique^[61] ou en milieu liquide ionique^[62]. Pour les deux voies, le mécanisme reste le même. Il consiste à oxyder le monomère pyrrole en radical cation. Le couplage des radicaux cations et la déprotonation forment ensuite le dimère. Celui-ci s'oxyde à son tour et le processus se poursuit. Le système aromatique est régénéré par la perte de deux protons. Le mécanisme est détaillé sur la Figure 11 ci-dessous^[63].

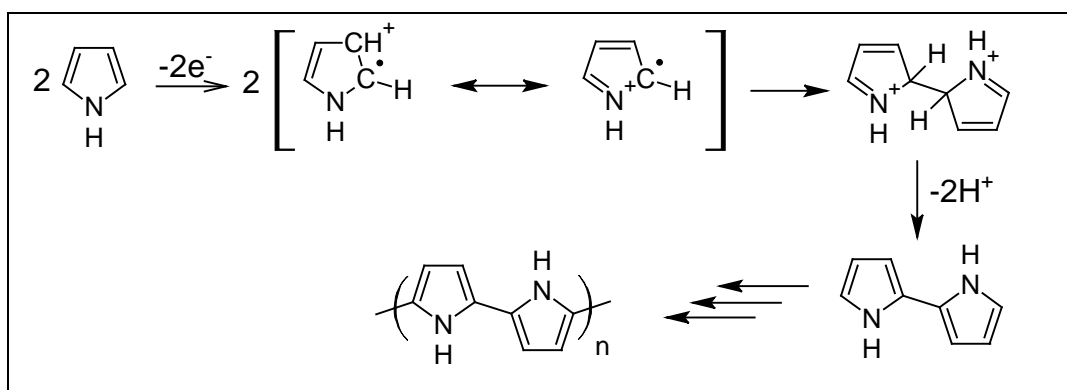


Figure 11 : Mécanisme de polymérisation du pyrrole

Par voie chimique, le PPy peut être formé en présence d'un oxydant chimique (halogène, Fe(III), Cu(II) ou Ag(I)...), le processus est simple et rapide. Le meilleur oxydant, dans l'eau, est le chlorure ferrique. La condition optimale de synthèse en utilisant cet oxydant a été déterminée par Armes *et al.* en 1987^[64].

Par voie électrochimique, la synthèse du PPy est la plus répandue et elle sera utilisée tout au long de ce travail. Le potentiel d'oxydation du pyrrole en milieu aqueux est relativement faible, environ 0,7 V/ECS. Par oxydation, le PPy est déposé sur l'électrode selon le mécanisme présenté sur la Figure 11. Par cette voie de synthèse, divers contre-ions peuvent être incorporés au sein du polymère (halogénures, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , tensioactifs anioniques, polyanions...).

3.2. Les propriétés structurales du polypyrrole

Lors de la polymérisation, le pyrrole se polymérise par ses carbones en position 2 et 5 (cf. structure du monomère pyrrole - Figure 12) formant un enchaînement de type $\alpha-\alpha$. D'autres enchaînements sont possibles ($\alpha-\beta$ et $\beta-\beta'$), menant à des défauts structuraux^[65] qui réduisent la conjugaison électronique de la chaîne et diminuent la conductivité du polymère formé^[66] (Figure 12).

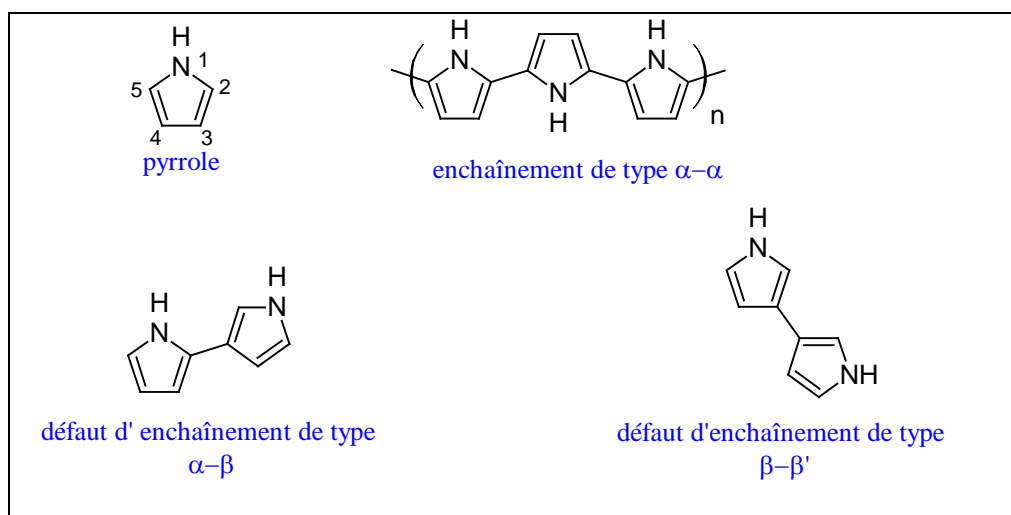


Figure 12 : Différents types d'enchaînement

Il s'agit d'un polymère amorphe, il est donc très difficile de caractériser sa structure par les techniques cristallographiques classiques (diffraction des rayons X, des électrons). Sa faible solubilité dans les solvants organiques rend difficile d'accès ses propriétés moléculaires. Il est plus facile de travailler avec ses oligomères. Néanmoins, les PPy

fonctionnalisés en position 3 ou 4 peuvent être étudiés par ces techniques car ils sont plus cristallins et plus ordonnés. En effet, les défauts structuraux créés lors de la polymérisation du pyrrole ne peuvent être évités que par sa fonctionnalisation ^[67].

3.3. Les propriétés électriques et les porteurs de charges au sein du film de polypyrrole

Les propriétés électriques du polymère conducteur sont l'une des caractéristiques les plus importantes pour leurs applications. Le PPy n'est pas conducteur lorsqu'il est à l'état neutre, c'est-à-dire sous sa forme réduite ; seule sa forme oxydée est conductrice. Ce polymère possède des structures de résonance qui peuvent être présentés sous forme aromatique ou quinoïdique (Figure 13).

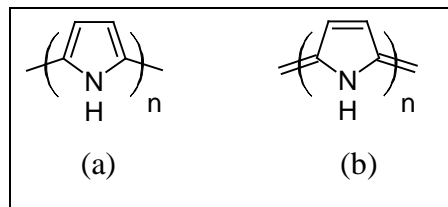


Figure 13 : Structure aromatique (a) et quinoïdique (b) du polypyrrole

Pour assurer la conductivité au sein du film PPy, les porteurs de charge sont indispensables. Lors de l'oxydation du PPy, un radical cation se forme. L'électron et la charge doivent se déplacer ensemble au sein d'une structure quinoïdique sur 4 unités de monomères appelées polaron (Figure 14). Il s'agit d'une structure quinoïdique moins stable que la structure aromatique mais possédant une affinité électronique plus élevée. C'est pour cette raison que lors du dopage, la structure géométrique autour des charges est sous cette forme. Deux électrons libres du polaron peuvent se combiner pour former un dication – bipolaron (Figure 14). Bredas *et al.* ^[68] ont montré que lors du processus de dopage, un bipolaron peut aussi être créé par la perte d'un second électron.

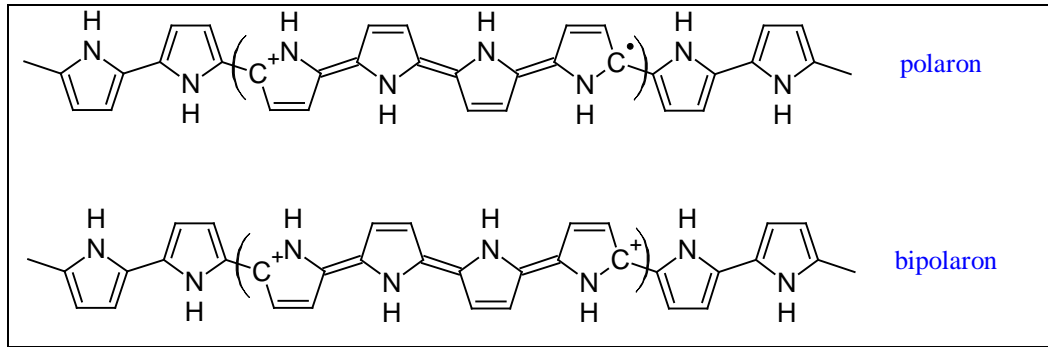


Figure 14 : Structure polaron et bipolaron du polypyrrole

La formation des polarons et bipolarons crée de nouveaux niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite^[69]. Dans le cas du polaron, sur les deux niveaux d'énergie, l'électron célibataire occupe le niveau le plus bas, le plus haut étant vide. La formation du bipolaron approche ces deux niveaux d'énergie. Lorsque le taux de dopage devient élevé, c'est-à-dire pour un nombre de bipolarons élevé, il y aura des interactions entre les états bipolaroniques créant ainsi deux bandes d'énergie. La Figure 15 représente l'évolution de la structure des bandes énergétiques du polypyrrole en fonction du taux de dopage.

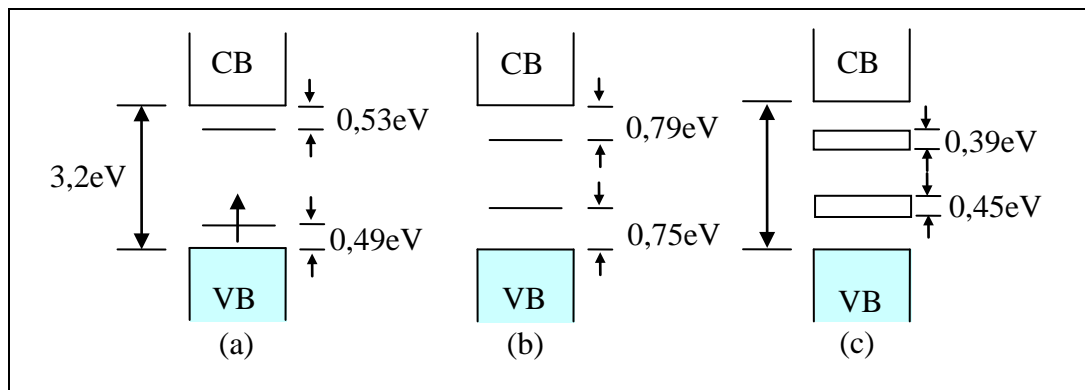


Figure 15 : Evolution de la structure des bandes énergétiques du polypyrrole en fonction du dopage.
 (a) polaron : dopage faible, (b) bipolaron : dopage moyen, (c) bandes bipolaroniques : dopage élevé

Les propriétés électriques du film formé dépendent fortement des conditions expérimentales. Le choix du solvant et du sel de fond joue un rôle important sur la structure du film formé et donc sur sa conductivité. Le potentiel ou le courant d'électrodéposition influencent aussi les propriétés du film formé. En milieu aqueux, l'oxydation du pyrrole à des potentiels élevés provoque la formation d'un film PPy suroxydé, conduisant à une grande diminution de conductivité. Ce phénomène est en partie dû à la formation de radicaux hydroxyles OH^\bullet lors de l'oxydation de l'eau à ces potentiels. Ces radicaux, extrêmement réactifs, réagissent avec le film pour former des groupements carbonyles en β du pyrrole rompant la conjugaison électronique^[70].

3.4. Les facteurs influençant les propriétés structurales et physico-chimiques du polypyrrole

3.4.1. Rôle du substrat

Parmi les substrats sur lesquels le PPy peut être déposé électrochimiquement nous trouvons le platine, l'or, le carbone vitreux, l'acier inoxydable, le cuivre, le titane, le fer et l'ITO (Indium-tin oxide coated glass). L'électrodépôt du PPy sur les électrodes inertes (Pt, Au, carbone vitreux) est facile et conduit à des films adhérents. Cependant, dans le cas de métaux oxydables (Cu, Zn...), la polymérisation est plus difficile à cause de la compétition s'établissant entre l'oxydation du pyrrole et celle du substrat métallique. Le choix d'un sel de fond permettant la formation d'une couche passive efficace tout en rendant l'oxydation du pyrrole possible est alors primordiale.

3.4.2. Rôle des conditions expérimentales

Les conditions expérimentales peuvent avoir une influence sur les propriétés électriques et structurales du film formé. Lors de l'électrodépôt du PPy en mode potentiostatique, Heinze *et al.*^[71] ont montré que la conductivité du film augmente quand le potentiel de polymérisation diminue. Patois *et al.*^[72] ont étudié l'influence de l'électrolyte, du potentiel d'électrodéposition et de la concentration du monomère sur la conductivité électrique du PPy formé. Ils ont montré que le film le plus conducteur est obtenu en prenant le p-toluènesulfonate en tant qu'ion dopant. Cependant, sa conductivité diminue lorsque le potentiel appliqué lors de l'électropolymérisation est élevé. Concernant les changements de propriétés structurales, Chang *et al.*^[73] ont présenté un protocole expérimental permettant de former les films superhydrophobes de PPy microstructurés sans utiliser de template.

3.4.3. Rôle de l'anion dopant

Les anions dopants jouent un rôle important dans les propriétés électroactives et structurales (morphologiques) du polymère formé^[74-76]. Ils pénètrent dans la matrice du polymère pendant la synthèse et leur taille influe sur leur déplacement au sein du film^[77].

Les anions de grosse taille orientent les chaînes de PPy pendant la polymérisation, ce qui conduit à un meilleur contrôle de la morphologie avec la formation de films plus lisses et plus flexibles. En général, la conductivité est liée à la force de l'acidité (selon Lewis) des

anions dopants et suit l'ordre suivant : $\text{ClO}_4^- > \text{BF}_4^- > \text{HSO}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^-$ ^[78]. Nous retrouvons une classification du même type avec les anions organiques : arylsulfonate > alkylsulfonate > carboxylate > phosphate. L'augmentation de la basicité des anions dopants induit une diminution de la conductivité des films de PPy. Par contre, la taille et le type d'anion n'influencent pas sur la conductivité du polypyrrole^[79].

Concernant la morphologie, la nature de l'anion dopant joue un rôle essentiel^[71, 73, 80, 81]. Patois *et al.*^[72] ont comparé la morphologie du film formé en faisant varier l'anion dopant (BF_4^- , NO_3^- , ClO_4^- , paratoluènesulfonate ou tosylate (TsO^-) et naphthalènesulfonate (NS^-)). Pour la majorité, une structure globulaire de tailles différentes est obtenue. Il s'agit de films poreux d'homogénéité différente. Pour les gros anions (TsO^- et NS^-), les films formés présentent de petits pores et une bonne homogénéité. Cependant, les petits anions conduisent à des films ayant des pores de taille plus importante. La morphologie du film et la nature de l'anion dopant interviennent aussi sur le transport des espèces à travers la matrice organique^[82-85].

Le processus de charge et décharge des films minces de PPy est rapide pour les films contenant les ions Cl^- ou ClO_4^- alors que pour les ions plus gros comme le tosylate ou le benzènesulfonate, il est plus lent et contrôlé par la diffusion des anions^[86].

Chapitre II : Rappels théoriques

Cette partie se consacre à une brève présentation des différents principes expérimentaux et techniques électrochimiques qui seront utilisés au cours de cette thèse.

1. Système électrochimique

1.1. Interface électrochimique

Un système électrochimique est constitué d'un conducteur électronique (électrode) au contact d'un conducteur ionique (électrolyte). Lorsque le conducteur électronique est plongé dans une solution électrolytique, une interface électrochimique se crée. Une séparation de charges électriques est observée à l'interface électrode-électrolyte. Elle est définie comme une double couche et son comportement est assimilé à celui d'une capacité C (capacité de la double couche) en parallèle avec une résistance R_t (résistance de transfert de charge) (Figure 16).

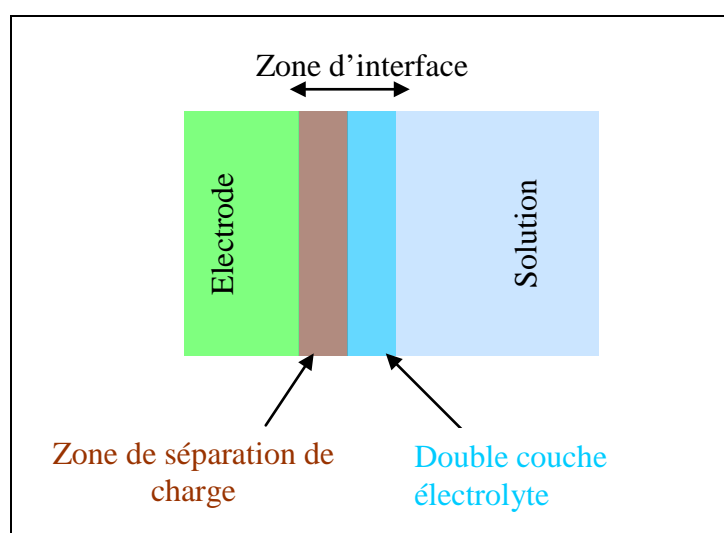


Figure 16 : Schéma illustrant l'interface électrode-solution.

La distribution des charges aux interfaces électrode-électrolyte a été beaucoup étudiée et de nombreux modèles ont été développés pour mettre en évidence les propriétés électriques de la capacité de la double couche.

En 1879, Helmholtz a créé le premier modèle en considérant seulement une couche de contre-ions non-solvatés adsorbés directement et neutralisant les charges présentes à la surface de l'électrode (Figure 17). Dans son modèle, la capacité de la double couche est comparable à celle d'un condensateur plan dont la capacité est calculée selon la relation suivante :

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta\Phi} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{L_H}$$

Équation 9

Avec q : densité de charge de la double couche ($C\ m^{-2}$)

$\Delta\Phi$: différence de potentiel aux bornes de la double couche (V)

ε_0 : constante de permittivité ($F\ m^{-1}$)

ε : constante diélectrique de l'espèce adsorbé

L_H : épaisseur (m)

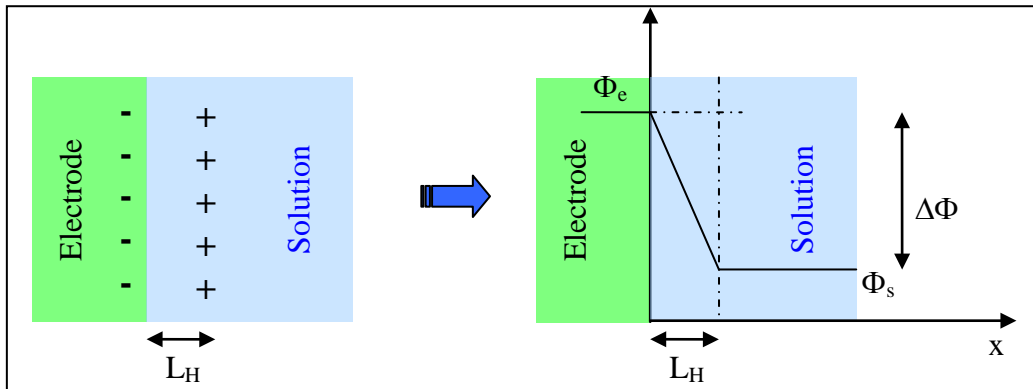


Figure 17 : Modèle de Helmholtz de la double couche.

En 1910-1913, Gouy et Chapman ont apporté des améliorations significatives au modèle initial de Helmholtz. Ils ont remarqué que dans certains cas, la capacité de double couche peut dépendre de la concentration en ions présents dans la solution électrolytique. Ce comportement résulte de l'agitation thermique des ions. Ils ont considéré que la distribution des ions en solution obéit à la loi de Boltzmann et à l'équation unidimensionnelle de Poisson. Dans ce modèle étendu, le potentiel de surface décroît de façon exponentielle dû à la présence d'une couche de contre-ions non solvatés adsorbés à la surface de l'électrode. Cette couche est appelée couche diffuse. La Figure 18 schématise ce modèle.

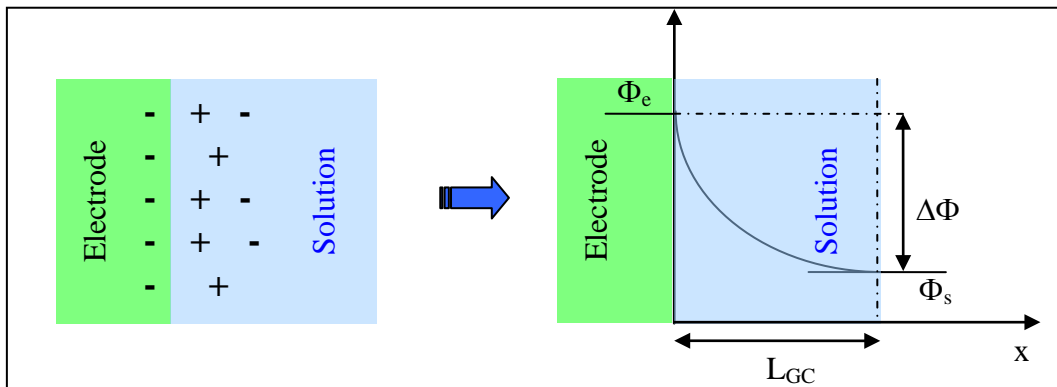


Figure 18: Modèle de Gouy-Chapmann de la double couche.

En 1924, Stern^[87] a combiné les deux modèles précédents. Il a séparé la double couche en deux régions : la couche compacte ou plan externe de Helmholtz (PEH) et la couche diffuse de type Gouy-Chapmann au sein de la solution (Figure 19). La différence de potentiel est alors composée de deux termes.

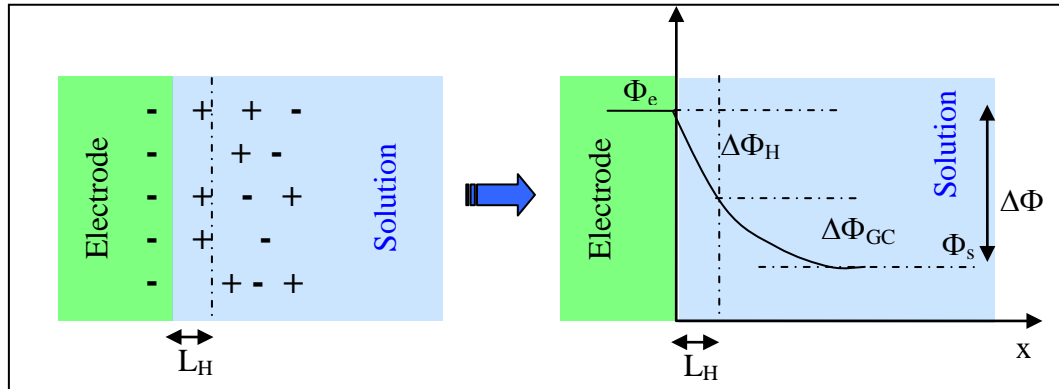


Figure 19 : Modèle de Stern de la double couche.

Ainsi, par analogie avec un circuit électrique constitué de deux condensateurs en série, la capacité de la double couche est définie selon la relation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad \text{Équation 10}$$

En 1940, Grahame^[88] a présenté un modèle que nous admettons jusqu'à présent. Il a complété le modèle de Stern en incluant une couche supplémentaire dans la couche compacte. Cette couche est appelée Plan Interne de Helmholtz (PIH). Elle contient des ions ou des molécules de solvants spécifiquement adsorbés à la surface de l'électrode. De ce fait, la double couche est constituée d'une couche compacte (PIH et PEH) et d'une couche diffuse (Figure 20)^[63].

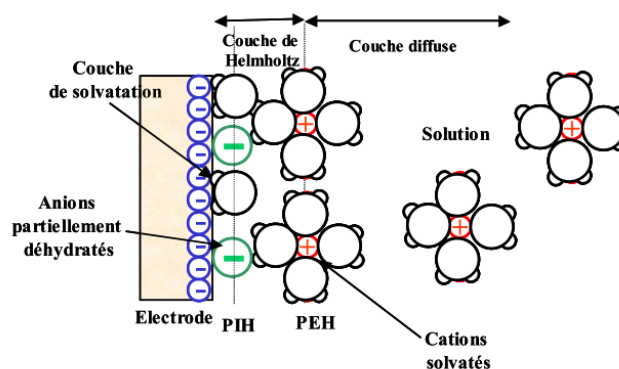
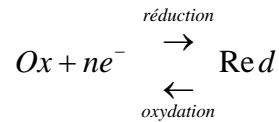


Figure 20: Modèle de Grahame de la double couche électrique.

1.2. Réactions électrochimiques

La mise en contact entre l'électrode et l'électrolyte peut mener à un transfert de charge à l'interface. Ce transfert de charge peut être caractérisé par une réaction d'oxydoréduction:



Une réaction électrochimique qui se déroule dans une cellule électrochimique peut être limitée par le transport de matière entre les espèces en solution et l'électrode. Le transfert électronique se déroule à l'interface électrode/solution.

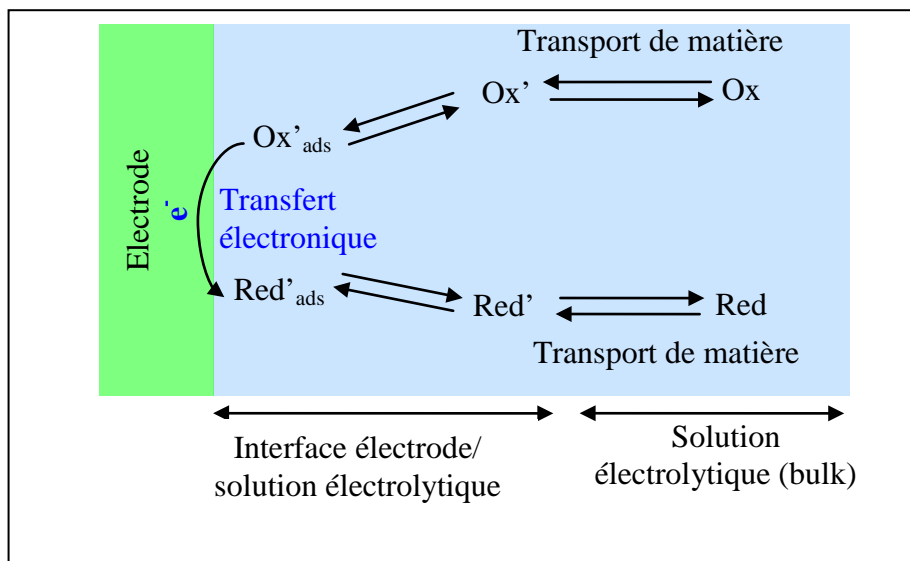


Figure 21 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique.

Le transport de matière comprend l'apport des réactifs à l'électrode et aussi le départ des produits de l'électrode vers la solution. Il en existe trois types:

- La migration : c'est le déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique. Les espèces chargées négativement vont migrer vers l'électrode positive (ou anode) et inversement pour les espèces chargées positivement.

- La diffusion : elle se base sur la différence de concentration des espèces au voisinage de l'électrode. La force motrice du déplacement de matière est le gradient de concentration. Le profil du gradient de concentration à l'interface de l'électrode est tracé sur la Figure 22 suivante :

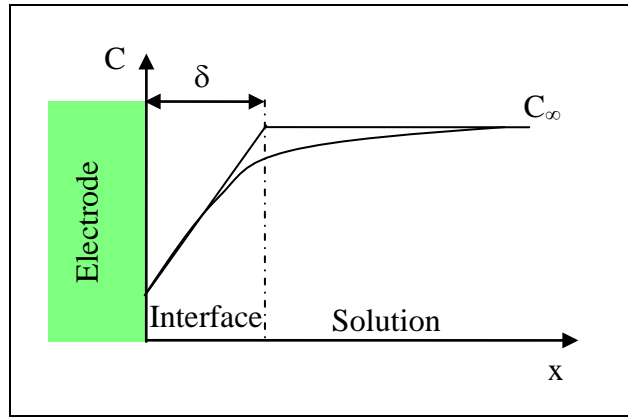


Figure 22 : Profil de concentration simplifié à l'interface de l'électrode.

(δ : couche de diffusion, C : concentration)

- La convection : elle est assurée par un gradient de température, de pression ou par une agitation mécanique de la solution. Cette agitation permet de contrôler le mouvement convectif des espèces vers l'électrode. Cependant, la convection n'assure pas le transfert des espèces au sein de la couche de diffusion, seule la diffusion l'assure dans cette zone.

2. Voltampérométrie

2.1. Régime sans contrôle du transport

La voltamétrie cyclique est une méthode électrochimique transitoire qui permet d'étudier les propriétés redox d'un système électrochimique. Elle consiste à effectuer des balayages aller-retour en potentiel et mesurer la réponse en courant. Cette variation du potentiel en fonction du temps est présentée sur la figure suivante :

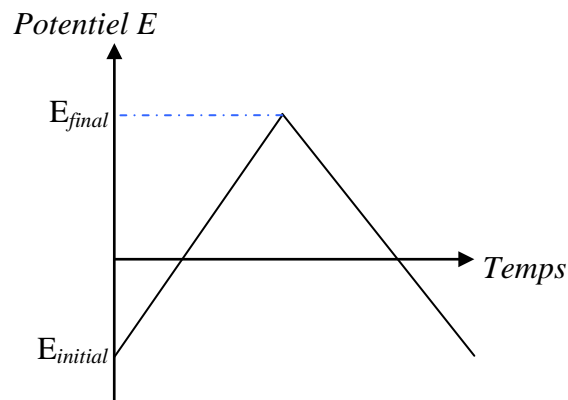


Figure 23: Variation du potentiel en fonction du temps en voltamétrie cyclique.

Dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction réversible, un exemple de voltampérogramme typique obtenu est représenté sur la Figure 24.

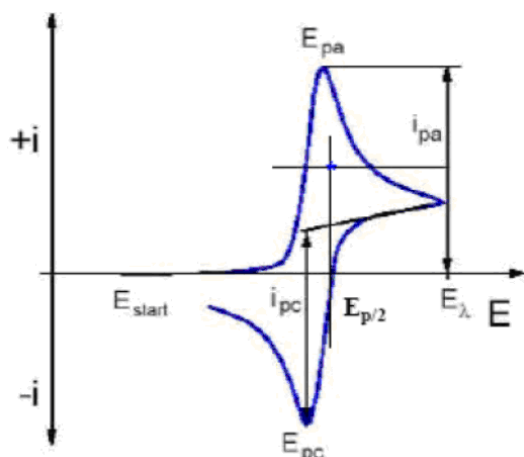


Figure 24: Voltampérogramme pour un système réversible.

Dans cet exemple, en balayant d'un potentiel cathodique vers un potentiel anodique, le système électrochimique est caractérisé par un pic d'oxydation. Pour un système Nernstien réversible, le courant de pic i_{pa} est défini selon l'équation suivante:

$$i_{pa} = 0,443 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_R^{1/2} C_R^* \nu^{1/2} \quad \text{Équation 11}$$

Avec F : nombre de Faraday (96500 C mol^{-1})

A : Surface de l'électrode (cm^2)

D_R : Coefficient de diffusion du réducteur ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

C_R^* : Concentration en réducteur (mol cm^{-3})

ν : Vitesse de balayage (V s^{-1})

i_{pa} : valeur du courant au niveau du pic (A)

2.2. Régime stationnaire sous transport contrôlé

Les études en régime stationnaire sont souvent effectuées en utilisant une électrode à disque tournant afin de générer des courants stationnaires de diffusion. Levich a développé une théorie décrivant le transport de masse des différentes espèces vers une électrode tournante. Le courant limite est alors calculé selon l'équation suivante :

$$I_{lim} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D_i^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_i \quad \text{Équation 12}$$

Avec I_{lim} : courant limite (A)

n : nombre d'électrons échangés

F : constante du Faraday 96500 (C mol⁻¹)

A : aire de l'électrode (cm²)

D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i (cm² s⁻¹)

ω : vitesse de rotation (rad s⁻¹)

ν : viscosité cinématique (cm² s⁻¹)

C_i : concentration de l'espèce i (mol cm⁻³)

3. Electrogravimétrie cyclique

La voltamétrie cyclique permet d'étudier les réactions électrochimiques en termes de charge. Cependant, pour les films électroactifs, elle ne peut pas nous renseigner sur la nature des espèces qui sont transférées à travers les interfaces lors du processus redox. Les études sur les transferts des espèces impliquées au cours de processus redox au sein d'une couche mince électroactive par la microbalance à quartz ont été largement développées [89-100]. La microbalance à quartz couplée à la voltamétrie cyclique (appelée électrogravimétrie cyclique) est une méthode qui permet de mesurer simultanément le courant $i(E)$ et la masse $m(E)$ en fonction du potentiel. Les variations du potentiel imposé induisent des échanges au sein du film électroactif. Pour assurer l'électroneutralité lors du balayage en potentiel, l'insertion et/ou l'expulsion d'espèces chargées ont lieu à l'interface film/solution. Ces mouvements font varier la fréquence de la microbalance permettant de remonter à la variation de masse du film.

Hilmman *et al.*^[101] ont utilisé les réponses en masse et en courant d'un film électroactif de PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)) en présence de perchlorate de lithium dans l'acétonitrile pour calculer le flux d'ions et de solvant. Ils ont calculé la contribution de chaque espèce à partir du changement de masse total et appliqué les conditions d'électroneutralité et la loi de Faraday. Ils ont proposé les calculs suivants :

Le changement total de la masse du film peut s'écrire est

$$\Delta m_T(t) = \Delta m_A(t) + \Delta m_S(t) \quad \text{Équation 13}$$

avec $\Delta m_T, \Delta m_A, \Delta m_S$ représentant respectivement les variations de la masse totale du film, la variation de masse due au transfert des anions et la variation de masse due au transfert du solvant.

Le flux d'anions j_A (mol s^{-1}) peut être décrit par :

$$j_A = \frac{1}{M_A} \frac{dm_A}{dt} = \frac{i}{z_A F}$$

Équation 14

où M_A et z_A correspondent à la masse molaire et à la charge de l'anion.

Le flux total est défini par :

$$j_T = \frac{1}{M_A} \frac{dm_T}{dt}$$

Équation 15

Le flux du solvant est calculé à partir des équations 10 et 11 :

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

Équation 16

Au travers de ces équations, ils ont montré expérimentalement que les flux d'anions et de solvant durant le dopage et le dédopage du film sont très différents. Ils en ont déduit que, dans le cas de ce film, la vitesse d'expulsion et d'insertion du solvant est l'étape limitante. Cette information n'a pu être montrée que grâce au couplage électrochimie et gravimétrie.

En se basant sur le fait que lors de l'électropolymérisation du pyrrole, la formation et l'oxydation du film se déroulent simultanément ^[102], Torresi *et al.* ^[91, 103] ont estimé la variation de masse impliquée pendant le processus redox ou d'électropolymérisation ?. Ils ont montré qu'il est possible de calculer le pourcentage de dopants dans le film polymère formé. Ils ont aussi comparé le rapport masse/charge théorique et expérimental pour la réaction d'électropolymérisation, en se basant sur les mécanismes de formation du film PPy en présence de dodécylsulfonate de sodium ^[60] et le mécanisme d'oxydation du PPy proposé par Scharifker *et al.* ^[104]. En considérant que le taux de dopage maximal est de 30%, ils ont exprimé la charge obtenue lors de l'électropolymérisation Q_p selon l'équation suivante :

$$Q_p = nzF = 2nF$$

Équation 17

avec n : nombre de moles de pyrrole

z : nombre d'électrons impliqués

F : constante de Faraday

Ainsi, en supposant qu'un électron participe à l'oxydation ($z = 1$), la charge d'oxydation Q_{ox} peut être décrite par :

$$Q_{ox} = \frac{nzF}{3} = \frac{nF}{3} \quad \text{Équation 18}$$

Donc, la charge totale Q est calculée par la somme de Q_{ox} et Q_p :

$$Q = Q_p + Q_{ox} = \left(2 + \frac{1}{3}\right)nF = \frac{7nF}{3} \quad \text{Équation 19}$$

La masse totale, Δm , du PPy déposé est :

$$\Delta m = n \sum_i MW_i = n(MW_{Py} + \frac{1}{3}MW_{anions} - 2AW_{H^+}) \quad \text{Équation 20}$$

où MW_{Py} : masse molaire du pyrrole (g mol^{-1})

MW_{dopant} : masse molaire de l'anion dopant (g mol^{-1})

AW_{H^+} : masse atomique du proton

La variation de la masse en fonction de la charge peut être calculée selon la relation suivante :

$$\frac{(\Delta m)}{Q} = \frac{3(MW_{Py} + \frac{1}{3}MW_{dopant} - AW_{H^+})}{7F} \quad \text{Équation 21}$$

Cette valeur théorique a donc été comparée avec la valeur expérimentale. Les résultats théoriques étaient en bon accord avec les valeurs expérimentales estimées grâce à l'ac-électrogravimétrie.

4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Le principe de l'impédance électrochimique est d'appliquer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude à une fréquence fixée, dite de modulation, à un potentiel stationnaire donné. Le balayage en fréquence permet de séparer les différentes réactions ayant des cinétiques différentes.

La plupart des systèmes électrochimiques ont généralement une courbe courant-tension caractéristique non linéaire. Cependant, en travaillant seulement sur une petite partie de cette courbe, nous pouvons considérer une relation linéaire entre les grandeurs ΔV et ΔI (Figure 25). Dans ces conditions, en appliquant au système une perturbation sinusoïdale de faible amplitude ΔV autour d'un potentiel stationnaire V_s , la réponse en courant sera également sinusoïdale, de faible amplitude ΔI , autour d'une valeur stationnaire I_s .

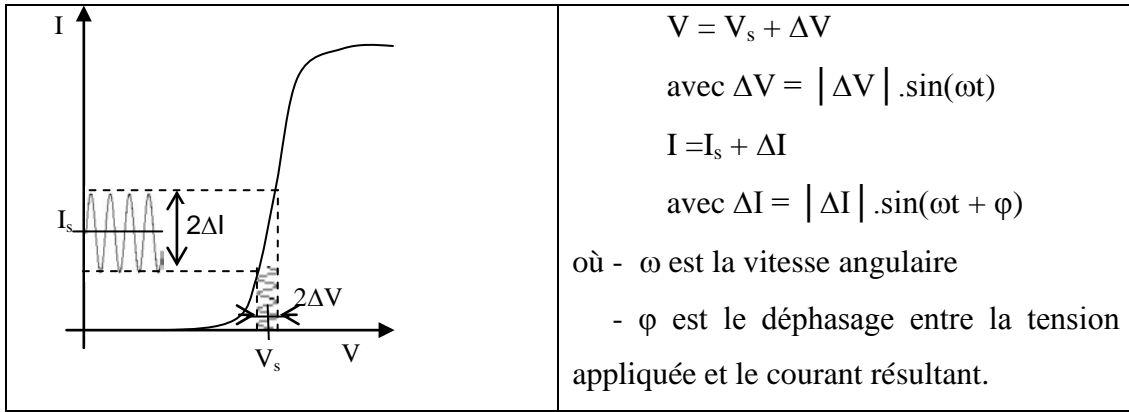


Figure 25: Réponse linéaire en courant à une perturbation sinusoïdale en potentiel de faible amplitude autour d'une valeur stationnaire V_s .

La fonction de transfert $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$ est alors introduite. Elle est appelée impédance électrochimique $Z(\omega)$ où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation.

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

$$Z(\omega) = |Z| \exp j\varphi = ReZ + j ImZ \quad \text{Équation 22}$$

Les relations entre ces quantités sont :

- d'une part,

$$|Z|^2 = (ReZ)^2 + (ImZ)^2 \quad \text{Équation 23}$$

$$\text{et } \varphi = \arctan \frac{ImZ}{ReZ} \quad \text{Équation 24}$$

- d'autre part,

$$ReZ = |Z| \cos \varphi \quad \text{Équation 25}$$

$$\text{et } ImZ = |Z| \sin \varphi \quad \text{Équation 26}$$

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

Deux types de tracé sont généralement utilisés pour décrire ces relations. La première est la représentation en coordonnées cartésiennes et se fait dans le plan de Nyquist ($-ImZ$, ReZ) et la deuxième est la représentation en coordonnées polaires : le plan de Bode. Ils sont illustrés sur la Figure 26a et la Figure 26b suivant :

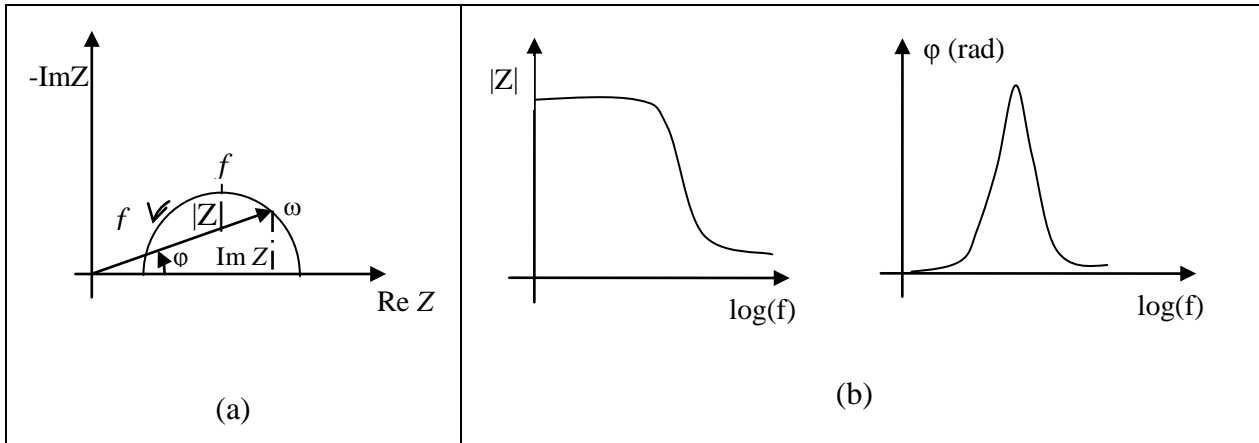


Figure 26: Représentations de l'impédance d'une cellule électrochimique dans le plan de Nyquist (a) et dans le plan de Bode (b).

La représentation de Nyquist (Figure 26a) illustre un ensemble de points où chacun correspond à une fréquence de mesure. La limite à haute fréquence (HF) correspond à la résistance à haute fréquence, souvent égale à la résistance de l'électrolyte. La limite à basse fréquence (BF), si elle est obtenue, correspond à la résistance de polarisation.

La présentation de Bode (Figure 26b) est une représentation séparant le module $|Z|$ et la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence ($\log(f)$) où $f = \frac{\omega}{2\pi}$.

Lors de l'application, au sein d'une cellule électrochimique, d'une perturbation sinusoïdale en potentiel de faible amplitude, le courant total obtenu est la somme du courant faradique (i_f) et du courant de charge de la double couche électrique (i_c). Le processus faradique caractérise le transfert d'électrons à l'interface électrode/solution. La double couche définit la charge électrique à l'interface et est caractérisée par une capacité C_p . Il est donc possible de modéliser une cellule électrochimique par un circuit équivalent comprenant une capacité de double couche en parallèle avec une résistance de transfert et en introduisant une résistance de l'électrolyte R_e en série, selon :

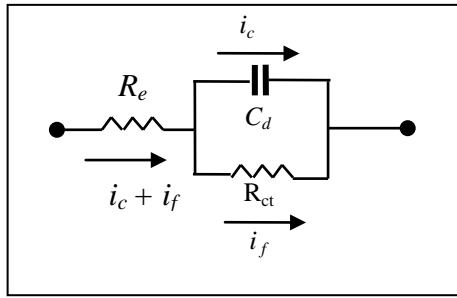


Figure 27: circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique

En conséquence, l'impédance électrochimique du circuit équivalent est la suivante :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + j\omega C_d} \quad \text{Équation 27}$$

Ceci constitue une approche basique pour ces mesures d'impédance électrochimique.

5. *ac*-électrogravimétrie

L'*ac*-électrogravimétrie est une technique analogue à l'impédance électrochimique. Lors du processus d'échange au sein d'un film électroactif, l'impédance électrochimique ne permet pas d'identifier les espèces impliquées. En utilisant une microbalance à cristal de quartz rapide, la fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$, est déterminée en parallèle avec l'impédance électrochimique, . Cela va nous permettre de décrire plus complètement les échanges d'ions et de solvant entre le film et la solution.

Le principe de cette méthode de mesure est similaire à celle de l'impédance électrochimique. Lorsqu'une faible perturbation sinusoïdale, ΔV , est appliquée au film électroactif déposé sur l'or de la microbalance à quartz, les espèces chargées en solution vont être impliquées dans le processus de compensation de charge au sein du film. Ces mouvements vont faire varier la fréquence de la microbalance, Δf_m , ce qui permettra de déterminer la variation en masse, Δm , déduite de la loi de Sauerbrey^[105]. Cette loi permet de mesurer une variation de masse très faible (de l'ordre du nanogramme) durant un temps de réponse très court (inférieur à milliseconde). Ce point sera détaillé dans le chapitre III.

Pour étudier le comportement d'un film de polymère électroactif, nous nous appuyerons sur les modèles développés au laboratoire^[106].

La géométrie d'une électrode modifiée par un film électroactif au contact d'un électrolyte est présentée sur la Figure 28. Le transport de matière, le transfert de charge à

l'interface métal/film et le transfert des espèces (ions et solvant) à l'interface film/solution jouent un rôle très important lors de l'oxydation et la réduction de ces films [107, 108].

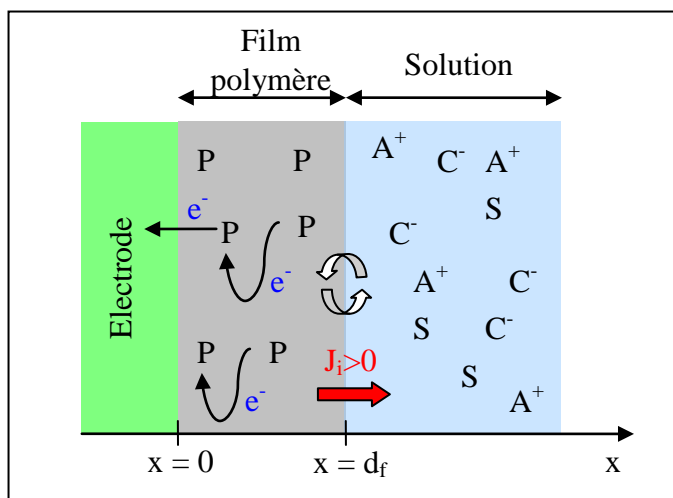
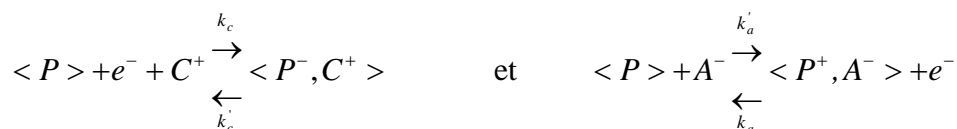


Figure 28: Géométrie d'une électrode modifiée par un polymère conducteur.

Selon le potentiel appliqué à l'électrode de travail et selon la nature du film, le processus de compensation de charge dans le film PPy est envisagé selon le mécanisme de réduction ou d'oxydation suivant :



où $\langle P \rangle$ est un site électroactif libre du film, $\langle P^-, C^+ \rangle$, et $\langle P^+, A^- \rangle$ les cations et anions insérés dans le film associé aux sites réduits et oxydés.

Le flux de l'espèce i , J_i , (a : anion, c : cation, s : solvant) qui participe au processus de compensation de charge sera considéré, par définition, comme positif si l'espèce est expulsée du film :

$$J_i > 0 \quad \text{pour} \quad x > 0 \quad \text{Équation 28}$$

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

$$\Delta m = m_c \xi_c + m_a \xi_a + m_s \xi_s \quad \text{Équation 29}$$

$$\Delta q = -F(\Delta \xi_c - \Delta \xi_a) \quad \text{Équation 30}$$

où m_i : masse molaire de l'espèce i

ξ_i : nombre de moles de l'espèce i échangées

F : constante de Faraday (96500 C mol⁻¹)

La concentration de l'espèce i (C_i) dans un film mince d'épaisseur d_f s'exprime selon la relation :

$$\xi_i = d_f C_i \quad \text{Équation 31}$$

Par conséquent, le flux molaire instantané de l'espèce i ($c, a, \text{ ou } s$) est :

$$J_i = \frac{d\xi_i}{dt} \quad \text{Équation 32}$$

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

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

$$\Delta J_i = -d_f \frac{dC_i}{dt} = -j\omega \cdot d_f \cdot \Delta C_i \quad \text{Équation 33}$$

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

$$\Delta J_i = \left(\frac{\partial J_i}{\partial C_i} \right)_E \Delta C_i + \left(\frac{\partial J_i}{\partial E} \right)_{C_i} \Delta E = K_i \Delta C_i(d_f) + G_i \Delta E \quad \text{Équation 34}$$

Notons K_i la différentielle de J_i par rapport à C_i et G_i celle par rapport à E . Pour les anions et les cations, nous avons donc :

$$K_i = \left(\frac{\partial J_i}{\partial C_i} \right)_E \quad \text{Équation 35}$$

$$G_i = \left(\frac{\partial J_i}{\partial E} \right)_{C_i} \quad \text{Équation 36}$$

K_i traduit la constante de temps de la cinétique de transfert des espèces; G_i est l'inverse de la résistance de transfert des espèces à l'interface film/solution. L'équation qui conduit à la fonction de transfert relative à la loi d'insertion s'écrit alors sous la forme :

$$\frac{\Delta C_i}{\Delta E}(\omega) = \frac{-G_i}{j\omega d_f + K_i} \quad \text{Équation 37}$$

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

5.1. Impédance électrochimique $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$

En régime dynamique, en considérant que l'anion a et le cation c interviennent lors du processus de compensation de charge, la perturbation ΔE entraîne une variation de charge dans le film qui s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta q = -F(\Delta \xi_c - \Delta \xi_a) \quad \text{Équation 38}$$

De plus, la densité du courant faradique est $\Delta I_F = j\omega \Delta q$. En remplaçant Δq de l'équation précédente et en la divisant par ΔE , l'impédance faradique peut être calculée :

$$\frac{\Delta I_F}{\Delta E}(\omega) = -j\omega F \left(\frac{\Delta \xi_c}{\Delta E} + \frac{-\Delta \xi_a}{\Delta E} \right) \quad \text{Équation 39}$$

$$\frac{\Delta I_F}{\Delta E}(\omega) = -j\omega F d_f \left(\frac{\Delta C_c}{\Delta E} - \frac{\Delta C_a}{\Delta E} \right) \quad \text{Équation 40}$$

En appliquant l'équation relative à la loi d'insertion (équation 29), l'impédance faradique relative au transfert ionique global du film électroactif pour deux espèces (le cation et l'anion) impliquées dans la compensation de charge est la suivante :

$$Z_F(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I_F}(\omega) = \frac{1}{j\omega d_f F \left[\frac{G_c}{j\omega d_f + K_c} + \frac{-G_a}{j\omega d_f + K_a} \right]} \quad \text{Équation 41}$$

Dans un cas plus général, l'impédance faradique relative au transfert ionique comprend les fonctions de transfert relatives à toutes les espèces chargées en parallèle. Elle a une expression générale du type :

$$\frac{1}{Z_F(\omega)} = \frac{\Delta I_F}{\Delta E}(\omega) = \sum_i \frac{1}{Z_{Fi}} = \sum_i j\omega F d_f \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \quad \text{Équation 42}$$

Cependant, la réponse du système électrochimique peut être perturbée aux basses fréquences (BF) par une réaction électrochimique parasite. Ceci est pris en compte en introduisant une impédance Z_p en parallèle avec l'impédance relative au transfert ionique.

$$Z_p(\omega) = R_p + \frac{1}{j\omega C_p} \quad \text{Équation 43}$$

Ce qui donne l'impédance électrochimique totale :

$$\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega) = R_{el} + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{Z_F(\omega)} + \frac{1}{Z_p(\omega)}} \quad \text{Équation 44}$$

Avec R_{el} : résistance de l'électrolyte

5.2. Fonction de transfert charge/potentiel $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$

En utilisant l'équation 42 et la relation $\Delta I = j\omega \Delta q$, la fonction de transfert charge/potentiel devient :

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{j\omega} \frac{1}{Z}(\omega) \quad \text{Équation 45}$$

Nous déduisons, dans le cas général, la fonction de transfert charge/potentiel pour toutes les espèces qui participent à la compensation de charge :

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = d_f F \sum_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \quad \text{Équation 46}$$

Et en considérant ΔV , il devient :
$$\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega) = \left[d_f F \sum_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \right] \times \frac{\frac{\Delta V}{\Delta I} - R_{el}}{\frac{\Delta V}{\Delta I}} \quad \text{Équation 47}$$

5.3. Fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$

La perturbation ΔE entraîne une compensation de charge au sein du film. Des espèces (cation, anion, solvant) entrent et sortent au gré du signal de perturbation ΔE . Physiquement, cela correspond à une variation de masse Δm selon l'équation 29 et en divisant par ΔE , nous obtenons :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = \left[m_c \frac{\Delta \xi_c}{\Delta E} + m_a \frac{\Delta \xi_a}{\Delta E} + m_s \frac{\Delta \xi_s}{\Delta E} \right] \quad \text{Équation 48}$$

En utilisant l'équation 31 entre la variation de concentration ΔC_i et le nombre de moles $\Delta \xi_i$, la fonction $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ devient :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = d_f \left[m_c \frac{\Delta C_c}{\Delta E} + m_a \frac{\Delta C_a}{\Delta E} + m_s \frac{\Delta C_s}{\Delta E} \right] \quad \text{Équation 49}$$

D'après l'équation 37, la fonction de transfert électrogravimétrique par unité de surface pour trois espèces (le cation, l'anion et le solvant) est :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f \left(m_c \frac{G_c}{j\omega d_f + K_c} + m_a \frac{G_a}{j\omega d_f + K_a} + m_s \frac{G_s}{j\omega d_f + K_s} \right) \quad \text{Équation 50}$$

De façon plus générale, nous avons la fonction de transfert électrogravimétrique globale du film électroactif :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f \sum_i m_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \quad \text{Équation 51}$$

Ce qui donne sans correction de chute ohmique :

$$\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega) = \frac{\Delta m}{\Delta E} \times \frac{\frac{\Delta V}{\Delta I} - R_{el}}{\frac{\Delta V}{\Delta I}} = \left[-d_f \sum_i m_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \right] \times \frac{\frac{\Delta V}{\Delta I} - R_{el}}{\frac{\Delta V}{\Delta I}} \quad \text{Équation 52}$$

5.4. Fonctions de transfert électrogravimétrique partielles $\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta V}(\omega)$ et $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta V}(\omega)$

L'électrolyte est constitué de trois espèces (anion, cation et solvant), mathématiquement nous ne pouvons séparer la contribution de chacune de ces espèces chargées et non chargées dans le processus de compensation de charge.

Par contre, à partir de la fonction de transfert électrogravimétrique globale (équation 52), il est possible d'éliminer la contribution d'une des espèces : l'anion ou le cation. Dans le cas où la contribution de l'anion est extraite, la contribution du cation et du solvant est calculée selon l'équation suivant :

$$\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega) = \frac{\Delta m}{\Delta E} - \frac{m_a}{F} \frac{\Delta q}{\Delta E} \quad \text{Équation 53}$$

En remplaçant $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ et $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ par leurs expressions respectives (équation 51 et 46), la fonction de transfert électrogravimétrique du cation et du solvant est alors égale à :

$$\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega) = -d_f \left((m_c + m_a) \frac{G_c}{j\omega d_f + K_c} + m_s \frac{G_s}{j\omega d_f + K_s} \right) \quad \text{Équation 54}$$

Dans le deuxième cas où la contribution du cation est extraite, la contribution de l'anion et du solvant est calculée de manière analogue.

$$\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega) = \frac{\Delta m}{\Delta E} + \frac{m_c}{F} \frac{\Delta q}{\Delta E} \quad \text{Équation 55}$$

D'où :

$$\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega) = -d_f \left((m_c + m_a) \frac{G_a}{j\omega d_f + K_a} + m_s \frac{G_s}{j\omega d_f + K_s} \right) \quad \text{Équation 56}$$

Pour obtenir les fonctions de transfert partielles $\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta V}(\omega)$ et $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta V}(\omega)$, sans correction de

chute ohmique, nous allons multiplier les équations 54 et 56 avec le rapport $\frac{\frac{\Delta V}{\Delta I} - R_{el}}{\frac{\Delta V}{\Delta I}}$

5.5. Simulation de différents fonctions de transfert

L'allure des diagrammes correspondant aux diverses fonctions de transfert détaillées précédemment sera illustrée dans cette partie. Le cas simplifié d'une seule espèce ionique impliqué dans le processus de compensation de charge sera montré en premier. Le cas de plusieurs espèces sera abordé par la suite.

5.5.1. *Echange d'une espèce chargée*

En considérant que, lors de l'application d'une perturbation sinusoïdale modulée en fréquence, un seul des ions présent en solution participe au processus d'échange en étant inséré ou expulsé du polymère selon le potentiel imposé. Les quatre fonctions de transfert $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$, $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$, $\frac{\Delta m}{\Delta q}(\omega)$ ont été calculées. Nous allons présenter les courbes théoriques pour le cas du transfert du cation et de l'anion.

Les paramètres utilisés pour la simulation propre à chaque cas sont présentés dans les tableaux suivants. La gamme de fréquence est de 64 kHz à 1 mHz.

- Cas de la seule participation de l'anion

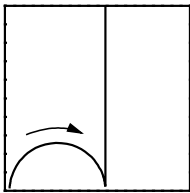
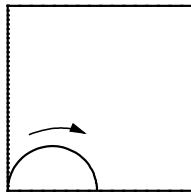
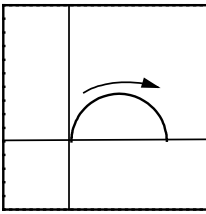
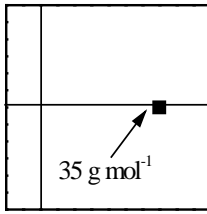
Sens des flèches : Fréquences croissantes Paramètres : $d_{\text{film}} = 0,1 \mu\text{m}$ $K_a = 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ $m_a = 35 \text{ g mol}^{-1}$ $G_a = -2.10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ $C_d = 10 \mu\text{F cm}^{-2}$	$\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega) / \Omega \text{ cm}^2$	$\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega) / \text{C cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$
		
	$\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega) / \text{g cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$	$\frac{\Delta m}{\Delta q}(\omega) * \text{F/g mol}^{-1}$
		

Tableau 1: Représentation graphique des différentes fonctions de transfert lors de la participation d'un anion.

- Cas de la seule participation du cation

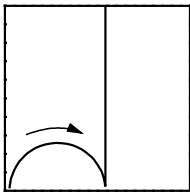
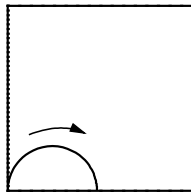
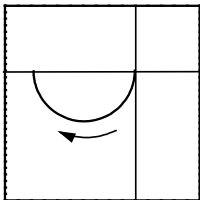
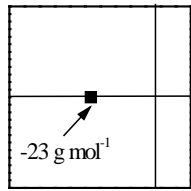
Sens de la fleches : Fréquences croissantes Paramètres : $d_{\text{film}} = 0,1 \mu\text{m}$ $K_c = 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ $m_c = 23 \text{ g mol}^{-1}$ $G_c = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ $C_d = 10 \mu\text{F cm}^{-2}$	$\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega) / \Omega \text{ cm}^2$	$\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega) / \text{C cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$
		
	$\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega) / \text{g cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$	$\frac{\Delta m}{\Delta q}(\omega) * \text{F/g mol}^{-1}$
		

Tableau 2: Représentation graphique des différentes fonctions de transfert lors de la participation d'un cation.

Pour ces deux cas, la forme de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$, est identique.

Le demi-cercle qui apparaît aux hautes fréquences correspond au transfert de charge en parallèle avec la capacité de la double couche électrique, à l'interface électrode/film, en série avec la résistance d'électrolyte. Aux basses fréquences, le transfert ionique intervient majoritairement pour donner la réponse capacitive observée.

La fonction de transfert charge/potentiel indique le nombre d'espèces chargées impliquées dans le processus électrochimique. Une seule boucle traduit la participation d'un seul ion, cation ou anion et elle se situe dans le même quadrant quelque soit la nature de l'ion impliqué.

La nature de l'ion impliqué est identifiée grâce à la fonction de transfert masse/potentiel, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$. En effet, pour les cas présentés ici, une seule boucle confirme à nouveau qu'un seul ion est inséré ou expulsé au sein du film. Cependant, la position de la

boucle dépend de la charge de l'ion. La boucle qui se situe dans le premier quadrant correspond à l'anion (Tableau 1) et celle dans le troisième quadrant correspond au cation (Tableau 2).

D'un point de vue théorique, l'explication provient de l'expression donnée par équation 46 dont la limite aux basses fréquences est la suivante :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega) \right] = -d_f m_i \frac{G_i}{K_i} \quad \text{Équation 57}$$

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

Cette vérification théorique s'accorde avec une approche plus électrochimique. En effet, l'oxydation du film électroactif correspond à $\Delta V > 0$. Pour compenser la charge créée, les cations doivent être expulsés du film. Par conséquent la masse du film diminue et donc $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega \rightarrow 0) < 0$, ce qui correspond bien au troisième quadrant. Par un raisonnement analogue,

l'insertion des anions conduit à une augmentation de la masse du film : $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega \rightarrow 0) > 0$.

Enfin, le diamètre de la boucle de la fonction de transfert est lié à la masse de l'espèce impliquée. Tout en indiquant la nature de l'espèce ionique, anion ou cation, par sa position dans les quadrants du plan complexe, elle nous donne également la masse molaire de l'espèce en question (équation 46). Cela permet d'identifier clairement la nature des espèces impliquées.

Tout en indiquant la nature de l'espèce ionique, anion ou cation, la fonction de transfert $F \frac{\Delta m}{\Delta q}(\omega)$ nous donne directement la masse molaire de l'espèce avec une valeur positive pour le cas de l'anion et négative pour le cas du cation. De plus, quand une seule espèce chargée est impliquée dans la réaction de compensation de charge, cette fonction de transfert masse/charge est indépendante de la fréquence de modulation.

5.5.2. Echange de trois espèces

En général, le processus d'échange électrochimique pour la compensation de charge est plus complexe que dans le cas précédent. Plusieurs espèces peuvent participer, supposant le cas où les trois espèces, anion, cation et solvant, sont insérées dans le polymère.

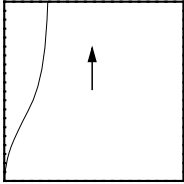
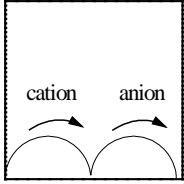
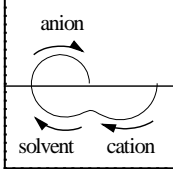
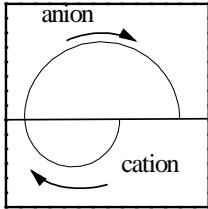
Sens des fleches : Fréquences croissantes Paramètres : $d_{\text{film}} = 0,1\mu\text{m}$ $K_c = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ $m_c = 23 \text{ g mol}^{-1}$ $G_c = 2.10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ $K_a = 5.10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ $m_a = 35 \text{ g mol}^{-1}$ $G_a = -1.10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ $K_s = 5.10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ $m_s = 18 \text{ g mol}^{-1}$ $G_s = 2.10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ $C_d = 10 \mu\text{F cm}^{-2}$	$\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega) / \Omega \text{ cm}^2$	$\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega) / \text{C cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$
		
	$\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega) / \text{g cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$	$\frac{\Delta m}{\Delta q}(\omega) * \text{F} / \text{g mol}^{-1}$
		

Tableau 3: Représentation graphique des différentes fonctions de transfert obtenue théoriquement lors de la participation de trois espèces : anion, cation et solvant.

Le diagramme d'impédance électrochimique est similaire à celui montré précédemment. Deux boucles apparaissent à des fréquences bien distinctes pour la fonction de transfert charge/potentiel, $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$, ce qui correspond à deux espèces chargées : l'anion et le cation. La fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$, présente trois boucles qui sont liées au cation, à l'anion et au solvant. Il est possible de séparer la contribution de ces trois espèces si la cinétique de transfert de celles-ci est différente comme cela est montré dans ces simulations.

Il est possible également d'identifier la contribution partielle de l'anion et du solvant ou du cation avec du solvant. La fonction de transfert électrogravimétrique partielle de l'anion et du cation est présentée sur le tableau suivant :

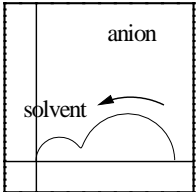
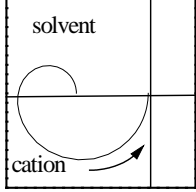
Sens des fleches : Fréquences croissantes Paramètres (cf. tableau 3)	$\frac{\Delta m_{as}}{\Delta V}(\omega)/\text{g cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$	$\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta V}(\omega)/\text{g cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$
		

Tableau 4: Représentation graphique des différentes fonctions de transfert partielles obtenue théoriquement lors de la participation de trois espèces : anion, cation et solvant.

Chapitre III : Conception et validation du dispositif

Le but de ce travail est de coupler des mesures d'*ac*-électrogravimétrie à des mesures d'angle de contact afin de relier les mécanismes de transfert des différentes espèces à l'interface film conducteur/solution électrolytique aux propriétés de mouillabilité. Cela nous a amené à réaliser des mesures d'angles de contact avec une goutte de solution électrolytique déposée sur un film de polymère conducteur. Ces mesures nous permettront de caractériser la mouillabilité du film au cours de la polarisation. Les mesures électrochimiques nous aideront à caractériser et à comprendre les phénomènes ayant lieu à l'interface lorsque la nature chimique de la surface ou le potentiel électrique appliqué sont modifiés. Pour cela, nous avons dû réaliser un dispositif permettant d'étudier simultanément les phénomènes électrochimiques au sein d'une goutte de quelques microlitres et les variations d'angles de contact sur la surface étudiée. En ce qui concerne les mesures électrochimiques, la voltamétrie cyclique, l'électrogravimétrie cyclique et l'*ac*-électrogravimétrie seront mis à profit.

Dans cette partie, nous allons détailler, tout d'abord, le dispositif de mesure élaboré pour les mesures dans une goutte puis, celui utilisé pour les mesures en solution (ou en bulk). Pour le premier cas, nous avons dû miniaturiser une cellule électrochimique standard à trois électrodes dans une configuration qui nous permettra d'effectuer des mesures fiables dans un volume de l'ordre du microlitre, volume variant entre 1,5 à 3 μL . Cette cellule sera appelée cellule miniaturisée. Les contraintes pour valider un tel dispositif sont les suivantes :

- La première est de trouver une surface modèle conductrice dont la mouillabilité varie avec la polarisation. Nous avons donc besoin d'une surface possédant des groupements électroactifs pouvant modifier son état de charge.
- La deuxième est de contrôler l'évaporation, à température ambiante, lors des mesures en solution aqueuse ; le volume de la goutte étant de l'ordre du microlitre.

1. Conception du dispositif

Nous allons présenter dans cette partie la mise au point du dispositif pour les mesures en solution (bulk) et pour les mesures dans une goutte (dispositif miniaturisé). Dans les deux cas, nous utiliserons une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence.

1.1. Dispositif de la cellule électrochimique miniaturisée

Nous allons décrire dans cette partie la cellule électrochimique miniaturisée qui a été développée. Pour notre étude, nous avons choisi comme système modèle une surface d'or comme l'électrode de travail pour différentes raisons. Il s'agit d'une surface conductrice que nous pouvons aisément modifier en fixant des composés thiolés^[109, 110], en formant des monocouches auto-assemblées (self-assembled monolayers ou SAM) ou en électrodéposant des polymères conducteurs^[27, 28] électroactifs.

L'électrode de travail est constituée d'une couche d'or déposée sur un résonateur à quartz opérant à une fréquence de 9 MHz. Le cristal est taillé sous forme d'un disque relativement fin dont le diamètre est de 14 mm. Sur chacune des faces, l'or a été déposé par évaporation sous vide, sous la forme d'un disque de 5 mm de diamètre prolongé par une bande servant à la connexion électrique (Figure 29). Une sous-couche de chrome est intercalée entre le cristal et l'or en raison de la faible adhérence de l'or sur le quartz. En général, l'électrode d'or a une épaisseur de 100 à 200 nm et la sous-couche de chrome est environ dix fois plus fine. L'électrode de travail est reliée à un oscillateur de 9 MHz. L'ensemble constitué par le quartz et l'oscillateur est appelé *microbalance à quartz*. Les microbalances utilisées lors de ces études ont toutes été réalisées au laboratoire. Ce type de dispositif permet d'effectuer des mesures gravimétriques, voire électrogravimétriques, en suivant la variation de la fréquence de la microbalance lors de la polarisation de l'interface.

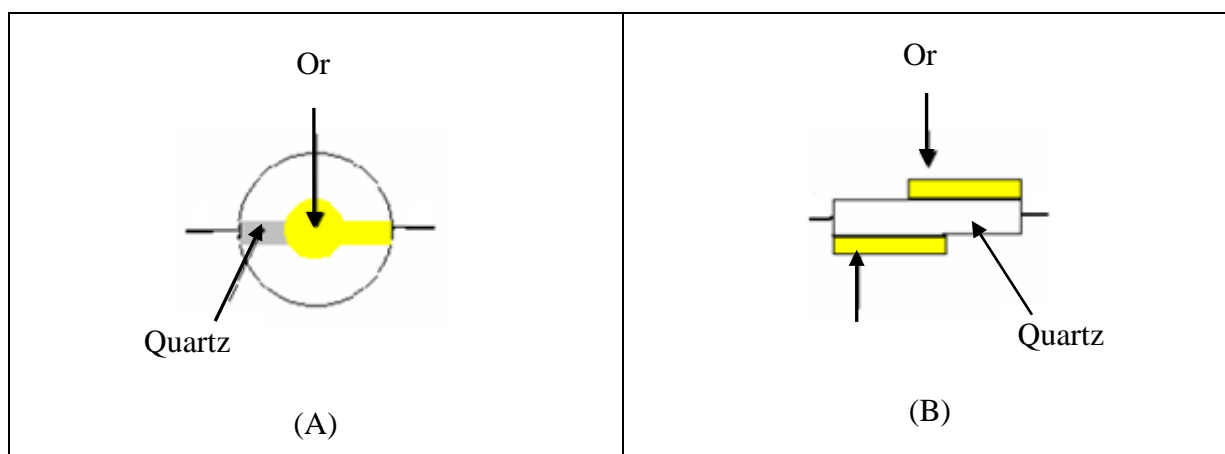


Figure 29: Disque de quartz de face (A) et en coupe (B) portant les deux électrodes d'or.

Cette électrode sera connectée à un circuit électrique imprimé, la colle en argent est utilisée pour assurer les connexions électriques (Figure 30b). L'ensemble est ensuite disposé sur un support en plexiglass que nous avons réalisé au laboratoire qui sera sur le porte-

échantillon de l'appareil de mesure d'angle de contact (le détail de l'appareil de mesure d'angle de contact est présenté dans l'annexe II) (Figure 30a).

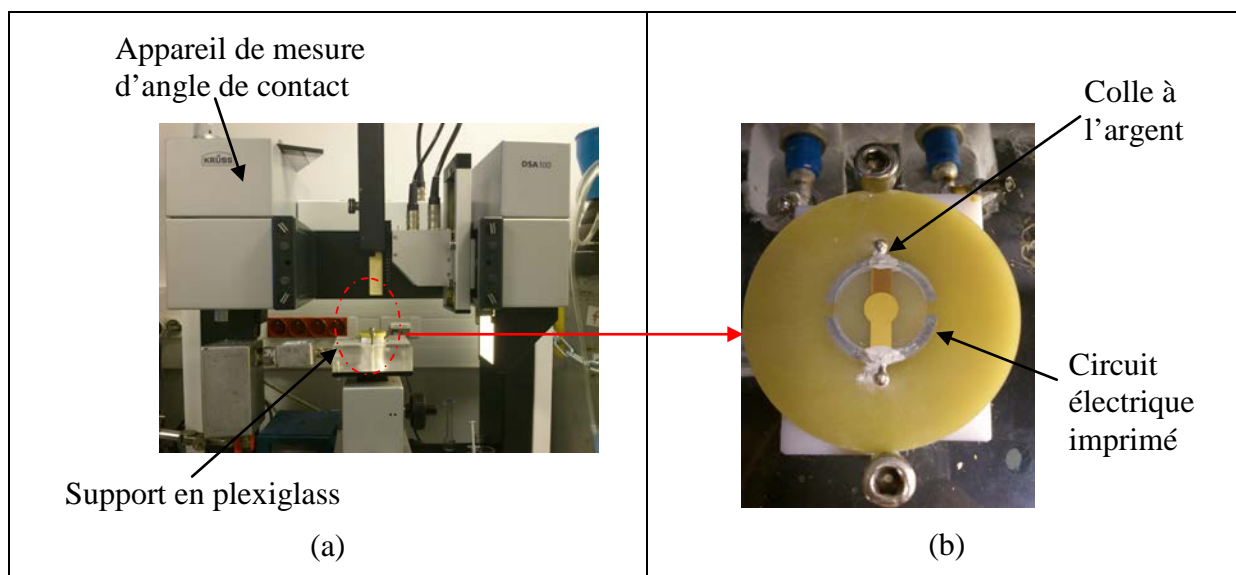


Figure 30 : (a) Représentation de la position l'électrode de travail, (b) Représentation de l'électrode de travail.

Sur le porte-seringue qui se situe sur l'appareil de mesure d'angle de contact (Figure 31), nous avons utilisé une seringue dans laquelle nous avons inséré l'électrode de référence et la contre-électrode. Nous avons utilisé un fil d'argent recouvert d'une fine couche de chlorure d'argent électrodéposé comme électrode de référence et un fil de platine comme contre-électrode (Figure 31). Grâce au pilotage de l'appareil d'angle de contact, nous pouvons amener l'électrode de référence et la contre-électrode près de la surface étudiée (électrode de travail). A l'aide d'une micropipette, une goutte de liquide est déposée sur la surface à étudier, elle-même posée sur le porte-échantillon mobile qui permet de positionner la goutte correctement par rapport au dispositif de mesure d'angle (caméra de l'appareil). Afin de contrôler l'évaporation du solvant au cours de la mesure, la goutte est recouverte par une enceinte (6x4x1 cm). La Figure 31 illustre le dispositif électrochimique à trois électrodes miniaturisée.

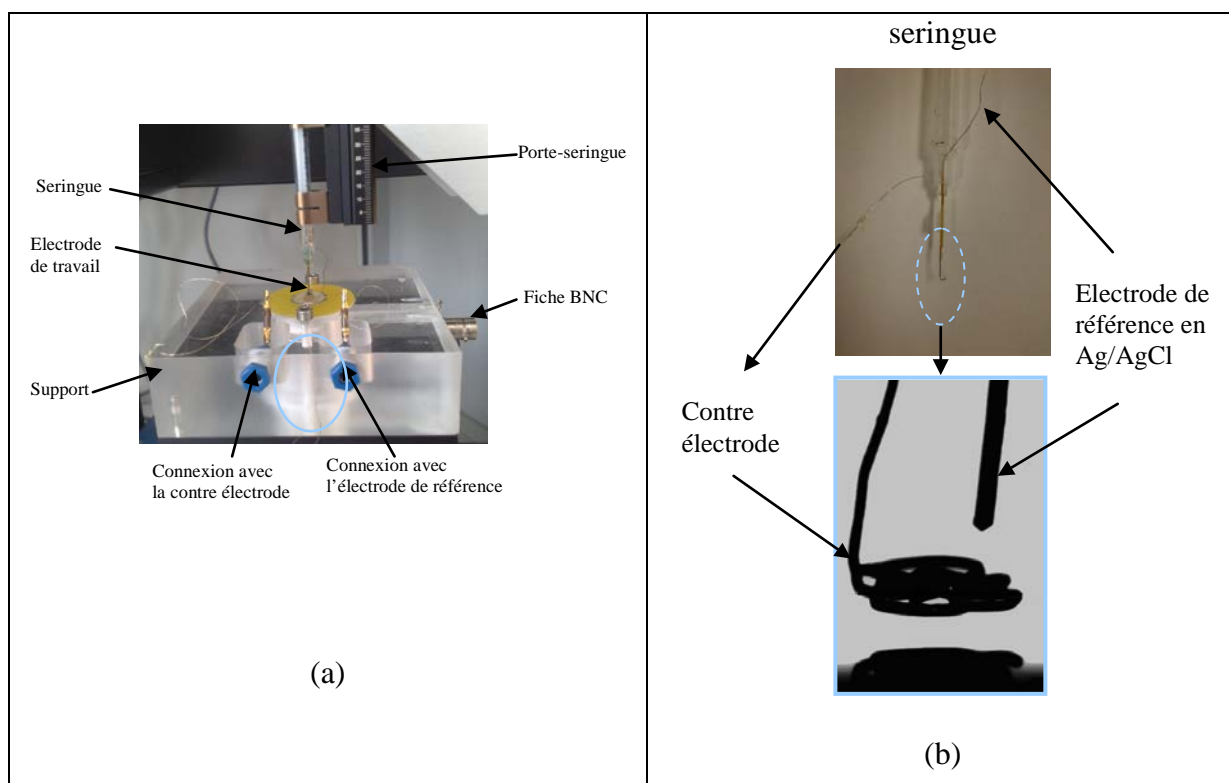


Figure 31. Photo globale du dispositif électrochimique miniaturisé (a) et (b) en haut : seringue portant l'électrode de référence et la contre-électrode, (b) en bas : image capturée par la caméra de l'appareil de mesure d'angle de contact avec la contre électrode et l'électrode de référence (zoom 4,5).

La Figure 32 représente les variations de l'angle de contact d'une goutte d'eau ($V=1,5 \mu\text{L}$), posée sur l'or nu du quartz et recouverte par l'enceinte, enregistrées pendant 20 minutes. L'angle de contact moyen de chaque enregistrement est de $84 \pm 2^\circ$. Cette incertitude est correcte et elle est principalement due à l'évaporation du solvant.

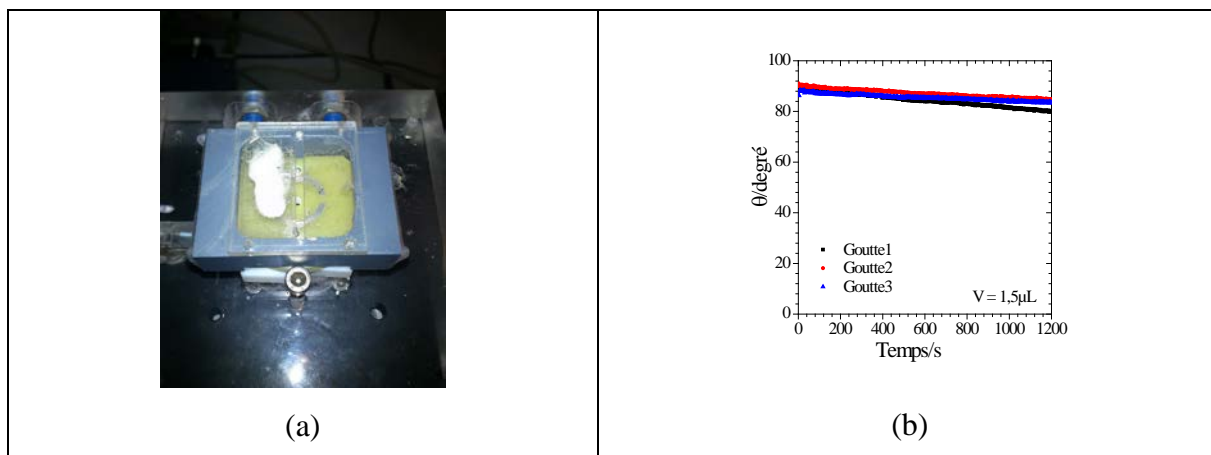


Figure 32 : (a) Image de l'enceinte recouverte la goutte d'électrolyte ;(b) Variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau ($V = 1,5 \mu\text{L}$) posée sur l'or nu du quartz.

1.2. Mise au point du montage angle de contact / électrogravimétrie ou voltamétrie cycliques

La Figure 33 illustre le couplage entre l'angle de contact et l'électrogravimétrie cyclique. Cela se compose de trois parties :

- l'appareil de mesure d'angle de contact (Krüss, DSA100),
- le dispositif électrochimique miniaturisé,
- les appareils de mesures électrochimiques (Autolab PGSTAT100, potentiostat-galvanostat)

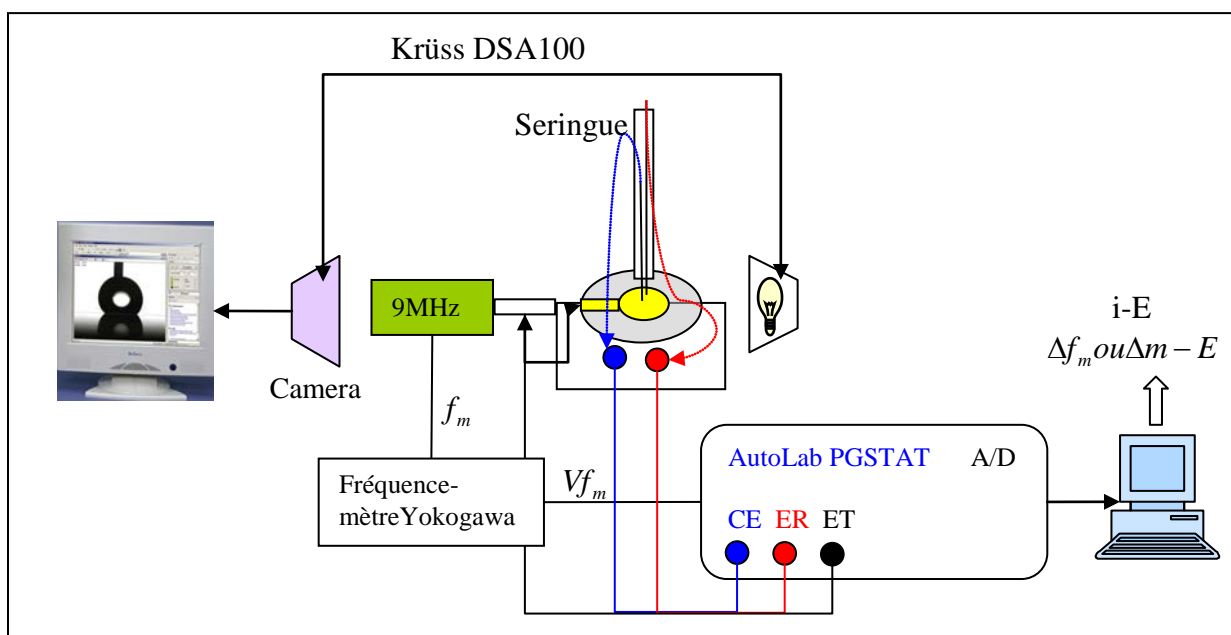


Figure 33. Dispositif expérimental pour les mesures d'angles de contact couplées à la voltamétrie cyclique (AC-CV) et/ou à l'électrogravimétrie.

Les trois électrodes sont connectées à un potentiostat AutoLab PG-STAT 100, modifié, pour être compatible avec nos microbalances. Ce potentiostat est équipé d'une carte d'acquisition (Analogique/Digitale, A/D) supplémentaire pour mesurer en parallèle le courant et la variation en fréquence lors d'un balayage en potentiel. L'ensemble est piloté par le logiciel GPES. Un fréquencemètre (Yokogawa, TC110) est intercalé entre la microbalance et l'Autolab. Il permet la conversion des variations en fréquence de la microbalance, f_m , à l'aide d'un convertisseur fréquence/tension. Chaque changement de fréquence est converti en tension entre 0 V et 10 V et les valeurs collectées par l'Autolab.

1.3. Montage du couplage angle de contact / impédance électrochimique

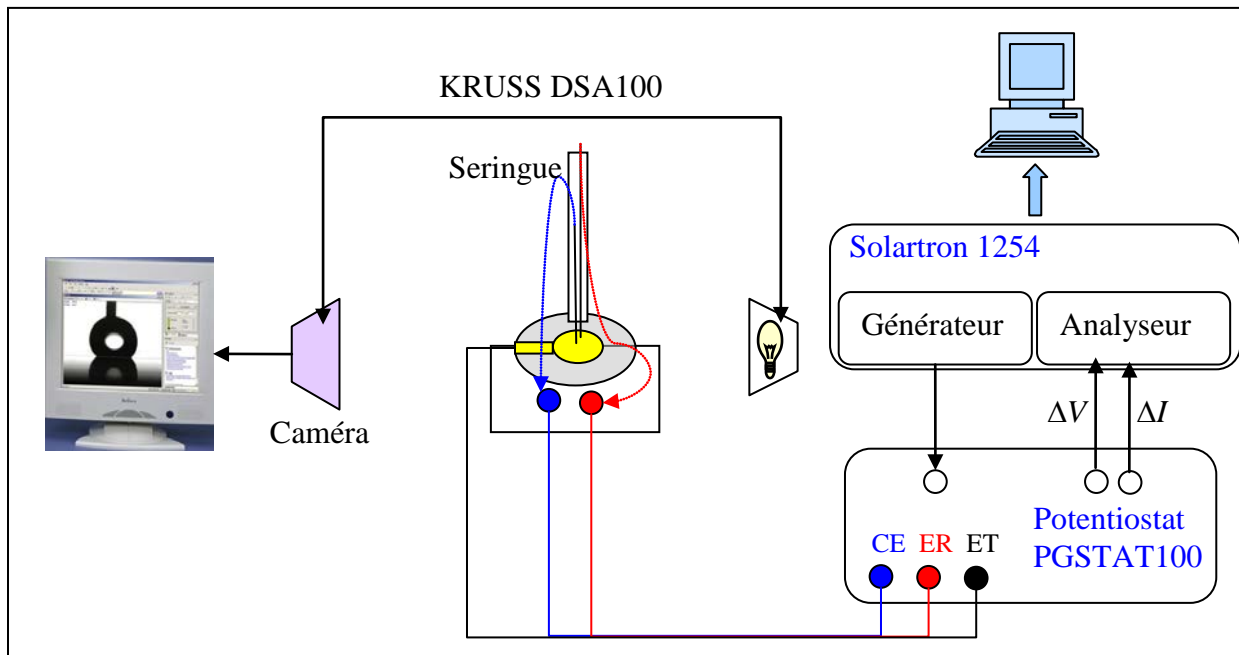


Figure 34 : Dispositif expérimental pour les mesures d'angle de contact couplées avec les mesures d'impédance électrochimique.

Le montage présenté sur la Figure 34 est composé de :

- Un appareil de mesure d'angle de contact
- Une cellule électrochimique miniaturisée à trois électrodes
- Un potentiostat SOTELEM-PG-STAT 100
- Un générateur/analyseur de de fonction de transfert (AFT) 1254

Les mesures sont pilotées *via* le logiciel FRACOM développé au laboratoire.

1.4. Montage du couplage angle de contact / ac-électrogravimétrie

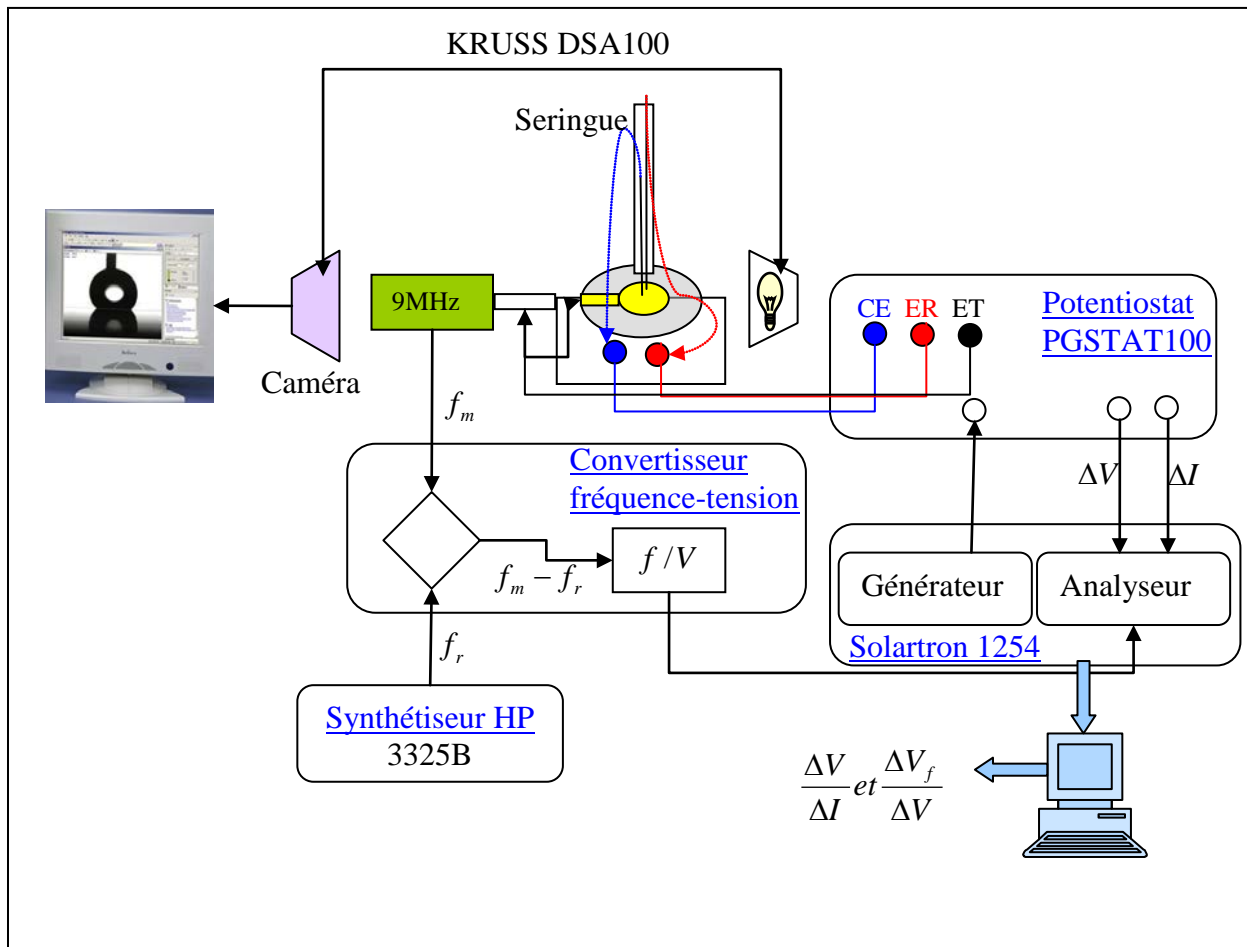


Figure 35 : Dispositif expérimental pour les mesures d'angle de contact couplées à l'ac-électrogravimétrie.

Le montage est composé de plusieurs éléments :

- un appareil de mesure d'angles de contact
- une cellule électrochimique
- un potentiostat SOTELEM-PG-STAT 100
- un AFT-Solartron 1254 comprenant un générateur de tension et un analyseur de fonction de transfert
- un synthétiseur de fréquences de référence HP 3325B
- un convertisseur fréquence/tension développé au LISE

Le générateur Solartron 1254 délivre une perturbation sinusoïdale de faible amplitude à une fréquence de modulation donnée. Ce signal est superposé au potentiel de polarisation délivré par le potentiostat. Le signal de la microbalance f_m est envoyé à un convertisseur fréquence-

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

1.5. Dispositif en « bulk »

Afin de comparer les résultats obtenus avec le dispositif électrochimique miniaturisé, nous avons utilisé une cellule électrochimique standard à trois électrodes. La Figure 36 illustre la présentation de l'électrode de travail en « bulk » et la cellule électrochimique utilisée.

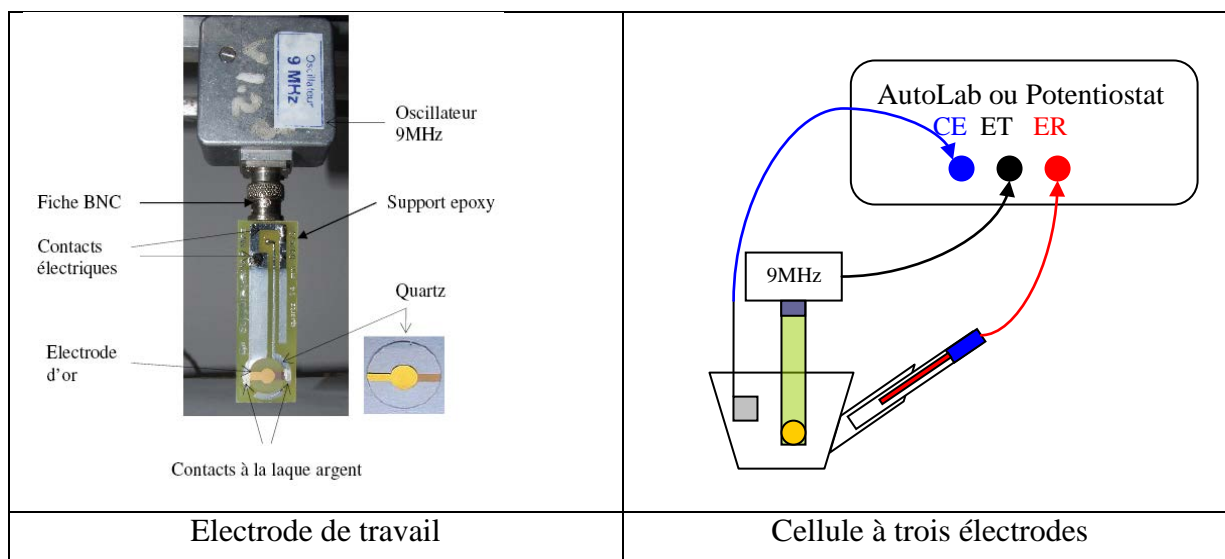


Figure 36 : Montage du dispositif de mesure en bulk

La connexion à partir de la cellule standard est identique avec la cellule miniaturisée.

2. Validation du dispositif électrochimique miniaturisé : étude de l'or nu en solution aqueuse

Pour valider le dispositif électrochimique réalisé, nous avons étudié le couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (noté ferri/ferro) en voltamétrie cyclique et en impédance électrochimique sur l'or nu d'un résonateur à quartz. Les résultats obtenus dans la goutte sont comparés avec ceux obtenus en « bulk ». Le volume de la goutte posée sur l'électrode est égal à 2,5 μL .

2.1. Voltamétrie cyclique

La Figure 37 ci-dessous illustre les voltampérogrammes sur l'or obtenu en présence du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ dans $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Les courbes à différentes vitesses de balayage, de 10 à 100 mV s^{-1} , sont présentées sur la Figure 37a. Nous observons ici que les différentes courbes sont semblables en terme d'allure et que le courant varie avec la vitesse de balayage. Le pic d'oxydation est observé à un potentiel de $0,24 \text{ V/Ag/AgCl}$ et le pic de réduction à $0,17 \text{ V/Ag/AgCl}$. La variation du courant en fonction de la racine de la vitesse de balayage est reportée sur le graphe de la Figure 37b dans le cas de la goutte et du bulk. Les points en rouge représentent la variation du courant du pic d'oxydation en noir celle du courant du pic de réduction.

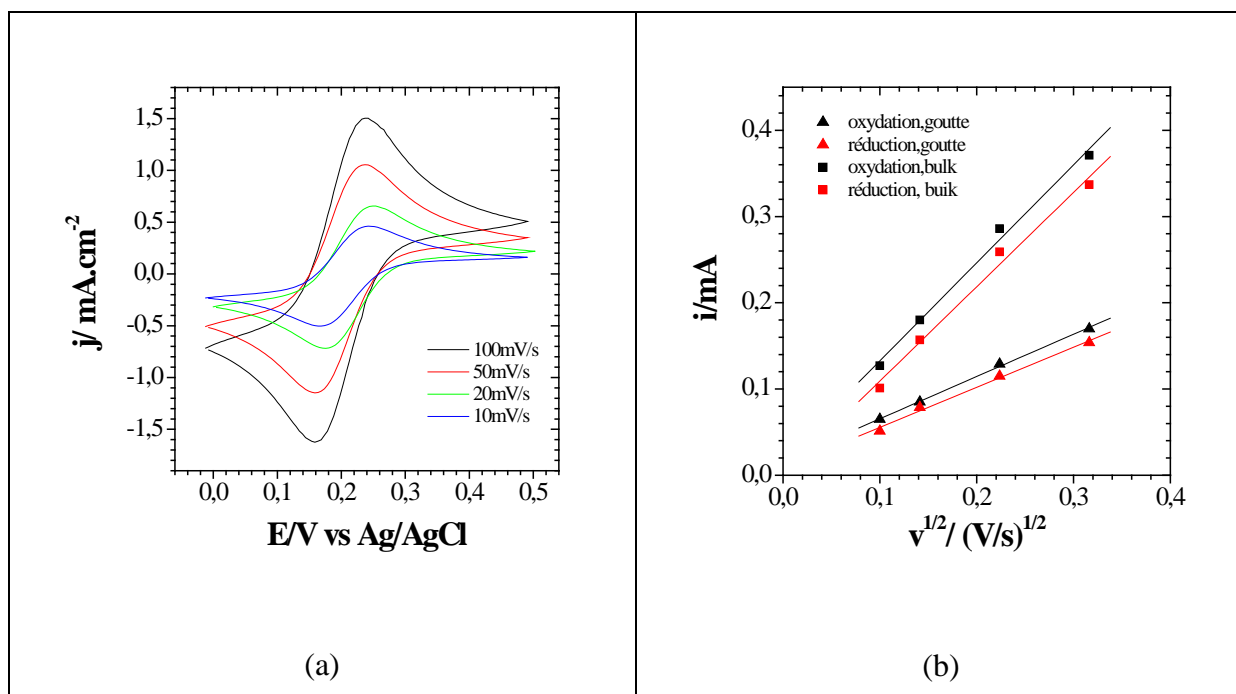


Figure 37 : Voltampérogrammes à différentes vitesses de balayages du $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 5 mmol L^{-1} en goutte ((a)) et variation du courant en fonction de la racine de la vitesse de balayage ((b)).

Cela montre, en voltamétrie cyclique, des résultats obtenus similaires entre la goutte et le bulk

Dans une cellule électrochimique standard, l'électrode de référence permet d'accéder au potentiel de l'électrode de travail. L'électrode de travail est le siège des réactions électrochimiques étudiées. La contre-électrode permet d'assurer le passage du courant dans le circuit électrique et sa géométrie dépend de la cellule électrochimique étudiée. Pour cette raison, nous avons étudié l'influence de la taille de la contre-électrode au sein de notre

configuration (dispositif miniaturisée). La contre-électrode est un fil de platine et nous disposons de différents diamètres : 0,1 mm ; 0,2 mm ; 0,1 mm et longueur de 1 cm enroulé).

La Figure 38 a permis de comparer les voltampérogammes avec la même vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} dans le bulk et dans la goutte selon différentes contre-électrodes de platine. Nous constatons que les courbes obtenues dans le cas de la goutte sont similaires et ne dépendent pas de la forme de la contre-électrode. Les pics de réduction et d'oxydation se situent aux mêmes potentiels que ceux obtenus en « bulk ». Le rapport du courant des pics d'oxydation bulk/goutte est égal à 2,5. La goutte posée sur l'électrode d'or occupe une surface de $0,09 \text{ cm}^2$. Le rapport d'aire entre la surface de la goutte et la surface du quartz en bulk ($0,2 \text{ cm}^2$) est de $0,25/0,09 = 2,7$. Ainsi, si nous reportons les variations des densités de courant en fonction du potentiel (Figure 38b) nous observons que tous les voltampérogammes se superposent.

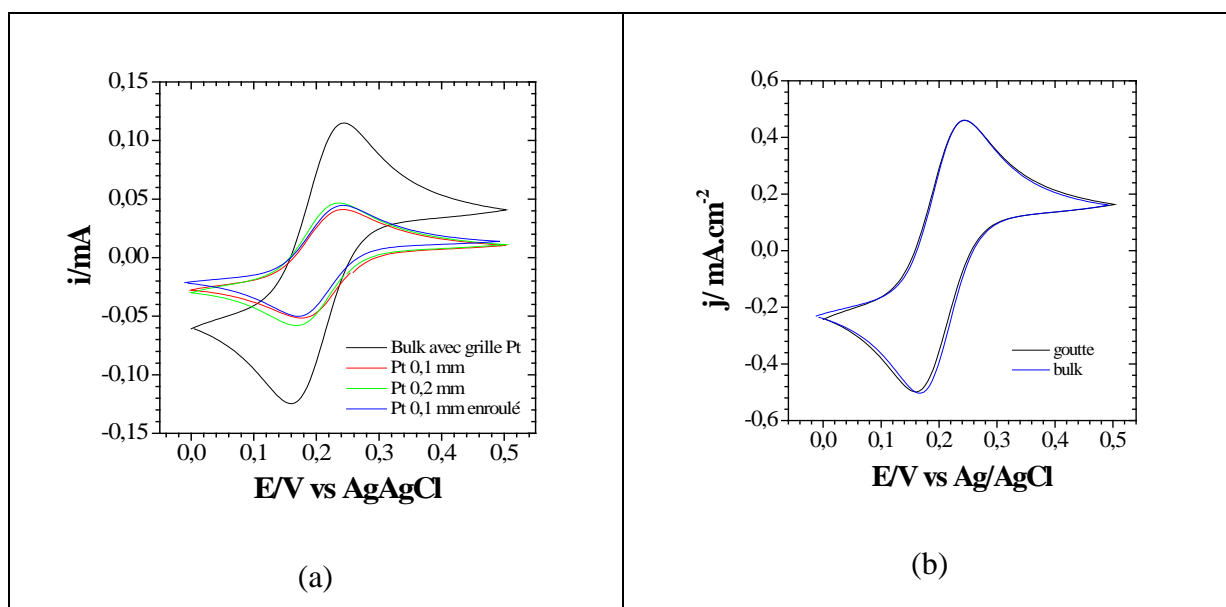


Figure 38 : Comparaison en bulk et en goutte de l'électroactivité du $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 5mM, KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. (a) voltampérogammes à $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ du courant absolu; (b) voltampérogammes à $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ de la densité de courant en bulk et en goutte avec la contre électrode Pt enroulé.

L'épaisseur de la couche de diffusion peut être estimée par la relation suivante^[111] :

$$\delta \propto \sqrt{\frac{DRT}{FV}}$$

- Avec
- δ : épaisseur de la couche de diffusion (m)
 - D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)
 - R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
 - T : température (K)

F : constante de Faraday (96500 C mol⁻¹)

V : vitesse de balayage (V s⁻¹)

Pour une vitesse de balayage de 10 mV s⁻¹ et un coefficient de diffusion du couple ferri/ferro en solution aqueuse de KCl de l'ordre de 10⁻⁹ m² s⁻¹, l'épaisseur de la couche de diffusion δ calculé selon l'équation ci-dessus est de l'ordre de 10 μ m. Le volume de la goutte déposée sur la surface est de 2,5 μ L et a une hauteur de 2 à 3 mm (Figure 39). Elle est donc largement supérieure à l'épaisseur de la couche de diffusion.

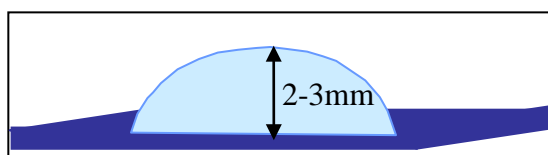


Figure 39: Image une goutte déposée sur un solide.

Ceci montre que la couche de diffusion n'est pas affectée par le contour de la goutte et que la configuration miniaturisée peut convenir aux mesures de voltamétrie cyclique.

2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les conditions expérimentales sont identiques à celles adoptées en voltamétrie cyclique. Les mesures d'impédance électrochimique sont réalisées au potentiel d'abandon avec une amplitude de perturbation de 10 mV. Les fréquences varient entre 63,5 kHz à 0,01 Hz. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés sur la Figure 40 ci-dessous. L'impédance électrochimique théorique utilisée pour ajuster les courbes expérimentales est la suivante :

$$Z(\omega) = R_{el} + \frac{1}{(j\omega)^\alpha C_{dl} + \frac{1}{R_{ct} \left(1 + \frac{\lambda_i}{\sqrt{j\omega}}\right)}} \quad \text{Équation 58}$$

Avec $Z(\omega)$: impédance électrochimique (Ω cm²)

R_{el} : résistance de la solution électrolytique (Ω)

C_{dl} : capacité de la double couche électrique(F)

R_{ct} : résistance de transfert de charge (Ω)

Les résultats expérimentaux sont reportés et ajustés sur la Figure 40 selon différentes tailles de la contre-électrode.

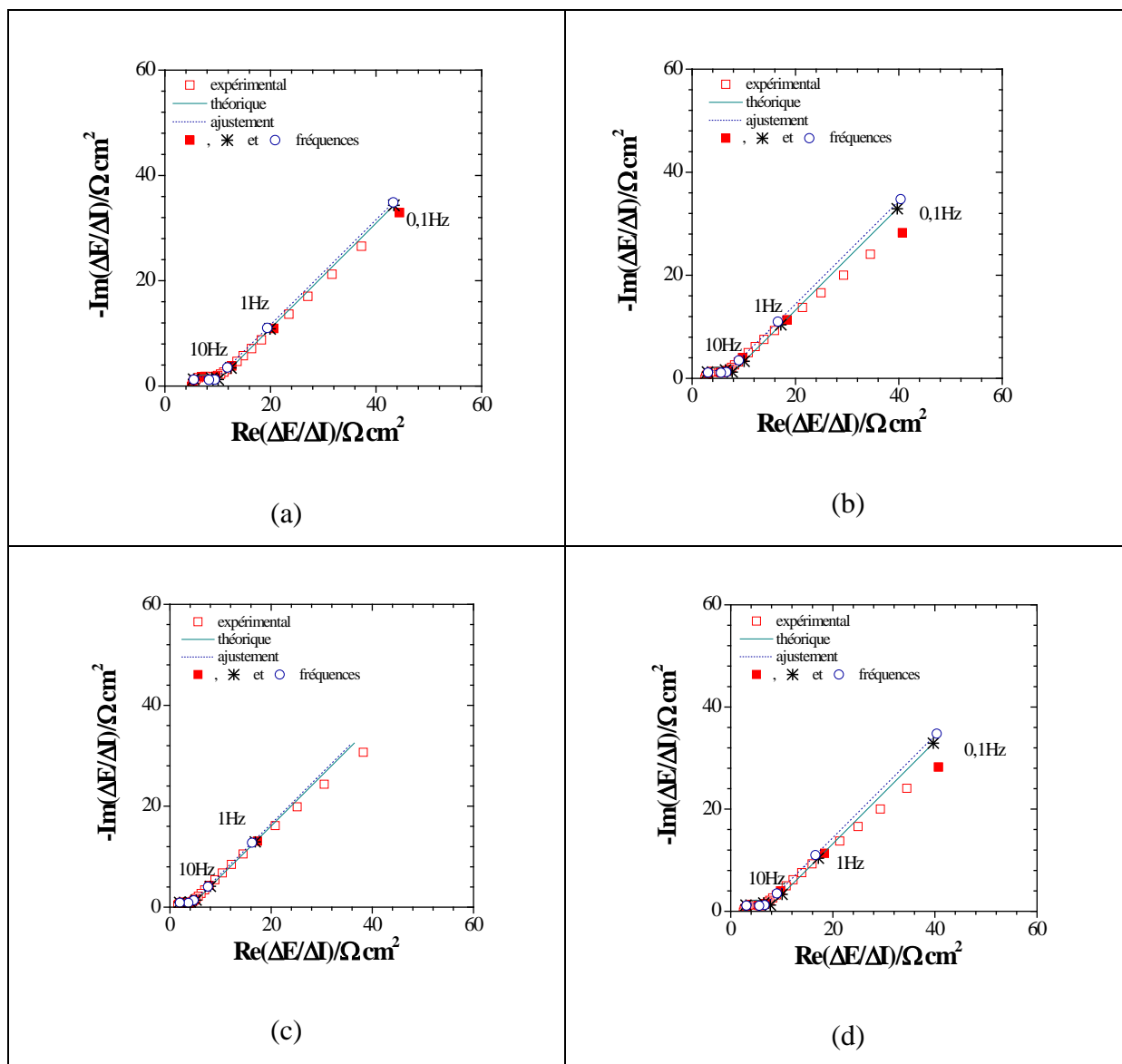


Figure 40 : Diagramme de Nyquist des impédances électrochimiques obtenus avec $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 5 mM, KCl 0,5 mol L⁻¹, dans une goutte de 2,5 μL . (a) en bulk (la contre électrode : grille de plaine (2x2 cm²) ; (b),(c),(d) en goutte avec la contre électrode de platine pour des diamètres de 0,1 mm enroulé, 0,1 mm et 0,2 mm.

Pour les deux configurations, en « bulk » et en « goutte », nous observons une valeur de la résistance à haute fréquence (HF) qui correspond à la valeur de la résistance de la solution électrolytique, puis, une boucle de transfert de charge suivie par une droite de diffusion aux basses fréquences.

Les valeurs de la résistance de la solution électrolytique dans le cas d'une goutte sont plus petites que celles obtenues en « bulk ». Ceci peut être dû à la configuration du dispositif. La distance entre la contre-électrode et l'électrode de travail est plus petite dans le cas de la goutte et les surfaces des électrodes sont différentes dans les deux dispositifs.

Les résultats expérimentaux obtenus ont été ensuite simulé selon l'équation 53 sous Mathcad. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau suivant :

	Bulk	Goutte		
		Pt 0.1 mm	Pt 0.2 mm	Pt enroulé
S étudié (cm ²)	0,2	0,08	0,08	0,09
R _{el} (Ω cm ²)	5	1,5	1,5	2,6
R _{ct}	4,08	2,46	1,43	4,1
R _{ct} .λ _a	38,4	45,8	38,1	36,8

Tableau 5: Valeurs obtenues par ajustement par Mathcad.

Nous observons ici que les valeurs obtenues avec la contre électrode Pt 0,1 mm enroulé sont les plus proches par rapport à celles observées en bulk dont la contre électrode est une grille de platine (2x2 cm²). Ceci montre que cette contre électrode est la plus adaptée pour ce dispositif électrochimique miniaturisé.

Conclusion partielle

Les résultats obtenus montrent que la configuration miniaturisée convient aux mesures de voltamétrie cyclique et d'impédance électrochimique. Cependant, la goutte n'occupe pas totalement la surface de l'électrode et la sensibilité du quartz n'est pas indentique sur toute la surface. Ceci fait l'objectif de la partie suivante concernant sur la calibration du du résonateur quartz.

3. Calibration du quartz

Ce couplage nous impose d'effectuer toutes les mesures dans une goutte de solution électrolytique de quelques microlitres posées sur la surface d'or déposée sur le transducteur piézoélectrique. La goutte de solution électrolytique est suffisamment petite pour ne couvrir qu'une partie de la surface de l'électrode d'or et la sensibilité du quartz n'est pas identique sur toute la surface^[112]. Par conséquent, il nous faut donc déterminer le coefficient de sensibilité du piézoélectrique utilisé selon l'emplacement de la goutte sur l'électrode d'or par calibration.

3.1. Rappels

La microbalance à cristal de quartz (QCM) est un instrument de haute précision permettant de mesurer la variation de masse à la surface du quartz. Les propriétés piézoélectriques du cristal de quartz permettent de corréler les variations de la fréquence d'oscillation et la masse déposée à la surface active du quartz.

Sauerbrey^[105], en 1959, fut le premier à établir une équation reliant les variations de masse et de fréquence, dans l'air, en considérant que la variation de masse consécutive à un dépôt est assimilable à une augmentation de masse du quartz lui-même. Lorsqu'un matériau rigide, purement élastique et fin, est déposé à la surface, la relation entre la masse du matériau, Δm , et la translation de la fréquence de résonance, Δf_m , du quartz est linéaire et peut s'exprimer selon :

$$\Delta f_m = -k_s \times \Delta m = -\left(\frac{2 \times f_0^2}{S \times n \times \sqrt{\mu \times \rho}}\right) \times \Delta m \quad \text{Équation 59}$$

Δf_m : variation de la fréquence de la microbalance (Hz)

f_0 : fréquence de la microbalance dans l'air (Hz)

S : surface active de l'électrode métallique déposée sur le quartz (cm²)

n : numéro de l'harmonique

μ : module de cisaillement du quartz (2,947.10¹¹ g s⁻² cm⁻¹)

k_s : coefficient de sensibilité de la microbalance (Hz g⁻¹ cm²)

La calibration de la microbalance à quartz a beaucoup été étudiée dans l'air^[112, 113]. La procédure de calibration par voie électrochimique (électrodépôt d'argent) a été utilisée pour la première fois par C. Gabrielli *et al*^[114]. La calibration a été effectuée non seulement dans le cas d'un dépôt uniforme sur l'ensemble de la surface active de l'électrode d'or mais aussi, dans le cas d'un dépôt localisé sur l'électrode. Le quartz étudié avait une fréquence de résonance de 6 MHz. Il a été démontré que la sensibilité n'était pas identique sur l'ensemble de l'électrode.. La sensibilité est plus importante au centre du résonateur que sur les bords de l'électrode d'or.

Avec une microbalance à quartz opérant à 9 MHz, le coefficient de sensibilité théorique calculé à partir de l'équation de Sauerbrey est égal à 18,3.10⁷ Hz g⁻¹ cm². Bizet *et al*^[115] ont déterminé les coefficients de sensibilité par électrodépôt de cuivre pour les QCM opérant à 6, 9 et 27 MHz. Ils ont suivi l'évolution des variations de fréquence de ces trois transducteurs en fonction du temps pendant l'électrodéposition du cuivre réalisée à différentes

valeurs du courant. Pour les résonateurs opérant à 9 MHz, le coefficient de sensibilité massique expérimental trouvé est égal à $16,31 (\pm 0,32)10^7 \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$.

En appliquant un courant cathodique à l'électrode de travail, le cuivre présent en solution sous forme Cu^{2+} va se réduire au contact de l'électrode en Cu^0 et se déposer sur l'électrode d'or ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$). Le dépôt s'accumule sur l'électrode de la microbalance et provoque alors une diminution de fréquence d'oscillation due à la variation de la masse pendant l'électrodéposition. Le courant appliqué est contrôlé et la variation de masse Δm est calculée en considérant que le rendement de la réaction de réduction du cuivre est égal à 100%. Le coefficient de sensibilité massique expérimental est déterminé selon l'équation :

$$k_s^{\text{exp}} = \frac{\Delta f_m}{\Delta m} \times S = \frac{\Delta f}{\Delta t} \times \frac{\Delta t}{\Delta m} \times S \quad \text{Équation 60}$$

avec Δt : variation du temps (s)

En traçant la variation de la fréquence en fonction du temps, le rapport $\frac{\Delta f}{\Delta t}$ est déterminé

expérimentalement. Le rapport $\frac{\Delta t}{\Delta m}$ est calculé à partir de la loi de Faraday, en supposant un

rendement de 100%. La charge est donnée par :

$$\Delta q = i \times \Delta t \quad \text{Équation 61}$$

Le nombre de moles de Cu déposé est donc de :

$$n_{\text{Cu}} = \frac{\Delta q}{n_{e^-} \times F} = \frac{i \times \Delta t}{n_{e^-} \times F} \quad \text{Équation 62}$$

Nous calculons alors la variation en masse du cuivre déposé :

$$\Delta m = n_{\text{Cu}} \times M = \frac{i \times \Delta t}{n_{e^-} \times F} \times M \quad \text{Équation 63}$$

D'où :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{i \times M}{n_{e^-} \times F} = \frac{j \times M}{n_{e^-} \times F} \times S \quad \text{Équation 64}$$

j : densité de courant appliqué (A cm^{-2})

M : masse molaire du cuivre (63 g mol^{-1})

F : constante de Faraday (96500 C mol^{-1})

n_{e^-} : nombre d'électrons mis en jeu

A partir de l'équation 60, en connaissant $\frac{\Delta f}{\Delta t}$ et $\frac{\Delta m}{\Delta t}$, nous pouvons déterminer k_s^{exp} .

3.2. Etude préliminaire dans le bulk

Les coefficients de sensibilité expérimentaux ont été déterminés en mesurant l'évolution de la fréquence de résonance pendant un dépôt électrochimique de cuivre ($\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sur l'électrode d'or déposé sur le quartz opérant à 9MHz avec un fréquencesmètre (Yokogawa, TC110). Dans un premier temps, nous avons vérifié la valeur de ce coefficient en solution (dans le *bulk*) puis, dans un deuxième temps, nous avons déterminé les valeurs du coefficient de sensibilité en fonction, d'une part, de la surface occupée par une goutte de solution déposée sur l'électrode d'or du quartz et, d'autre part, de sa position pour une surface occupée donnée.

3.2.1. *Choix du courant de dépôt de cuivre*

Dans une cellule électrochimique à trois électrodes, la variation du courant en fonction du potentiel, imposé à l'électrode de travail dans une solution de $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a été enregistrée, vis-à-vis d'une électrode de référence au sulfate mercureux (ESS). La contre-électrode était une plaque de Cuivre massive (Cu). Sur la Figure 41, dans la zone des potentiels cathodiques (entre -0,4 et 1,2 V/ESS), nous observons deux vagues. La première (entre -0,4 et -1 V/ESS) correspond à la réduction du Cu^{2+} en Cu et la deuxième correspond à la réduction de H^+ en H_2 . Cet enregistrement nous permet de vérifier le choix du courant à appliquer pour le dépôt du Cu pour la détermination du coefficient de sensibilité de nos dispositifs acoustiques.

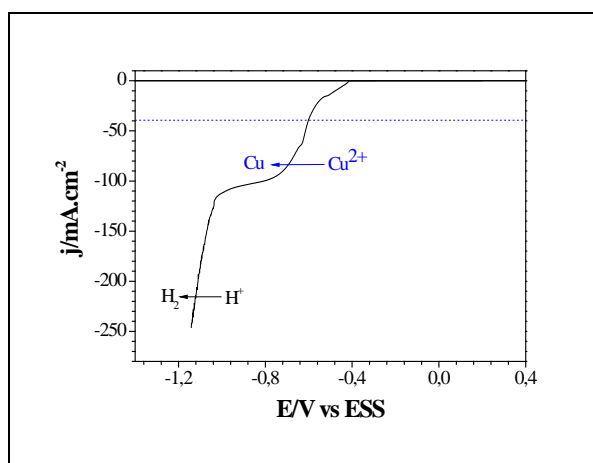


Figure 41: Variation du courant selon le potentiel imposé à l'électrode d'or d'une microbalance dans une solution de $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; vitesse de balayage de 2 mV s^{-1} .

3.2.2. Détermination du coefficient de sensibilité en solution des microbalances

Les électrodes d'or des résonateurs (diamètre = 5 mm) sont nettoyés au préalable à l'acétone puis, à l'éthanol. Puis, les résonateurs sont montés sur un support constitué d'un circuit imprimé. Une colle à l'argent est ensuite utilisée pour assurer les connexions électriques. Cet ensemble est connecté à un oscillateur de 9 MHz relié au fréquencemètre. L'AutoLab a été utilisé pour piloter et enregistrer les variations en fréquence.

En utilisant la même solution et les mêmes conditions que précédemment, le dépôt de cuivre est effectué sous mode galvanostatique. Les courants appliqués sont égaux à -1 mA, -2 mA, -0.05 mA donc -5 mA cm^{-2} , -10 mA cm^{-2} et $-2,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Pour que le dépôt soit régulier et homogène, nous imposons une impulsion de courant élevé (10 mA) pendant une seconde et ensuite, des courants constants sont appliqués pour une durée de 400 s.

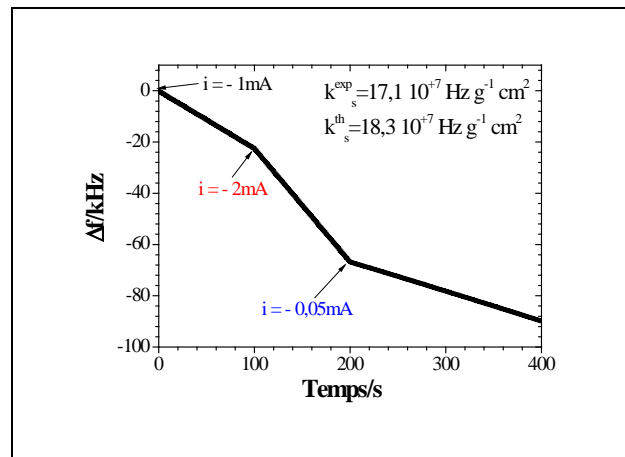


Figure 42 : Variation de la fréquence de la QCM en fonction du temps pendant le dépôt de cuivre.

La Figure 42 présente l'évolution des variations de fréquence d'une microbalance pour différents courants appliqués en fonction du temps. La fréquence d'oscillation des quartz diminue de manière linéaire pendant le dépôt en fonction du temps. Cette variation décroissante indique une augmentation en masse du cuivre sur l'électrode de travail. Pour chaque courant, nous observons une droite. Les valeurs de k_s^{exp} calculées à partir des pentes de chaque portion de droite sont présentées dans le Tableau 6, elles sont du même ordre de grandeur, comme nous pouvons le remarquer.

Courants appliqués i (mA)	Temps t(s)	Coefficient de sensibilité k_s^{exp} (Hz g ⁻¹ cm ²)
-1	100	16,9.10 ⁷
-2	100	16,7.10 ⁷
-0.05	200	17,4.10 ⁷

Tableau 6 : Coefficients de sensibilité expérimentaux d'une microbalance à quartz à 9 MHz.

Nous pouvons déterminer une valeur moyenne de k_s^{exp} égale à 17,0.10⁷ Hz g⁻¹ cm². Cette valeur est proche de la valeur théorique déterminée par Sauerbrey (18,3.10⁷ Hz g⁻¹ cm²).

3.3. Détermination du coefficient de sensibilité dans une goutte des microbalances

Sur le même type de quartz, des gouttes de CuSO₄/H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ de volume variant de 1,5 à 10 μL, ont été déposées. La surface occupée sur l'électrode pour chaque volume a été mesurée après le dépôt à l'aide d'une binoculaire graduée. Le Tableau 7 suivant regroupe la variation du diamètre occupé par une goutte de solution de sulfate de cuivre posée sur la surface d'or avec son volume.

Volume posé V (μL)	Diamètre de la goutte occupée sur la surface d (mm)
1,5	2,4
4	3,2
6	3,7
10	4,1

Tableau 7 : Volume et diamètre d'une goutte de solution posée sur la surface d'or des résonateurs à quartz.

Nous avons utilisé la même méthode de dépôt (galvanostatique) et les mêmes conditions expérimentales, la contre-électrode étant un fil de Cu de diamètre 0,25 mm. Le dispositif miniaturisé a été utilisé pour réaliser ces mesures de calibration. Pour chaque volume posé sur la surface, différents courants (-0,1 ou -0,2 mA) sont appliqués et les variations de fréquence sont enregistrées en fonction du temps.

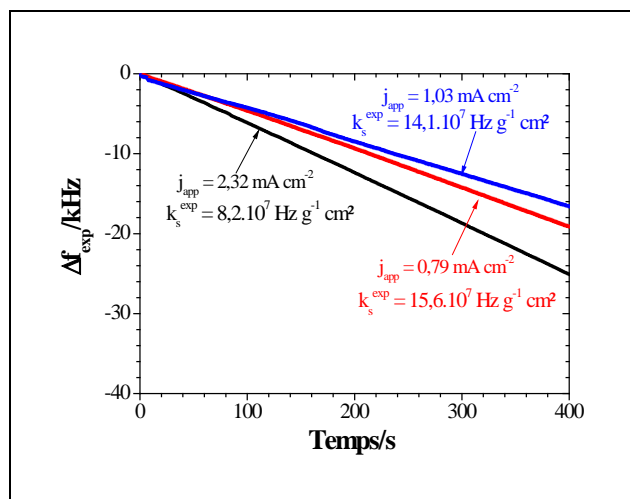


Figure 43 : Variation de la fréquence microbalance en fonction du temps pour différents dépôts de cuivre dans une goutte.

La Figure 43 illustre un exemple de la variation linéaire de la fréquence de la microbalance en fonction du temps pour différentes densités de courant appliquées. Nous constatons que plus la densité de courant est importante plus la constante de sensibilité est faible.

Sur la Figure 44 , nous avons reporté les images des dépôts de cuivre obtenus sur une électrode d'or en contact avec une goutte de solution (Figure 44a) ou plongée dans la solution (Figure 44b). Nous constatons que dans les deux cas, les dépôts sont homogènes et réguliers.

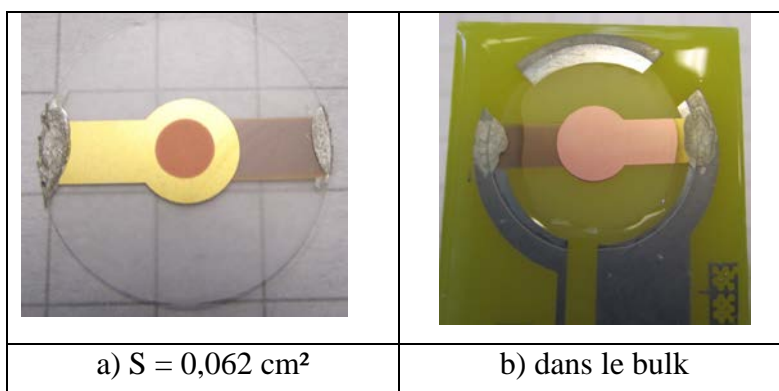


Figure 44 : Images des dépôts de cuivre sur l'électrode d'or (a) pour une goutte et (b) en solution.

Pour une intensité de courant et un temps donnés, plus la surface occupée par la solution sera grande plus la quantité de cuivre déposée sera importante. Ce qui se traduit par une augmentation de la valeur de k_s^{exp} . Les variations de k_s^{exp} en fonction de la surface sont reportées sur la Figure 45 ci-dessous :

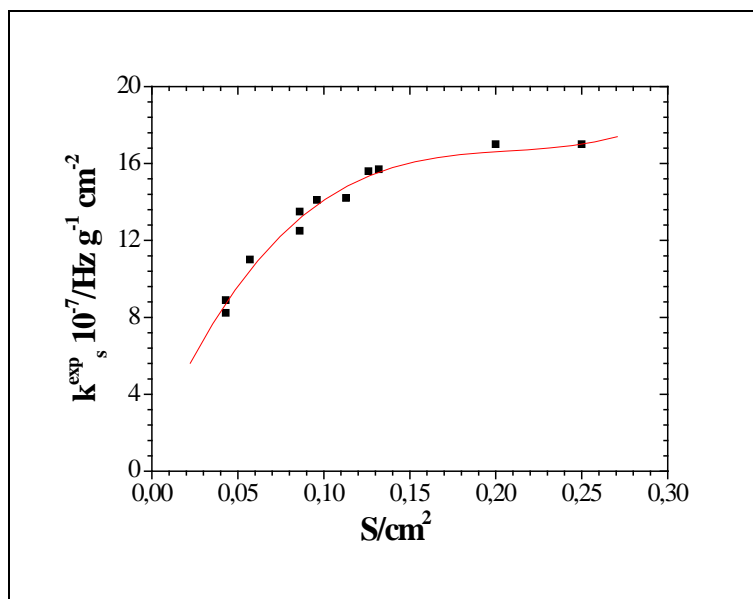


Figure 45 : Variations du coefficient de sensibilité en fonction de la surface occupée.

Les points noirs représentent les résultats expérimentaux, la courbe en rouge correspond à la courbe de tendance liant la variation de k_s^{exp} à la surface occupée. Cette courbe tend vers la valeur de k_s^{exp} en solution quand la surface occupée augmente.

Nous utiliserons ces résultats lors de l'étude des films de polymères conducteurs par *ac*-électrogravimétrie.

Chapitre IV : Etude des polypyrroles-3- substitués

D'après la littérature, les propriétés des films de polymères conducteurs dépendent de nombreux facteurs. Leur nature chimique joue un grand rôle au niveau de leur morphologie, de leur conductivité et de leurs interactions avec d'autres espèces chimiques, notamment lors du transport d'espèces ioniques au sein de la matrice polymère. La modulation de la nature chimique des films peut être réalisée en fonctionnalisant les monomères, en amont de la polymérisation. L'incorporation de chaînes alkyles, fonctionnalisées ou non, en position 1 (position de l'azote dans la structure chimique du monomère) ou en position 3 (par rapport à l'azote) du monomère a été largement étudiée. Ainsi, une faible conductivité électrique est souvent à déplorer pour les polymères substitués en position 1. Wegner *et al.*^[116] ont synthétisé des polymères de polypyrrole substitué en position 3 par des chaînes alkyles. Ils ont étudié l'influence sur la conductivité de la longueur des chaînes alkyles des polymères formés. Costantini *et al.*^[117] ont aussi regardé des polymères de polypyrrole 3-alkylsubstitué dans différents solvants et avec différents ions dopants. Enfin, les propriétés redox de polymères fonctionnalisés par une chaîne alkyle associée à un groupement ferrocène ont été étudiées par Jun *et al.*^[118]. Les propriétés de mouillabilité de la surface du film sont évidemment influencées par ces fonctionnalisations chimiques, notamment lorsqu'il s'agit de groupements fonctionnels particulièrement hydrophobes ou hydrophiles.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à des monomères fonctionnalisés afin de regarder l'influence du potentiel sur la mouillabilité et la réactivité électrochimique des films formés. La synthèse des monomères substitués est tout d'abord présentée. Puis, l'électrogénération des différents films sera explicitée. Ceux-ci seront ensuite étudiés en solution (bulk) puis, au sein d'une goutte de liquide, en couplant les mesures d'angle de contact et électrogravimétriques.

1. Préparation des films polypyrroles fonctionnalisés

1.1. Préparation des monomères

Le monomère pyrrole classique (Py) 98% a été acheté chez Aldrich et ensuite distillé au laboratoire. Cependant, le pyrrole 3-octane-1H-pyrrole et le 3-[N-(ferrocénylbutyl)amino]-methylpyrrole ont été synthétisés à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMO) à l'Université Paris-Sud avec l'aide du Dr H. Dorizon. Les protocoles de synthèse sont présentés en annexe I (cf. page 159). Les structures chimiques de ces trois monomères sont présentées dans le tableau suivant :

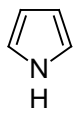
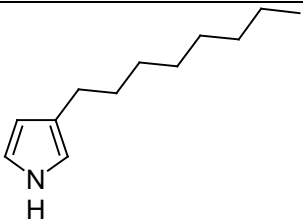
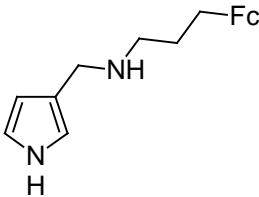
Pyrrole	3-octane-1H-pyrrole (Py-C8)	3-[N-(ferrocénylbutyl)amino]methylpyrrole (Py-Fc)
		

Tableau 8: Structure chimique des monomères des trois monomères utilisés.

1.2. Conditions expérimentales de l'électropolymérisation

Les différents films de polymères sont synthétisés par voie électrochimique. Ils ont été déposés sur l'électrode d'or de la microbalance à quartz en mode potentiostatique à partir d'une solution d'acétonitrile contenant une concentration totale en monomère de 8 mM en présence de 0,5 mol L⁻¹ de LiClO₄. L'électropolymérisation a été effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de travail en or déposé sur le résonateur d'une microbalance à quartz ($S = 0,27 \text{ cm}^2$), une contre-électrode matérialisée par une grille de platine ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) et une électrode de référence au calomel saturé (ECS). La surface d'or de l'électrode de travail est nettoyée à l'aide d'une solution piranha (mélange de H₂O₂ et H₂SO₄ concentrées en proportion 1:3) avant chaque dépôt. Un potentiel de 0,95 V/ECS a été appliqué et l'électrogénération est arrêtée pour une charge de 0,2 C pour 0,2 cm². Une fois le film formé, il est sorti de la solution puis, rincé avec de l'eau bidistillée et séché à l'azote.

Les copolymères polypyrrole et polypyrrole-substitué sont formés avec les rapports de concentrations suivantes : Py-PyC₈ (9 : 1), Py-PyFc (7 : 3). Ces choix de concentrations ont été faits en fonction de la quantité disponible en monomères.

La morphologie des polymères et des copolymères formés a été analysée au microscope électronique à balayage (MEB). Les images obtenues de ces films sont présentées sur la Figure 46.

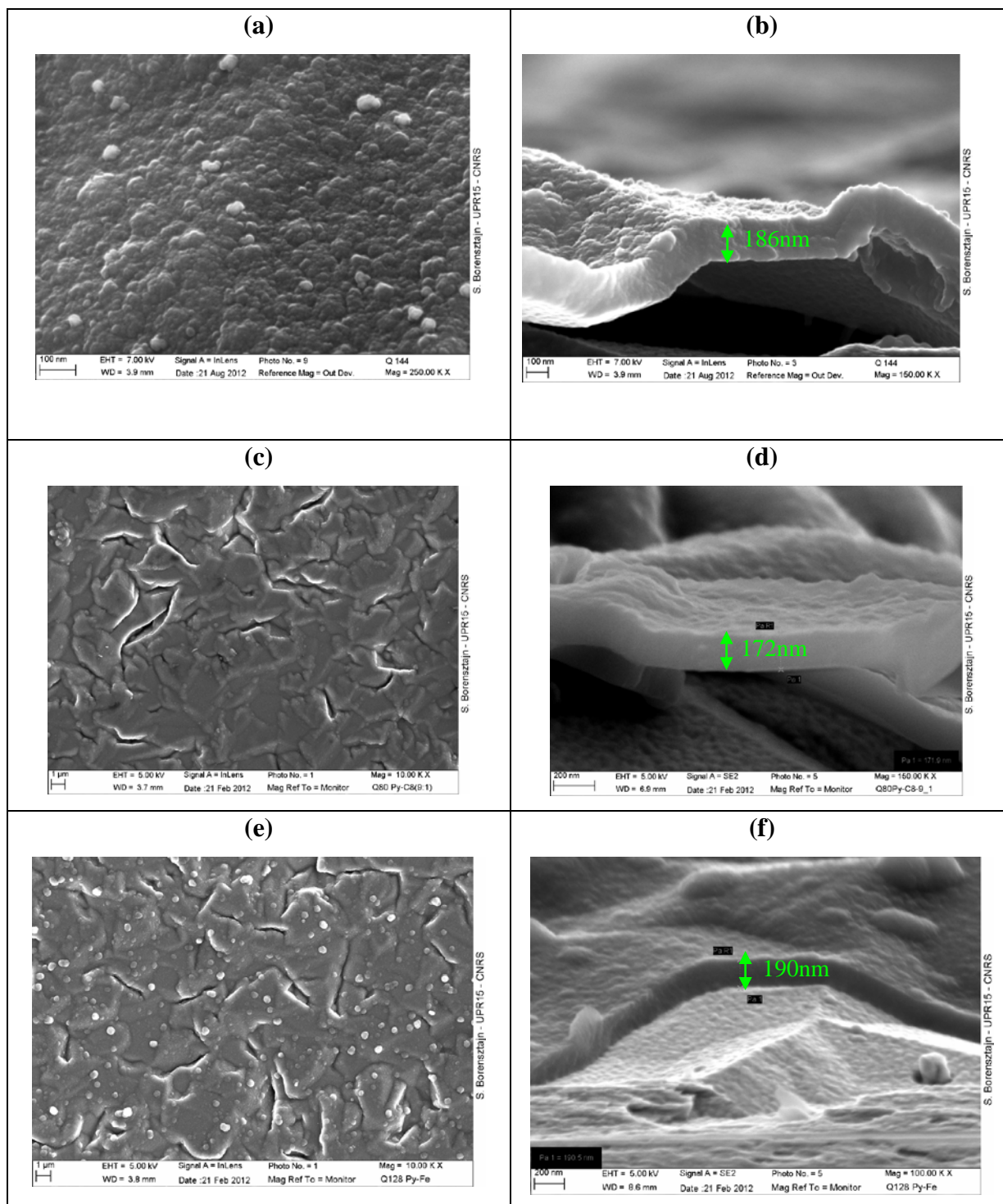


Figure 46 : Photos MEB des films de PPY (a,b) et PPY-fonctionnalisé (c,d : PPY-C₈ et e,f : PPY-Fc). A gauche : vue de surface, à droite: vue en coupe.

Les images MEB nous montrent une structure globulaire pour le film du polypyrrole et une structure plus fine et plus compacte pour les copolymères PPY-PyC₈ et PPY-PyFc. L'épaisseur estimée par le MEB de ces films varie de 170   200 μm. Pour le polypyrrole nous retrouvons la structure granulaire classique alors que pour les deux autres films fonctionnalisés celle-ci est moins évidente. Ces épaisseurs ont été sélectionnées pour

permettre le fonctionnement de la microbalance en régime gravimétrique, c'est-à-dire en ayant des films acoustiquement fins.

2. Etude des films PPy fonctionnalisés en « bulk »

2.1. Etude par électrogravimétrie cyclique

Une fois les films formés, leur comportement électrochimique a été étudié en solution aqueuse (LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$). Les variations du courant et de la masse en fonction du potentiel sont présentées sur la figure suivante :

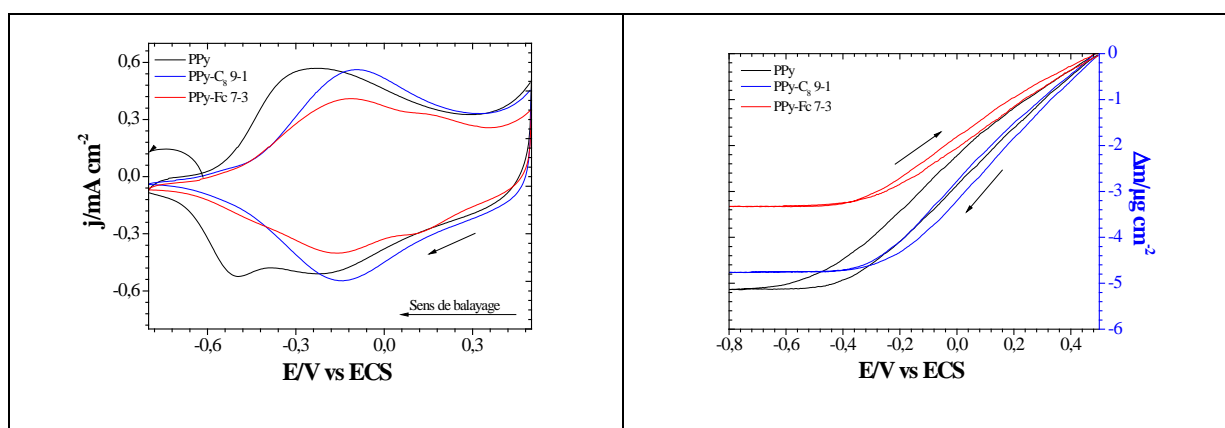


Figure 47: Courbes d'électrogravimétrie cyclique des films de PPy dans LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, variation du courant en fonction du potentiel (à gauche), variation de la masse en fonction du potentiel (à droite) ; Vitesses de balayage 50 mV/s .

Les balayages en potentiel sont effectués en partant des potentiels anodiques (proche de potentiel à l'équilibre du film) vers les potentiels cathodiques entre $0,4 \text{ V}$ et $-0,8 \text{ V/ECS}$. Dans le cas du PPy-Fc, un second pic est visible entre 0 V et $0,2 \text{ V/ECS}$, il correspond à la réponse électrochimique du ferrocène. La microbalance indique que la masse du film diminue lors de la réduction et augmente lors de l'oxydation. Lors de la réduction, le polymère PPy passe de son état oxydé (PPy^+) à son état réduit (PPy^0) et inversement durant l'oxydation. Ainsi, l'augmentation en masse pendant l'oxydation indique à priori que l'anion joue un rôle prépondérant dans le maintien de l'électroneutralité au sein du film. La différence de masse, pour chaque film, entre la forme réduite et la forme oxydée est reportée dans le tableau suivant :

PPy	PPy-C8	PPy-Fc
5,2 $\mu\text{g cm}^{-2}$	4,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$	3,3 $\mu\text{g cm}^{-2}$

Tableau 9: Différence de masse entre la forme réduite et la forme oxydée déterminée par gravimétrie avec une microbalance à quartz.

Ces variations de masse diffèrent selon le type de film c'est-à-dire selon la quantité de pyrrole non substitué présente dans le polymère. Cela montre les limites de cette technique qui ne permet pas de discriminer la contribution de chacune des espèces, chargées ou non, lors des processus de compensation de charge. Une grandeur intéressante, $F \frac{dm}{dq}$, a été

calculée à partir de ces mesures d'électrogravimétrie cyclique. La valeur de $F \frac{dm}{dq}$ (en g mol^{-1}

¹⁾ a été estimée à partir du courant et de la masse selon l'équation suivante :

$$F \frac{dm}{dq} = \frac{dm}{dt} \times \frac{1}{i} \quad \text{Équation 65}$$

avec m : la masse (g)

t : le temps (s)

i : le courant (mA)

F : la constante de Faraday (96500 C mol^{-1})

Cette valeur permet d'estimer grossièrement la masse molaire des ions participant au processus d'échange lors de la compensation de charge au sein des films. Les variations de la fonction $F \frac{dm}{dq}$ en fonction du potentiel pour les trois films sont présentées (Figure 48) durant

la réduction Figure 48a et durant l'oxydation Figure 48b. Dans les deux sens de balayage, la variation de la masse molaire est positive. Ceci confirme un échange réversible majoritaire d'anions au sein du film. Toutefois, aucune valeur stable n'est obtenue ce qui indique que l'anion n'est probablement pas la seule espèce transférée et que le cation ainsi que le solvant peuvent participer aux différents processus.

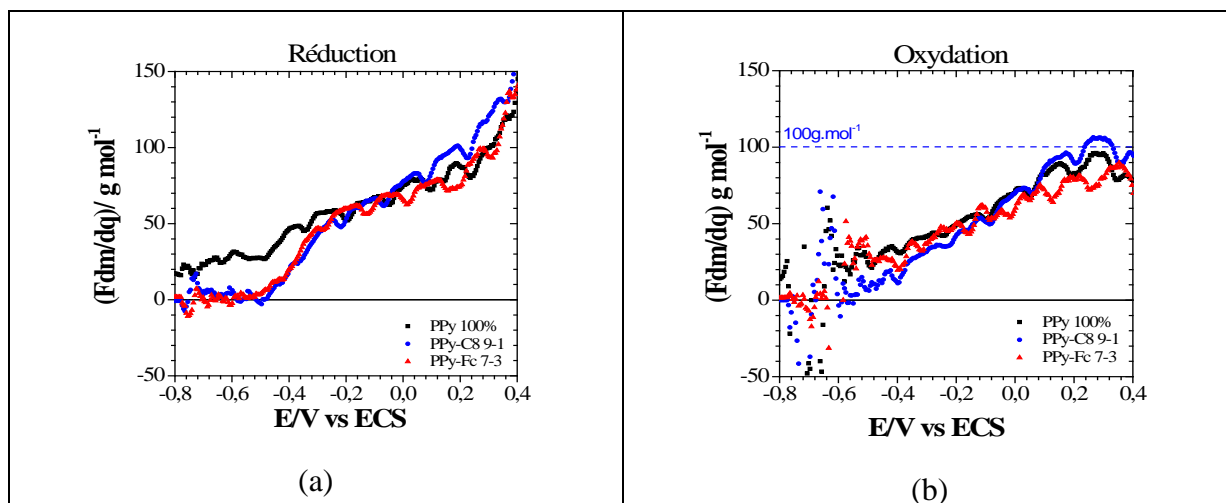


Figure 48: Courbes Fdm/dq dans les deux sens de balayage : réduction (a) et oxydation (b) pour une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} .

D'une manière plus explicite, pour les potentiels entre 0,1 et 0,3 V/ECS, dans le sens de la réduction, la valeur de la fonction $F \frac{dm}{dq}$ est proche de 100 g mol^{-1} , indépendamment de la nature du film. L'ion perchlorate ayant une masse molaire égale à $99,5 \text{ g mol}^{-1}$, celui-ci semble participer majoritairement au processus d'échange lors de la compensation de charges. Aux potentiels qui situent entre -0,4 et 0,1 V/ECS, la masse moyenne de l'ensemble des espèces est moindre. Ces valeurs indiquent une participation de différentes espèces (cations ou solvant libre) en sens opposé par rapport au sens de transfert de l'anion. Dans le sens de l'oxydation, les valeurs déterminées sont du même ordre de grandeur. Entre -0,4 et -0,8 V/ECS, la valeur de la fonction $F \frac{dm}{dq}$ pour les films PPy-C₈ et PPy-Fc est autour de zéro alors que pour les films de PPy non fonctionnalisés, elle reste vers 25 g mol^{-1} . Pour les films fonctionnalisés, une valeur proche de 7 g mol^{-1} , correspondant à la masse molaire de l'ion Li^+ présent en solution, ne paraît pas aberrante. Ainsi, pour les films de PPy-C₈ et PPy-Fc, l'insertion du cation aux potentiels cathodiques semble plus accentuée que pour le cas du PPy. Ce phénomène peut être en partie expliqué par les différences morphologiques de ces polymères. Effectivement, comme l'ont montré les images MEB, le PPy-C₈ et le PPy-Fc ont une morphologie plus fine et plus compacte que le PPy. De ce fait, dans cette zone de potentiel, la mobilité des anions perchlorate dans ces films plus compacts devient très difficile et l'insertion des cations lithium, plus petits devient prépondérante pour assurer l'électroneutralité. Toutefois, ces mesures d'électrogravimétrie cyclique ne permettent pas de discriminer finement la contribution des différentes espèces transférées.

Pour le deuxième demi-cycle, la valeur de $F \frac{dm}{dq}$ est mal définie car le courant est proche de zéro pour les potentiels les plus cathodiques.

2.2. Etude par ac-électrogravimétrie

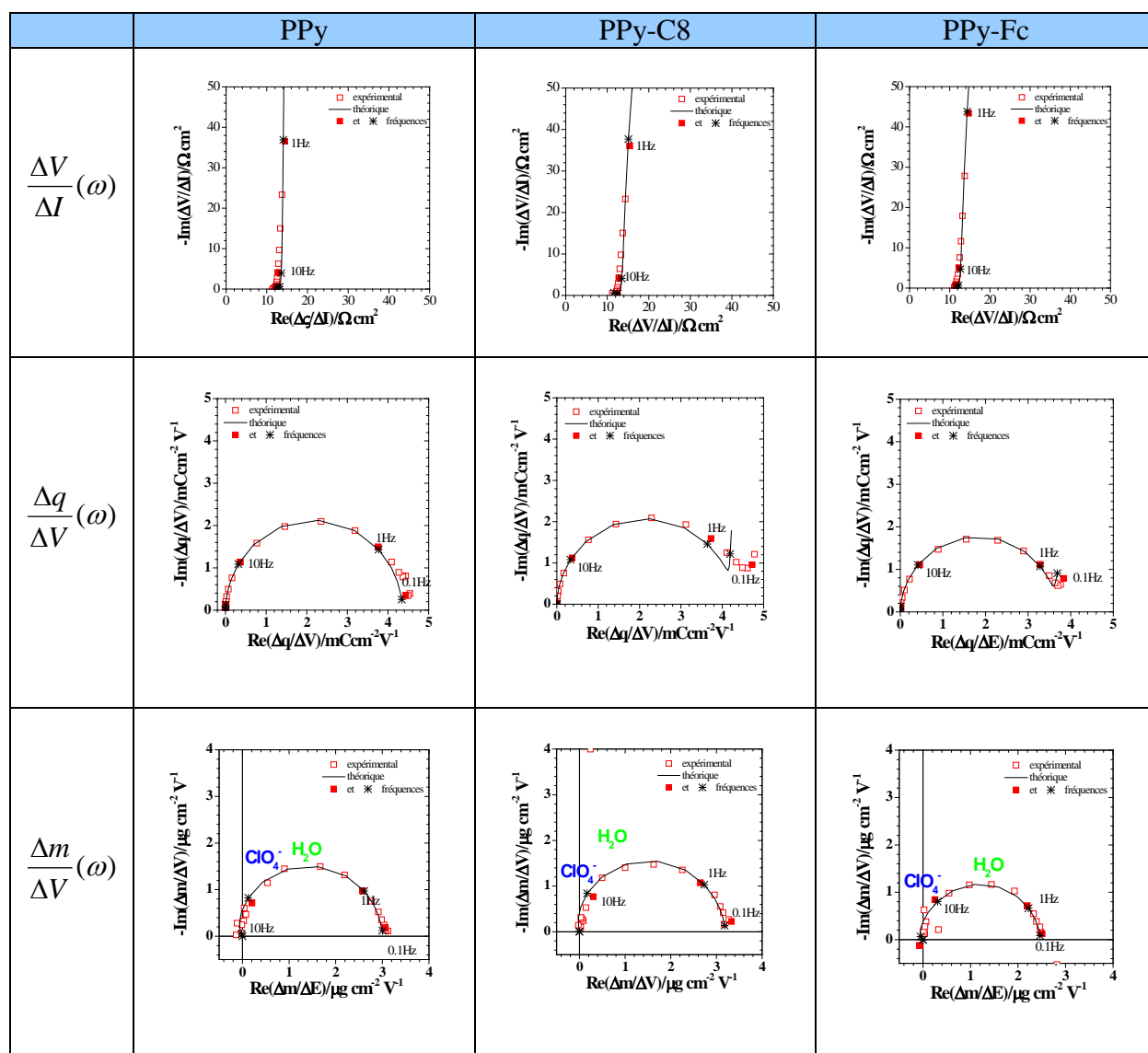
La nature chimique des espèces participant aux échanges au sein du film ainsi que la cinétique de transfert ont été mis en évidence par la technique d'ac-électrogravimétrie. Les fonctions de transfert expérimentales ont été mesurées pour les différents films à différents potentiels. Les fonctions de transfert théoriques, impédance électrochimique ($\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$), fonction de transfert charge potentiel ($\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$) et fonction de transfert électrogravimétrique ($\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$) ont été calculées sous Mathcad en se basant sur les équations détaillées dans la partie théorique (cf. chapitre II). Par comparaison avec les mesures expérimentales, les différents paramètres ont été déterminés. Nous allons présenter ici les réponses obtenues pour trois potentiels qui se situent dans trois zones différentes du voltampérogramme : après le pic d'oxydation ($E = 0,3$ V/ECS), entre le pic d'oxydation et le pic de réduction ($E = -0,3$ V/ECS) et avant le pic de réduction ($E = -0,55$ V/ECS).

2.2.1. Réponses aux potentiels anodiques ($E=0,3$ V/ECS)

Les réponses en impédance électrochimique ($\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$) des trois films présentent une allure classique. Les valeurs obtenues à haute fréquence représentent la résistance de l'électrolyte suivie par une boucle capacitive caractéristique d'une résistance de transfert ionique en parallèle avec une capacité interfaciale. Aux basses fréquences, une droite quasi-verticale correspondant aux transferts ioniques est observée.

A partir des données expérimentales de l'impédance électrochimique, la fonction de transfert ($\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$) a été calculée et présentée sur la Figure 49. Pour les trois films, la boucle située au premier quadrant montre qu'une seule espèce chargée est impliquée dans le processus d'échange à ce potentiel.

Pour les fonctions de transfert électrogravimétrique, ($\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$), un demi-cercle situé dans le premier quadrant est observé. Il correspond au transfert de l'anion accompagné du solvant libre dans le sens opposé à une vitesse plus lente. La simulation a été effectuée en prenant en compte deux espèces, l'anion perchlorate et l'eau libre visible aux basses fréquences. L'insertion de l'anion est observée à des fréquences plus élevées que celles du solvant. L'anion est observé majoritairement pour ce potentiel ce qui est en accord avec les résultats obtenus par la détermination de la fonction $F \frac{dm}{dq}$. Ce transfert est peu dépendant de la nature du polymère.



Paramètres estimésPPy

$d = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$; $K_a = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $G_a = -3,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_a = 99,5 \text{ g mol}^{-1}$; $K_s = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $G_s = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_s = 18 \text{ g mol}^{-1}$; $C_d = 1 \cdot 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$

PPyC₈

$d = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$; $K_a = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $G_a = -2,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_a = 99,5 \text{ g mol}^{-1}$; $K_s = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $G_s = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_s = 18 \text{ g mol}^{-1}$; $C_d = 1 \cdot 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$

PPyFc

$d = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$; $K_a = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $G_a = -3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_a = 99,5 \text{ g mol}^{-1}$; $K_s = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $m_s = 18 \text{ g mol}^{-1}$; $G_s = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $C_d = 1 \cdot 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$

Figure 49: Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy, PPy-C₈ et PPy-Fc en solution aqueuse, LiClO₄ 0,5 mol L⁻¹ et à E = 0,3 V/ECS.

2.2.2. Réponses aux potentiels intermédiaires (E=-0,3 V/ECS)

A ce potentiel, les mêmes fonctions de transfert sont tracées. Les diagrammes d'impédance électrochimique, $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$, sont similaires à ceux obtenus à E = 0,3 V. Cependant, la résistance de transfert ionique est plus importante et augmente lorsque la quantité de Py non substitué diminue. La deuxième fonction de transfert, $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$, a aussi été calculée. Nous observons une boucle correspondant aux espèces chargées impliquées dans le processus d'échange suivie par une réaction parallèle intervenant à basses fréquences. Cette réaction parasite ne participe pas au changement de masse au sein du film, en effet, elle n'a aucune d'influence sur la fonction électrogravimétrique. A ce stade, la fonction de transfert électrogravimétrique a été ajustée en prenant une masse de l'anion égale à 99,5 g mol⁻¹, une masse de solvant égale à 18 g mol⁻¹ et une masse du cation égale à 7 g mol⁻¹. Les contributions de l'anion et du solvant apparaissent à des fréquences proches alors que celle du cation est visible à basses fréquences dans le deuxième quadrant. Cela signifie que la cinétique de transfert de l'anion est plus rapide que celle du cation. Cette participation du cation est caractéristique de ce potentiel comparativement au potentiel le plus anodique.

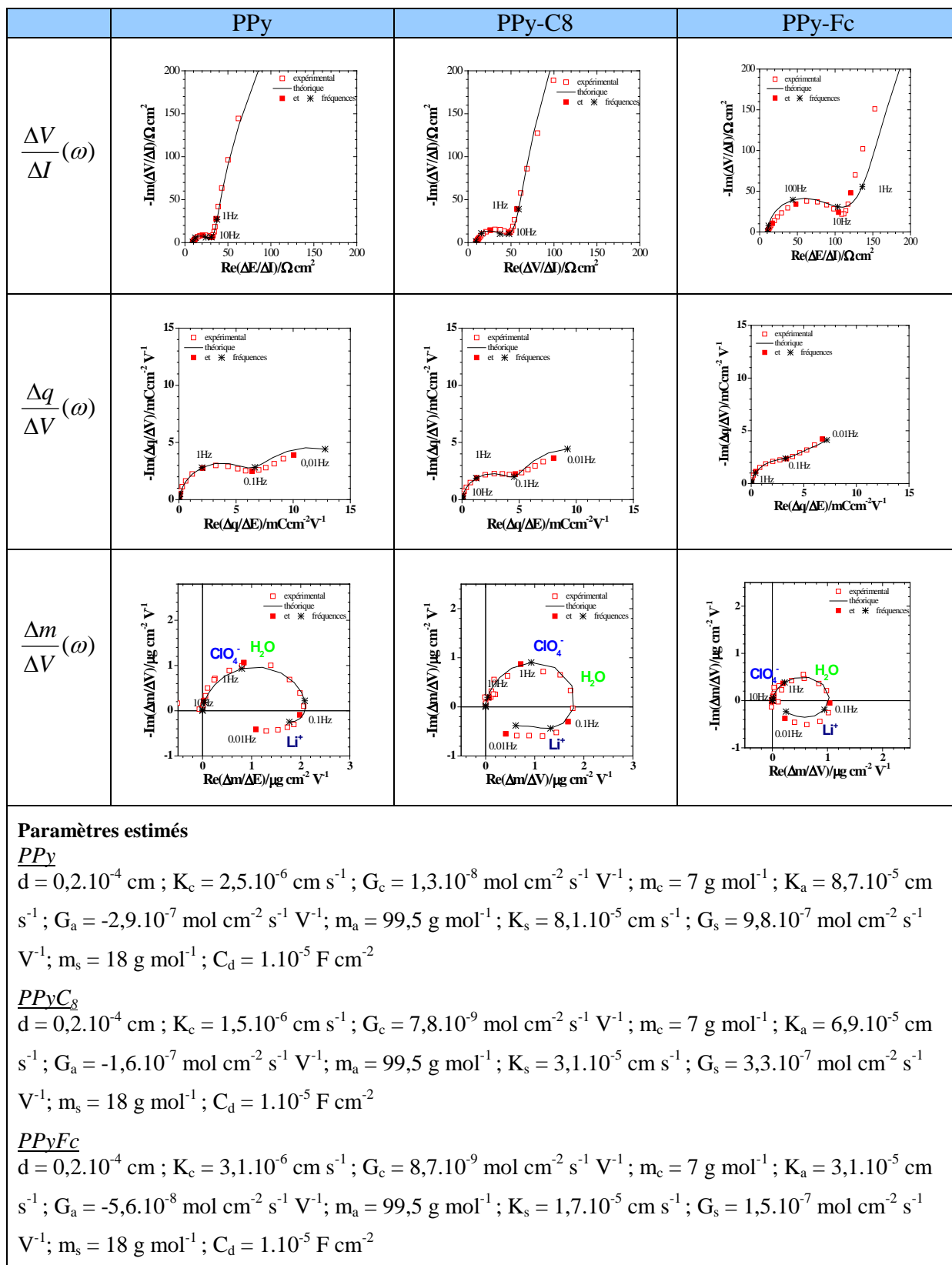
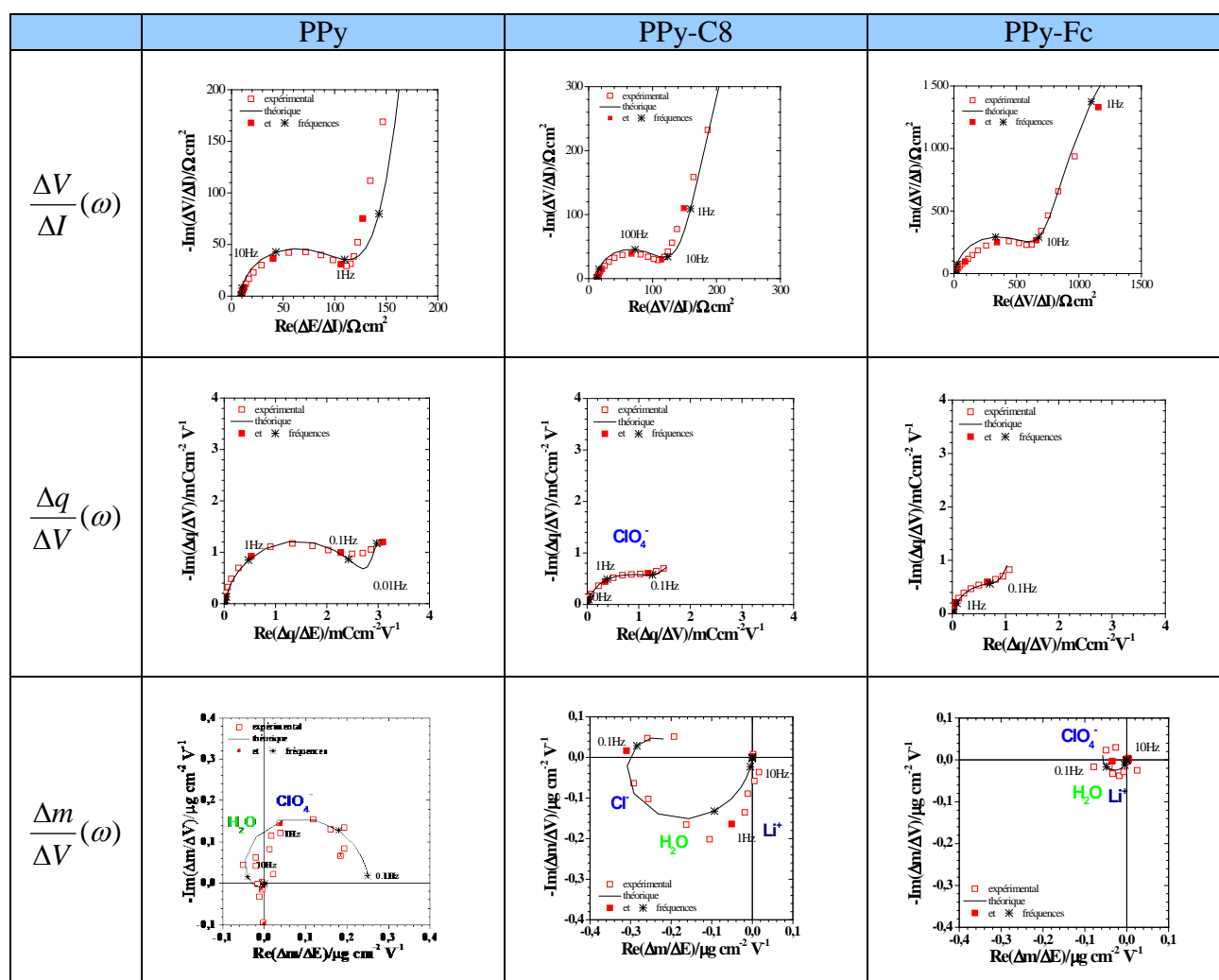


Figure 50: Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy, PPy-C8 et PPy-Fc en solution aqueuse LiClO₄ 0,25 mol L⁻¹ à E = -0,3 V/ECS.

2.2.3. Réponses aux potentiels cathodiques ($E=-0,55$ V/ECS)

Les fonctions de transfert d'impédance électrochimique ($\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$) ainsi que la fonction de transfert $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$ présentent une allure similaire à celles obtenues pour les cas précédents. Cependant, la résistance de transfert ionique est plus importante que les deux autres cas pour les trois films. Celle-ci augmente avec la valeur du potentiel cathodique. La fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$, dans le cas du film PPy non substitué, présente une boucle dans le premier quadrant correspondant à l'anion perchlorate. Pour les films PPy substitués (PPy-C₈ et PPy-Fc), le demi-cercle se situe principalement dans le troisième quadrant. Cela résulte d'une réponse majoritaire du cation et du solvant libre, ce dernier étant transféré dans le même sens que le cation. Ce résultat confirme les études en électrogravimétrie cyclique présentées précédemment, l'insertion du cation est plus accentuée pour les copolymères que pour le polymère seul.



Paramètres estimés

PPy

$d = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$; $K_c = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$; $G_c = 5,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_c = 7 \text{ g mol}^{-1}$; $K_a = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$;
 $G_a = -6,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_a = 99,5 \text{ g mol}^{-1}$; $K_s = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$; $G_s = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_s = 18 \text{ g mol}^{-1}$; $C_d = 1 \cdot 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$

PPyC₈

$d = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$; $K_c = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$; $G_c = 3,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_c = 7 \text{ g mol}^{-1}$; $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$;
 $G_a = -5,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_a = 99,5 \text{ g mol}^{-1}$; $K_s = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$; $G_s = 7,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_s = 18 \text{ g mol}^{-1}$; $C_d = 1 \cdot 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$

PPyFc

$d = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$; $K_c = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$; $G_c = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_c = 7 \text{ g mol}^{-1}$; $K_a = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$;
 $G_a = -1,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_a = 99,5 \text{ g mol}^{-1}$; $K_s = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$; $G_s = 3,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $m_s = 18 \text{ g mol}^{-1}$; $C_d = 1 \cdot 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$

Figure 51: Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy, PPy-C₈ et PPy-Fc en solution aqueuse à -0,55 V/ECS.

2.2.4. Détermination des constantes caractéristiques

Les variations de K_i (i : cation (c), anion (a) ou solvant (s)), G_i (qui est proportionnel à l'inverse de la résistance de transfert des espèces à l'interface film/solution (cf. chapitre II), $\frac{\Delta C_i}{\Delta V}$ et ΔC_i sont déterminées à partir des résultats des simulations sous Mathcad. Sur la Figure 52, nous comparons les variations des constantes K_i de l'anion, du cation et du solvant pour chaque polymère formé en fonction du potentiel.

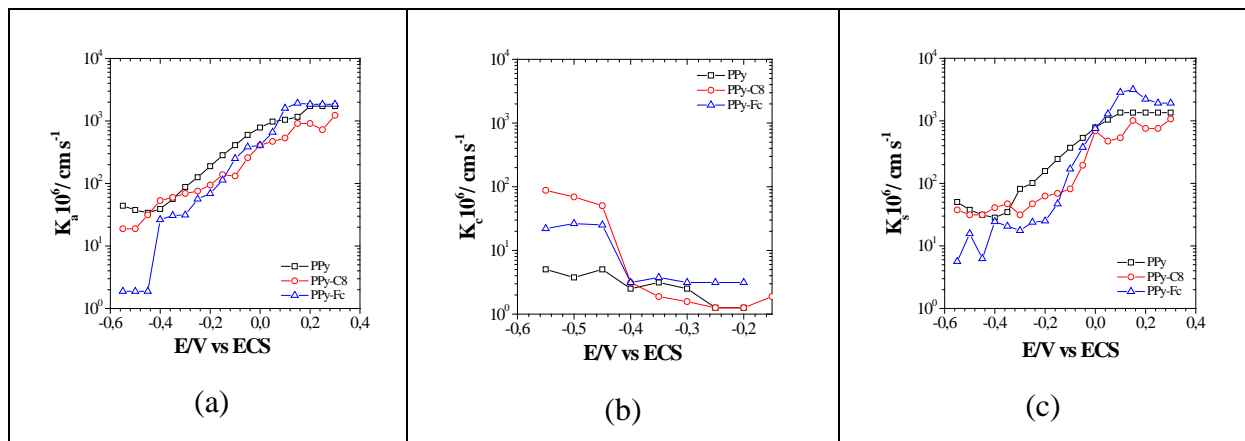


Figure 52: Variations de K_i avec le potentiel (a) : anions, (b) : cations, (c) : solvants pour les trois films PPy, PPy-C₈ et PPy-Fc.

Dans le cas de l'anion et du solvant, K_a et K_s présentent des valeurs plus élevées aux potentiels anodiques qu'aux potentiels cathodiques. Entre les films PPy et PPy-C₈, les évolutions de K_a et K_s en fonction du potentiel sont semblables ce qui contraste avec les films de PPy-Fc où les valeurs des K_i diffèrent surtout aux potentiels extrêmes. Nous remarquons que la cinétique de transfert de l'anion est la plus rapide pour le PPy-Fc car les valeurs de K_a sont les plus importantes. La présence des groupements ferrocènes favorise ce transfert ionique comparativement aux autres films. Concernant les valeurs de K_c , les plus grandes sont obtenues avec le copolymère PPy-C₈ puis, des valeurs inférieures avec PPy-Fc et enfin, les plus faibles avec les films de PPy. Cela signifie que la cinétique de transfert du cation est la plus rapide pour le copolymère PPy-C₈, puis pour celle de PPy-Fc et la plus lente pour les films de PPy. Il est à noter que le cation n'est visible que pour les potentiels les plus cathodiques.

La dérivée de la concentration par rapport au potentiel imposé $\frac{\Delta C_i}{\Delta V}$ de chaque espèce a été calculée (le développement de ce calcul est détaillé dans le chapitre II). L'évolution des grandeurs $\frac{\Delta C_i}{\Delta V}$ en fonction du potentiel pour l'anion, le solvant et le cation est présentée sur la Figure 53. La valeur de $\frac{\Delta C_i}{\Delta V}$ de l'anion atteint la valeur maximum pour des potentiels entre -0,4 et -0,2 V/ECS. Cela correspond aux valeurs maximales de courant observées lors de l'électrogravimétrie cyclique. Pour l'anion et le cation, les valeurs de $\frac{\Delta C_i}{\Delta V}$ sont très proches pour les trois films. Par contre pour le solvant cette grandeur est dépendante de la nature du film. Cela conforte l'idée que la fonctionnalisation des PPy va jouer un rôle sur les vitesses de transfert du solvant, principalement.

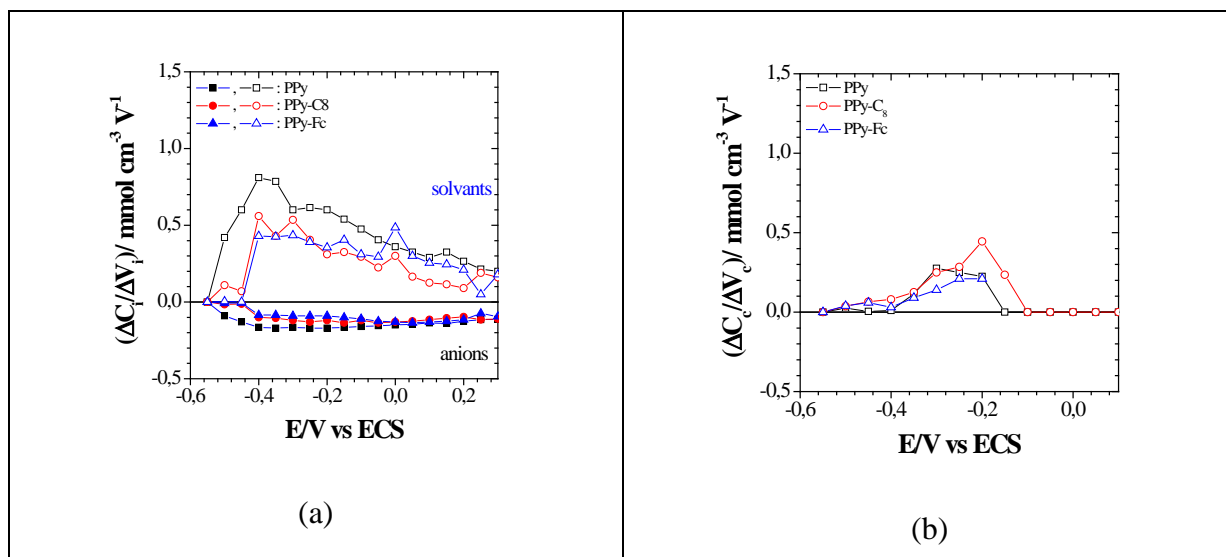


Figure 53: Variations de $\frac{\Delta C_i}{\Delta V}$ pour les trois films avec le potentiel ((a) anion et solvant, (b) cation).

A partir de ces données, nous avons aussi calculé la variation de la concentration relative, ΔC_i , par rapport à une concentration fixée correspondant au potentiel cathodique le plus bas. La Figure 54 montre que la quantité d'anion augmente quand le potentiel devient plus anodique : le signe positif signifie l'insertion de l'anion dans le film quand celui-ci est oxydé.

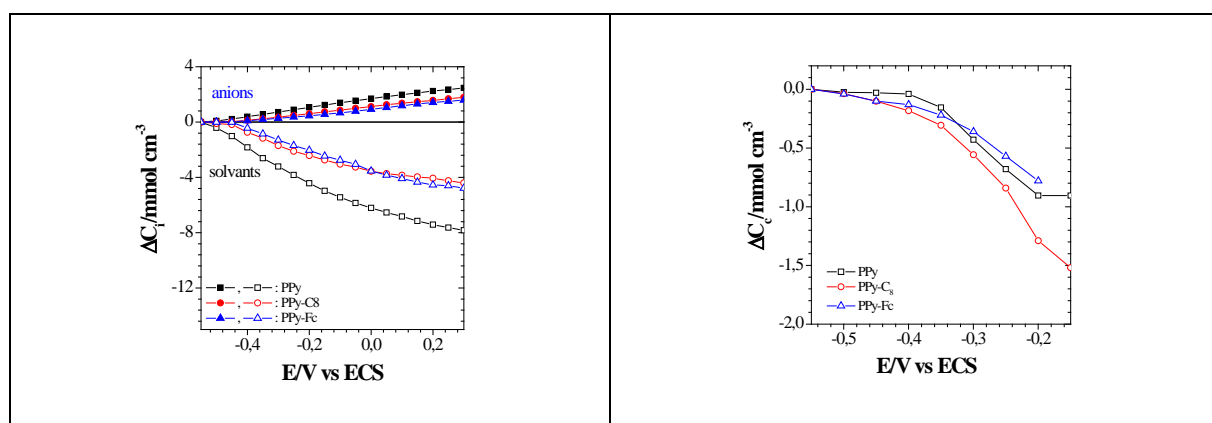


Figure 54: Variation de la concentration relative des différentes espèces au sein du film, ΔC_i , en fonction du potentiel.

Quant au cation et au solvant, le signe négatif signifie l'expulsion de ceux-ci lors de l'oxydation du film. Cela entraîne une diminution de leur concentration dans le film. Pour le solvant libre, la variation de concentration est la plus importante pour le PPY alors qu'elle est deux fois plus faible avec les films fonctionnalisés. Il est à noter que cela est cohérent avec les cinétiques de transfert du solvant, plus importantes avec PPY qu'avec PPY-C₈ et PPY-Fc. Par

conséquent, les copolymères possèdent moins d'affinité avec le solvant que le PPy, ce qui est logique étant donnée la nature des groupements fonctionnels.

2.3. Conclusion partielle

Les monomères de pyrrole substitué avec une chaîne octane et ferrocène en position 3 ont été synthétisés. Les polymères et les copolymères ont été formés dans un solvant organique, l'acétonitrile, et leurs comportements ont été étudiés en solution aqueuse de LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ par électrogravimétrie cyclique et *ac*-électrogravimétrie.

L'électrogravimétrie cyclique nous montre le comportement global de ces trois films. Lors de l'oxydation, les anions perchlorate pénètrent dans le film pour maintenir l'électroneutralité au sein du film. Aux potentiels cathodiques, la participation du cation est plus accentuée pour les copolymères (PPy-C₈ et PPy-Fc) que pour le polymère non substitué PPy. L'*ac*-électrogravimétrie nous renseigne sur la cinétique du transfert ionique. Pour les trois films, aux potentiels anodiques, les ions ClO_4^- et le solvant libre sont détectés avec des constantes cinétiques proches. Cependant, elles sont séparées aux potentiels cathodiques. Le cation Li^+ joue un rôle plus important pour les films PPy-Fc et PPy-C₈ que pour le film PPy.

3. Etude de films de PPy fonctionnalisés en mode « goutte »

3.1. Mesure de l'angle de contact en mode statique

Les films de polymère et de copolymère du pyrrole sont formés dans les mêmes conditions que ceux analysés en « bulk ». Une goutte d'eau a été posée au centre de l'électrode d'or déposé sur le quartz pour mesurer les variations de l'angle de contact vis-à-vis de ces trois films sans appliquer de potentiel, pendant 20 minutes. Les valeurs de l'angle de contact sont reportées sur la Figure 55:

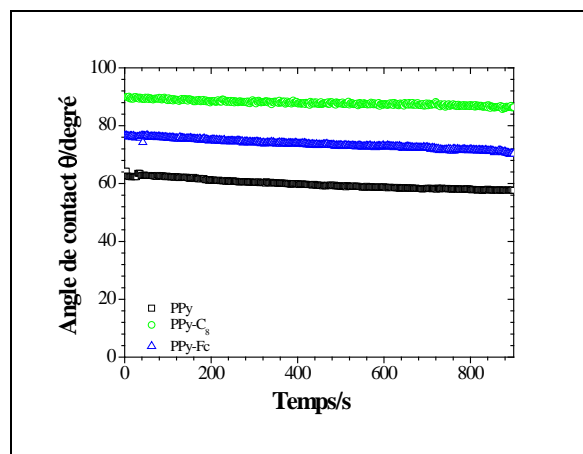


Figure 55: Variations de l'angle de contact d'une goutte d'eau posée sur la surface des polymères (PPy) et copolymères (PPyC8 et PPyFc) avec le temps

Nous pouvons constater ici que les polymères substitués présentent une valeur d'angle de contact plus importante que celle pour le film non substitué. En effet, la présence des chaînes alkyles rend la surface des polymères plus hydrophobe. Par rapport aux résultats précédents, notamment ceux présentés (Figure 54) concernant les cinétiques et les variations de concentration relative du solvant libre en mode « bulk », il apparaît que celles-ci évoluent dans le même sens que les valeurs de l'angle de contact : les films les plus hydrophobes présentent les cinétiques d'insertion du solvant les plus lentes et les variations de concentration les plus faibles alors que pour le film le plus hydrophile, PPy, la cinétique est plus plus rapide pour une quantité transférée bien plus importante.

3.2. Films de polypyrrole non fonctionnalisés (PPy)

3.2.1. Mesures couplées d'électrogravimétrie cyclique et d'angle de contact

Nous avons étudié la variation de l'angle de contact d'une goutte de solution de LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ et LiCl $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ déposée sur un film de PPy dopé avec l'anion perchlorate au cours d'un balayage de potentiel entre 0,2 et -0,8 V/Ag/AgCl. Pour ces balayages, nous sommes partis de l'état d'oxydé initial du PPy et nous avons effectué les balayages vers les potentiels cathodiques.

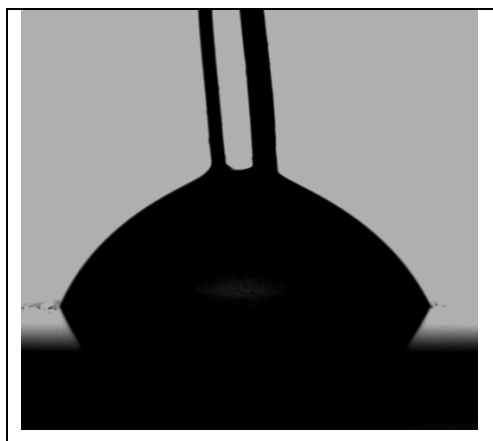


Figure 56: Image, capturée par la caméra de l'appareil de mesures d'angle de contact, d'une goutte de solution électrolytique posée sur la surface du film PPy.

La Figure 56 illustre l'image d'une goutte de solution électrolytique posée sur la surface du film. Les deux fils qui pénètrent dans la goutte correspondent à l'électrode de référence (à gauche) et la contre électrode (à droite).

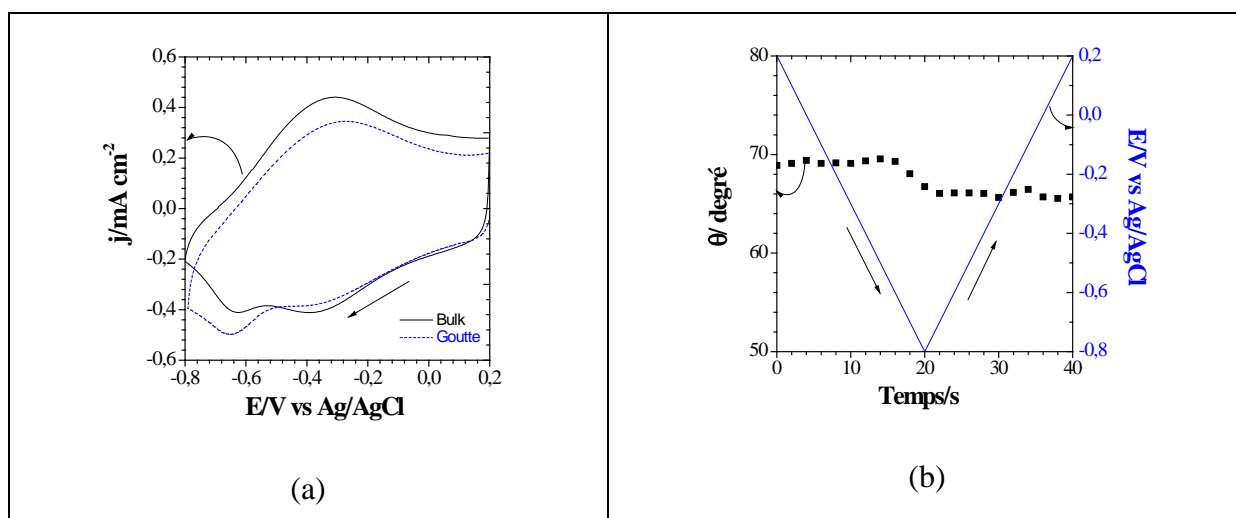


Figure 57 : a) Comparaison des voltampérogrammes dans le bulk (LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$) et dans la goutte (LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, LiCl $10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$) à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (à gauche), b) Variation de l'angle de contact d'une goutte de $1,5 \mu\text{L}$ de LiClO_4 déposée sur un film PPy pour une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} (à droite).

En voltamétrie cyclique (Figure 57a), les deux voltammogrammes, qui correspondent au mode « bulk » et « goutte », ont des allures similaires et des valeurs de courant relativement proches. Les variations de l'angle de contact enregistrées au cours de cette expérience sont représentées sur la Figure 57b. Au cours du balayage en potentiel, nous observons une diminution notable de la valeur de l'angle de contact lorsque les potentiels les

plus cathodiques sont atteints. Ceci est plus remarquable lorsque nous appliquons une vitesse de balayage plus lente comme par exemple $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Plus précisément, la valeur de l'angle de contact commence à diminuer quand le potentiel atteint $-0,6 \text{ V/Ag/AgCl}$. Puis, la valeur de l'angle de contact se stabilise et reste constante lorsque le potentiel revient dans la zone anodique. Des mesures successives ont aussi été réalisées comme celles présentées sur la Figure 58. Une variation de l'angle de contact de 64° à 59° est observée durant le premier balayage en potentiel (Figure 58a).

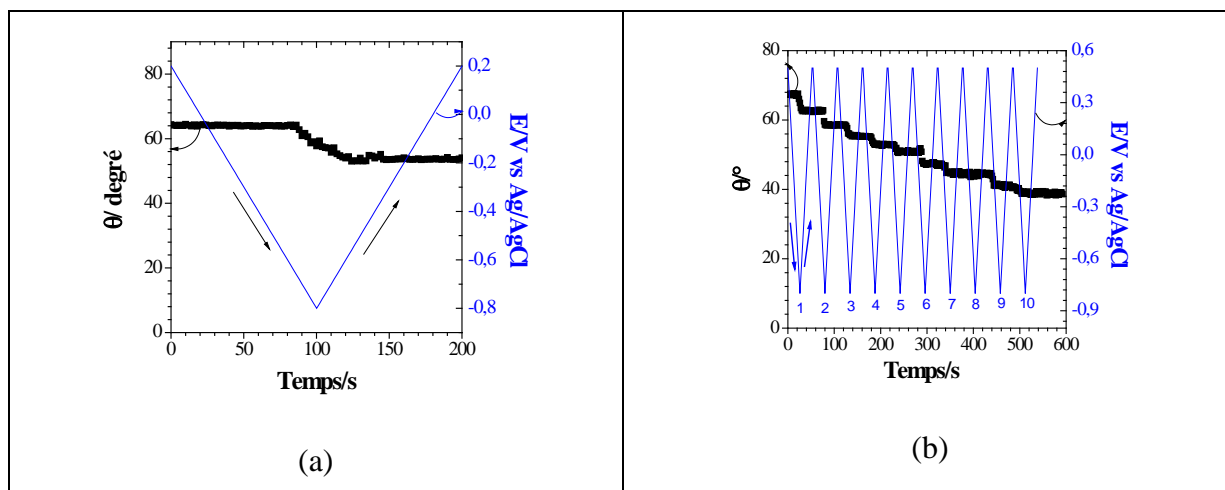


Figure 58: a) Variation de l'angle de contact d'une goutte de $1,5 \mu\text{L}$ de LiClO_4 déposée sur un film PPy pour une vitesse de balayage de 10 mV/s (a) ; b) Variation de l'angle de contact de 10 balayages de 50 mV s^{-1} successifs (b)

Plusieurs balayages successifs en voltamétrie cyclique à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ont été réalisés. Sur la Figure 58b sont reportées les variations de l'angle de contact en fonction du temps et du potentiel appliqué. Nous remarquons que l'angle de contact reste constant aux potentiels anodiques (de $+0,2$ à $-0,6 \text{ V/Ag/AgCl}$) et diminue quand nous passons aux potentiels les plus cathodiques ; ce phénomène n'est pas réversible et tend à diminuer en termes d'intensité. En effet, pour les derniers cycles, l'angle de contact varie très peu.

Lors de ces balayages en potentiel, les variations en masse ont aussi été enregistrées. La Figure 59 ci-dessous nous montre la courbe d'électrogravimétrie cyclique ainsi que les

valeurs de la fonction $F \frac{dm}{dq}$ selon le potentiel imposé.

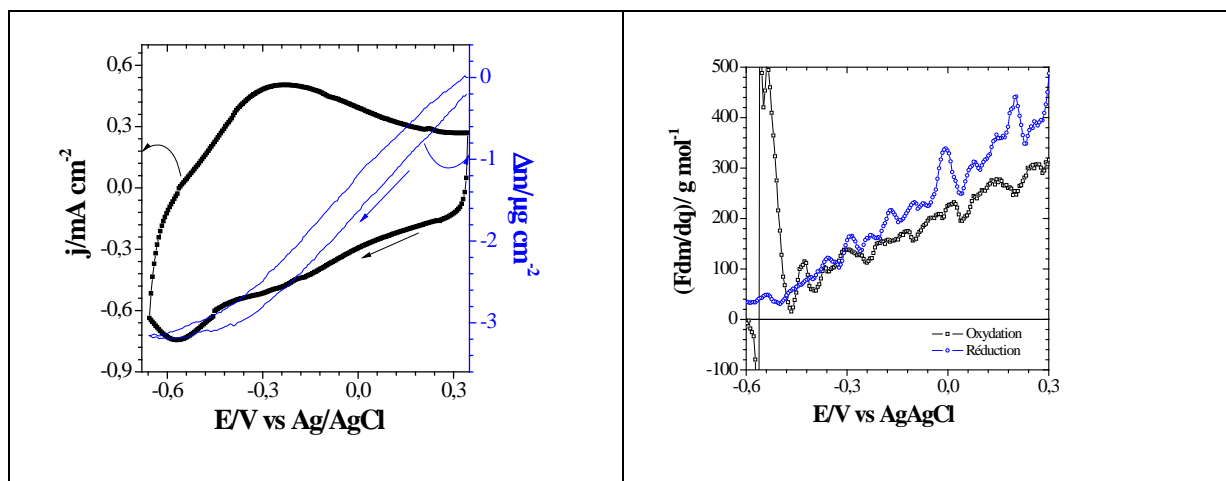


Figure 59: Courbe d'électrogravimétrie cyclique (à gauche) et la variation de Fdm/dq (à droite) de la mesure d'une goutte ($1,5\mu\text{L}$) de solution électrolytique LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ posée sur la surface du PPy.

Comme observé en bulk pour ce film, la Figure 59a nous montre que lors de la réduction, il y a une diminution en masse au sein du film et une augmentation lors de l'oxydation.

Pour les potentiels entre $-0,25$ et $0,3 \text{ V/AgAgCl}$, la variation de la masse molaire moyenne varie entre 35 et 400 g mol^{-1} lors de la réduction et entre 35 et 300 g mol^{-1} lors de l'oxydation. Cette variation est beaucoup plus importante par rapport au comportement du film en bulk. Pour les potentiels les plus anodiques, le courant possède des valeurs proches de zéro ce qui conduit à des valeurs de la quantité $F \frac{dm}{dq}$ très importantes. Cependant, pour les potentiels qui se situent autour du pic d'oxydoréduction du film (entre $-0,3$ et $-0,6 \text{ V/AgAgCl}$), la masse varie entre 7 et 100 g mol^{-1} . Dans ce cas, les valeurs correspondent à la masse molaire du cation Li^+ et de l'anion ClO_4^- , ce qui a déjà été trouvé en bulk.

3.2.2. Couplage des mesures d'ac-électrogravimétrie et d'angle de contact

Les conditions expérimentales pour ces mesures sont identiques à celles qui ont été réalisées précédemment en mode « bulk ». Les diagrammes de Nyquist de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, de la fonction de transfert charge potentiel $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$ et la fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$, sont présentées sur la Figure 60.

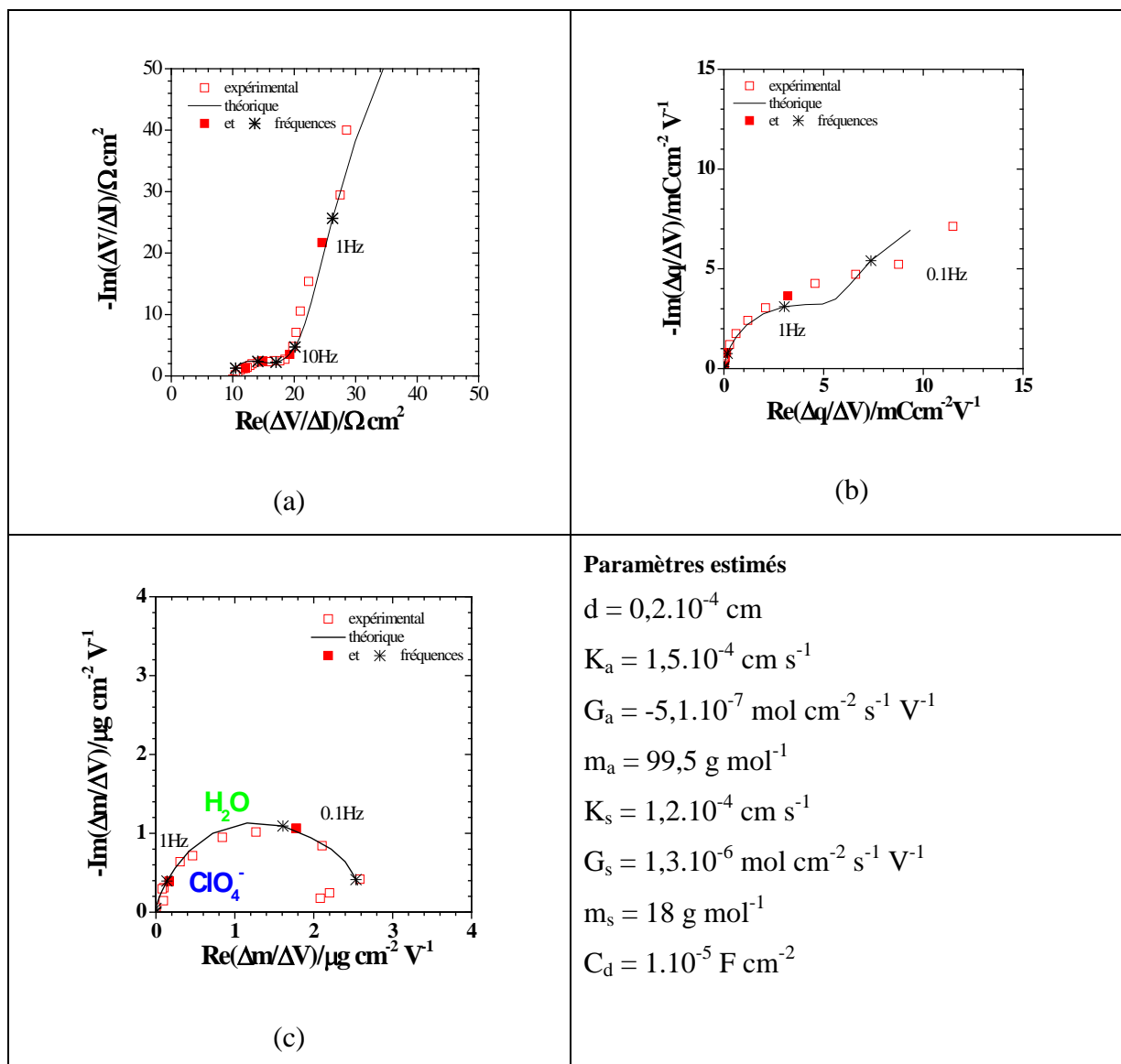


Figure 60 : a-b-c) Diagramme des différentes fonctions de transfert à $E = -0,25 \text{ V/Ag/AgCl}$ dans une goutte de $1,5 \mu\text{L}$ de LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, LiCl 1 mmol L^{-1}

Nous constatons que les réponses sont similaires à celles précédemment observées en mode « bulk ». Les valeurs de l'angle de contact en fonction du temps à ce potentiel sont quasiment constantes.

Les mesures des fonctions de transfert et d'angles de contact ont été effectuées à chaque potentiel situé dans la zone d'électroactivité du film en partant du potentiel anodique (potentiel à l'équilibre du film) vers les potentiels cathodiques. Les mesures en mode « goutte » s'effectuent jusqu'à $0,1 \text{ Hz}$ pour diminuer la durée de la mesure afin de limiter l'évaporation de la goutte. A partir des valeurs obtenues sous Mathcad, les paramètres caractéristiques peuvent être tracés (Figure 61). Comme observé en bulk, les variations de K_i

sont proches pour l'anion et le solvant. Les variations de K_i pour le cation n'ont pas pu être déterminées car nous n'avons pas effectué de mesures pour des fréquences inférieures à 0,1 Hz. Or en mode « bulk », les variations de K_c ont été observées aux plus basses fréquences.

La dérivée de la concentration par rapport au potentiel imposé $\frac{\Delta C_i}{\Delta V}$ de chaque espèce a été calculée et ses évolutions sont présentées sur la Figure 61b. Les valeurs maximales atteintes correspondent aux pics d'oxydation et de réduction du film.

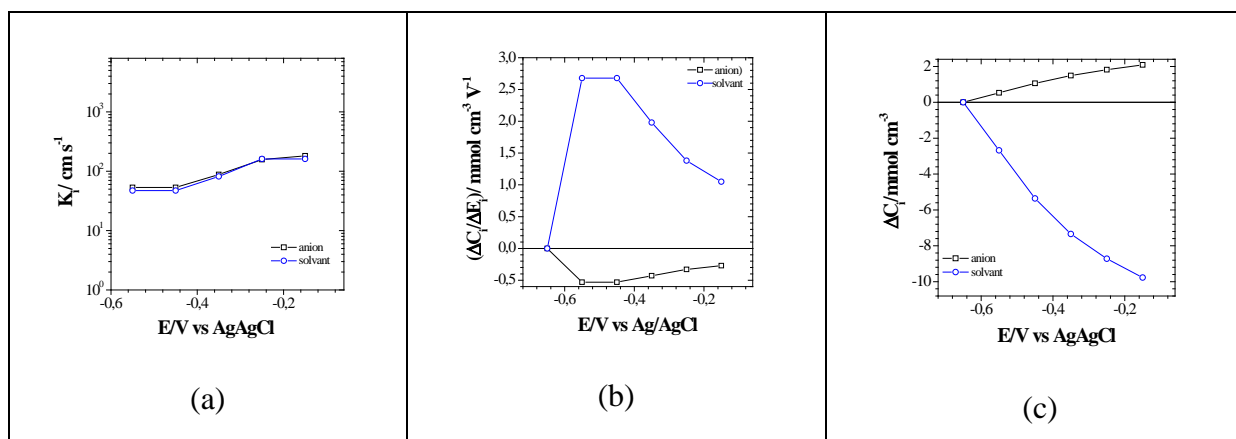


Figure 61: Paramètres caractéristiques pour les mesures dans une goutte de 2,5 μL de LiClO_4 0,25 mol L^{-1} , LiCl 1 mmol L^{-1}

Les variations des concentrations, ΔC_i , en fonction du potentiel sont reportées sur la Figure 61c. Les variations en concentration de l'anion sont similaires à celles trouvées en bulk.

Pour les potentiels les plus cathodiques (inférieurs à -0,45 V/AgAgCl), les valeurs de l'angle de contact diminuent (Figure 62). D'après les résultats obtenus en bulk, vers un potentiel de -0,55 V/AgAgCl par exemple, le cation est transféré dans la matrice du polymère pour maintenir l'électroneutralité au sein du film. Ce mouvement est accompagné par le solvant. C'est-à-dire que le solvant rentre également dans le film, ceci provoque alors l'étalement de la goutte sur la surface du film. Ainsi, les mesures ne sont pas très stables pour les potentiels les plus cathodiques.

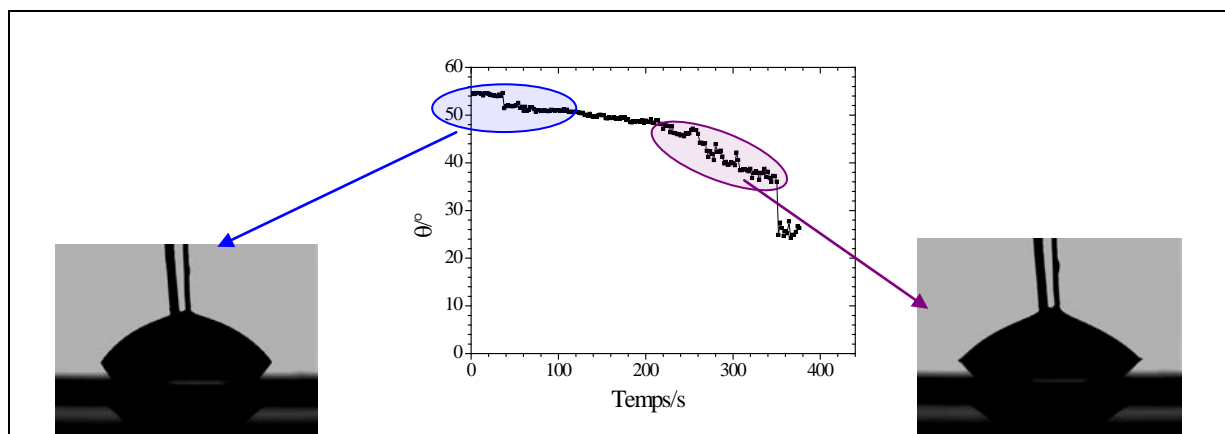


Figure 62: Variations de l'angle de contact au potentiel $E = -0,55 \text{ V/AgAgCl}$, $V = 2,5 \mu\text{L}$, LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{LiCl } 1 \text{ mmol L}^{-1}$

3.3. Film de copolymère poly(pyrrole-octane-1H-pyrrole) (PPy-C₈)

3.3.1. *Etude par couplage électrogravimétrique et mesures d'angle de contact*

La Figure 63 montre l'image d'une goutte de LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{LiCl } 1 \text{ mmol L}^{-1}$ déposée sur la surface du film PPy-C₈ dopé avec l'anion perchlorate. L'angle de contact mesuré est alors de 90° . Ceci indique la présence de la chaîne alkyle qui rend la surface du film plus hydrophobe par rapport à celle formée avec le Py non substitué.

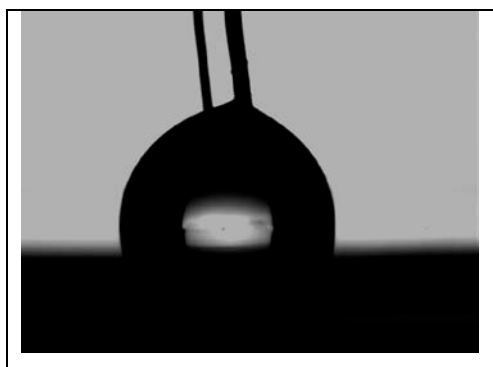


Figure 63: Photographie d'une goutte de solution électrolytique LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{LiCl } 1 \text{ mM}$ déposée sur la surface d'un film de PPy-C₈.

Sur la Figure 64a, les deux voltampérogrammes obtenus en bulk et dans la goutte sont relativement proches comme dans le cas des films de PPy. Les variations de l'angle de contact et du potentiel en fonction du temps sont présentées sur la Figure 64b. Nous observons ici l'influence du potentiel sur la mouillabilité, comme dans le cas précédent, surtout lorsque les balayages en potentiel vont vers la zone cathodique. Il y a l'étalement de la goutte de solution électrolytique sur la surface. Ce qui se traduit par une diminution de l'angle de contact. Ce

phénomène n'est pas réversible lors de plusieurs balayages. Nous pouvons constater que pour le monomère fonctionnalisé par une chaîne alkyle, l'angle de contact ne diminue que de 10° après 10 balayages consécutifs alors qu'avec le PPy cette variation atteignait 28°.

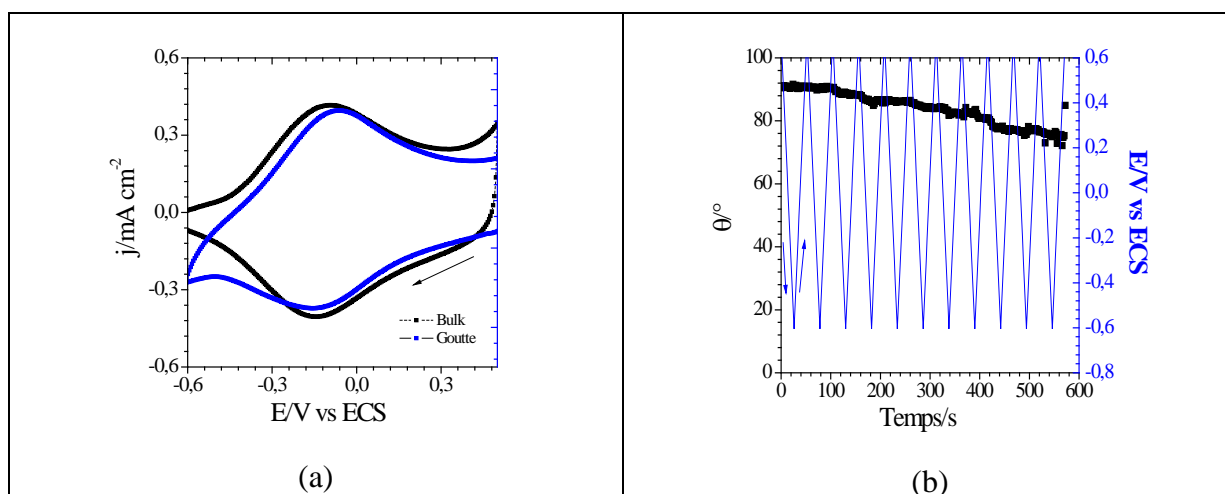


Figure 64: (a) voltampérogramme et (b) variation de l'angle de contact et du potentiel en fonction du temps.

La variation en masse du film a été suivie en même temps. La Figure 65a montre les variations du courant et de la masse en fonction du potentiel. Les balayages sont effectués des potentiels anodiques vers des potentiels cathodiques. Lors de la réduction, la masse diminue puis elle augmente pendant l'oxydation. Un comportement similaire a également été observé en bulk. A partir de ces variations, la masse molaire moyenne a été calculée.

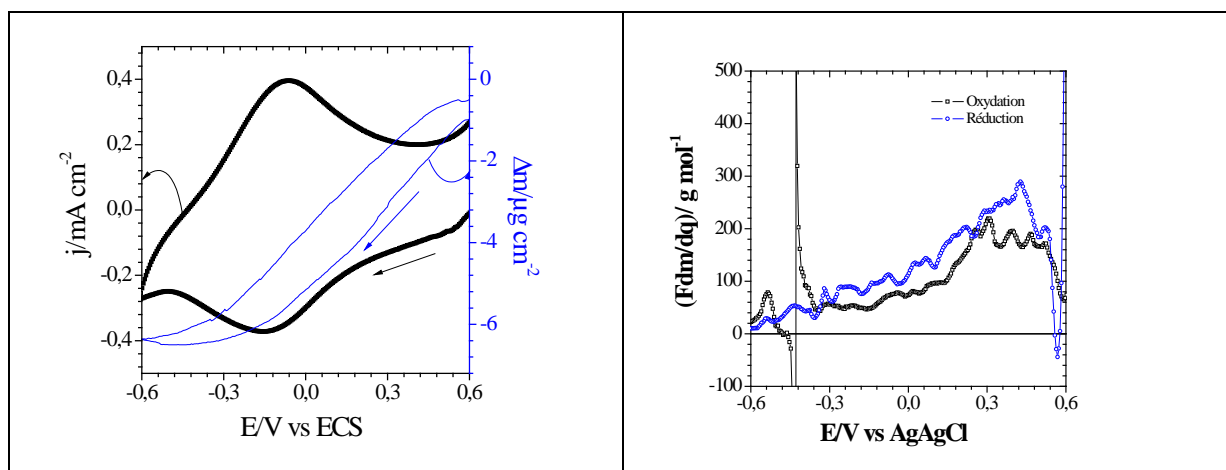


Figure 65: (a) Courbe d'électrogravimétrie cyclique du PPy-C₈ à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ dans une goutte de $2,5 \text{ }\mu\text{L}$ de LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, (b) Variations de la fonction Fdm/dq .

Entre $-0,6$ et $0,15 \text{ V/ECS}$, la grandeur $F \frac{dm}{dq}$ varie entre 7 et 100 g mol^{-1} . Pour les potentiels les plus anodiques, elle varie entre 100 et 300 g mol^{-1} . Pour les potentiels qui se

situent dans la zone électroactive du film, nous retrouvons ici les mêmes valeurs de la masse molaire moyenne que celles obtenues dans le bulk.

3.3.2. Etude par le couplage de l'ac-électrogravimétrie et de l'angle de contact

Les conditions expérimentales pour ces mesures sont identiques à celles qui ont été réalisées précédemment en mode « bulk ». Les diagrammes de Nyquist de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, de la fonction de transfert charge potentiel $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$ et la fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$ sont présentées sur la figure suivante.

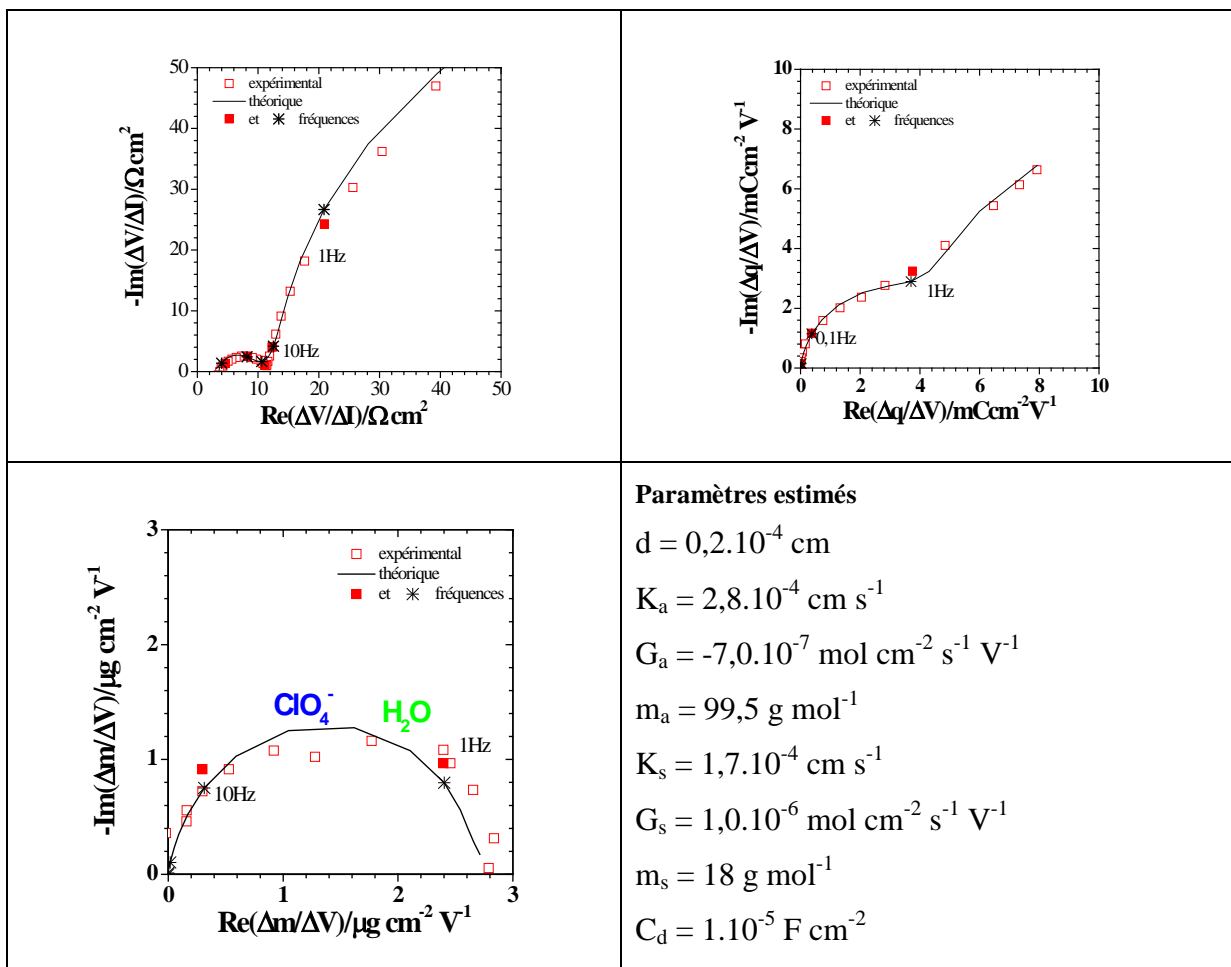


Figure 66 : Diagramme des différentes fonctions de transfert à $E = 0,25 \text{ V/Ag/AgCl}$ dans une goutte de $2,5 \mu\text{L}$ de LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, LiCl 1 mmol L^{-1}

Nous obtenons ici des résultats similaires à ceux obtenus en mode « bulk ». Comme observé dans le cas du film de PPy non substitué, lorsque le cation s'insère dans la matrice du polymère, l'application du couplage est limitée.

Aux potentiels pour lesquels l'application du couplage est réalisable, les différents paramètres sont extraits des résultats de la simulation et tracés sur la figure suivante :

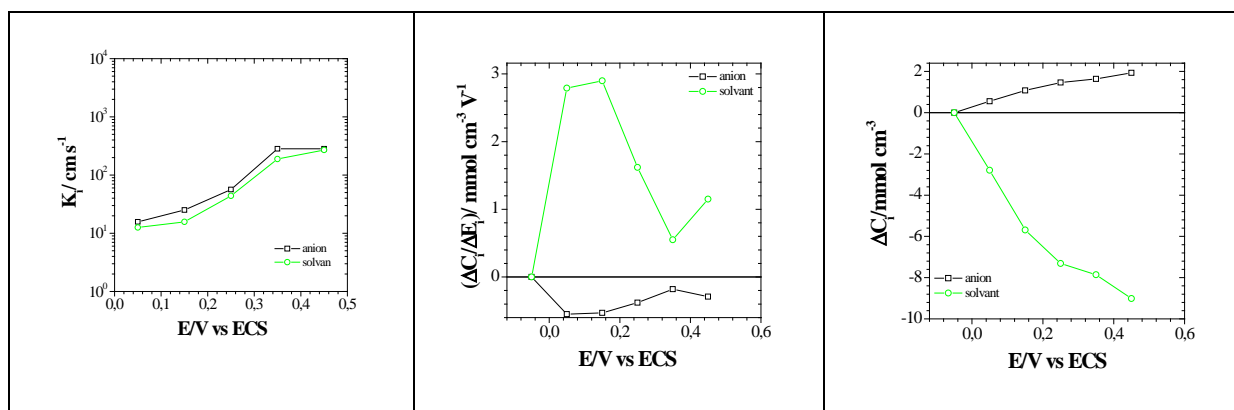


Figure 67: Variations des paramètres caractéristiques K_i , $\Delta C_i/\Delta E$, ΔC_i pour les mesures dans une goutte de 2,5 μL de de LiClO_4 0,25 mol L^{-1} , LiCl 1 mmol L^{-1}

Les variations obtenues sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en bulk. là encore, les constantes cinétiques pour l'anion et le solvant varient dans le même sens.

3.4. Film de copolymère poly(Pyrrole-3-[N(ferrocénylbutyl)amino] methylpyrrole)) (PPy-Fc)

Les couplages de l'électrogravimétrie cyclique et l'ac-électrogravimétrie avec les mesures d'angle de contact ont été appliqués pour ce copolymère.

3.4.1. *Etude par le couplage de l'électrogravimétrie cyclique avec l'angle de contact*

Les mesures ont été effectuées dans la même condition que celles décrites précédemment. L'angle de contact de la surface du copolymère formé, sans polarisation, est de 80° . Lors de l'application du potentiel, elle reste constante dans la zone des potentiels anodiques et elle s'étale aux potentiels plus cathodiques. Ce phénomène n'est pas réversible quand le deuxième balayage en potentiel est effectué.

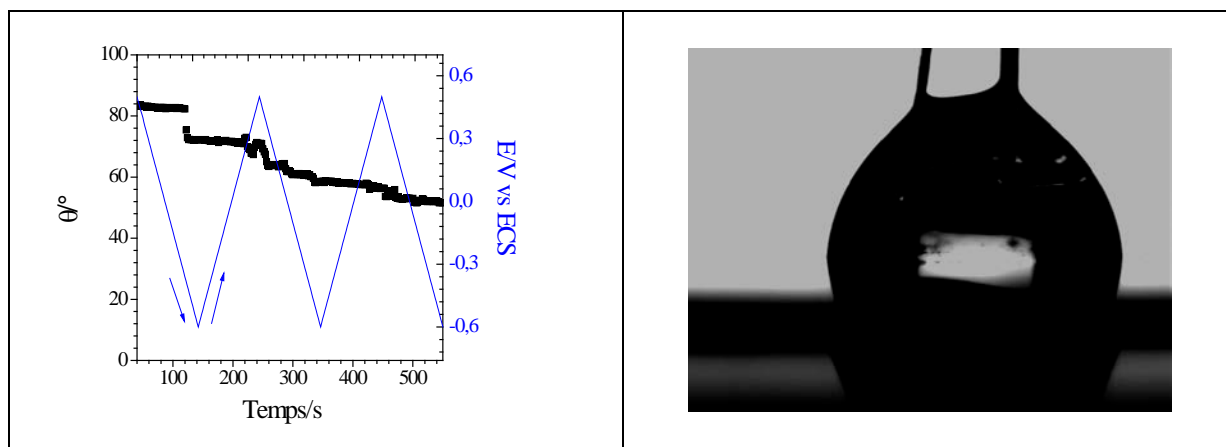


Figure 68: Variations de l'angle de contact d'une goutte de 2,5 μL de LiClO_4 0,25 mol L^{-1} , LiCl 1 mol L^{-1} déposée sur un film PPy-PyFc pour une vitesse de balayage de 10 mV/s , (b) image d'une goutte de solution aqueuse déposée sur la surface du copolymère Py-PyFc enregistré sans polarisation

3.4.2. Etude par le couplage de l'ac-électrogravimétrie avec l'angle de contact

Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus en bulk. Le couplage est réalisable aux potentiels anodiques. Les diagrammes de Nyquist de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, de la fonction de transfert charge-potential, $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$, et la fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$, sont présentées sur la figure suivante.

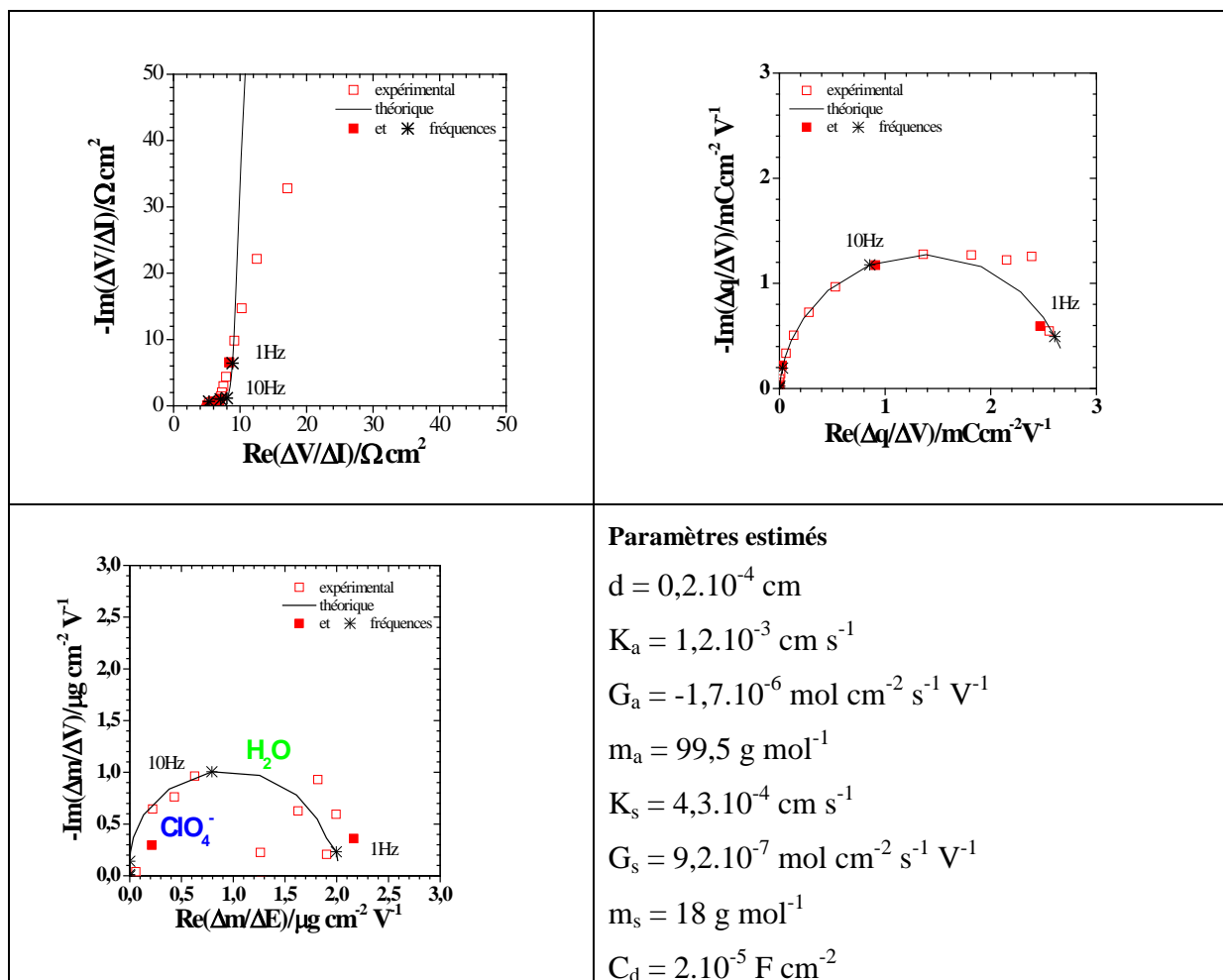


Figure 69 : Diagramme des différentes fonctions de transfert associées au film PPyFc à $E = 0,1 \text{ V/ECS}$ dans une goutte de $2,5 \mu\text{L}$ de LiClO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, LiCl 1 mmol L^{-1}

Nous retrouvons les mêmes allures des courbes obtenues pour ces fonctions de transfert en bulk. A ce potentiel, la fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$, une boucle au troisième quadrant correspond à l'insertion de l'anion au sein du film pour maintenir la compensation de charge au sein du film. Aux potentiels cathodiques, la goutte s'étale sur la surface limitant ainsi les mesures en électrochimie.

Conclusion partielle

Nous avons pu coupler des mesures d'angle de contact avec les mesures d'électrogravimétrie cyclique et d'*ac*-électrogravimétrie pour les film de PPy non substitué et PPy substitué dopé avec les anions perchlorate. Les comportements obtenus en goutte sont similaires à ceux qui ont été observés en bulk. Aux potentiels cathodiques, l'insertion de

l'anion accompagné de l'eau provoque l'étalement de la goutte posée sur la surface. Ceci limite l'application du couplage pour les potentiels cathodiques.

Chapitre V : Etude de l'influence de l'ion dopant

Les anions dopants jouent un rôle primordial dans les propriétés structurales (morphologie) et les phénomènes d'échanges au sein de films organiques électroactifs type polymère. De plus, en fonction du dopant utilisé, le caractère d'hydrophobicité de la surface du polymère peut être différent. Pour pouvoir tester le couplage des mesures d'angle de contact et des mesures électrochimiques, il est préférable de préparer des polymères initialement hydrophobes c'est-à-dire avec une valeur d'angle de contact élevée. Ceci explicite l'objectif de cette dernière partie du travail de cette thèse. Nous décrirons dans un premier temps le mode opératoire pour préparer les films selon l'anion dopant choisi. Ensuite, nous étudierons les comportements électrochimiques obtenus pour chaque polymère. Comme précédemment, nous étudierons tout d'abord les résultats en bulk, puis, nous effectuerons le couplage afin de pouvoir réaliser des mesures dans une goutte.

1. Préparation des films de PPy avec différents ions dopants

1.1. *Conditions expérimentales*

Les différents films polymères ont été synthétisés par voie électrochimique. Ils ont été déposés sur l'électrode d'or de la microbalance à quartz en mode potentiostatique à partir d'une solution contenant le monomère pyrrole ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) en présence de différents ions dopants. La formule chimique ainsi que leurs concentrations en solution sont détaillées dans le tableau suivant :

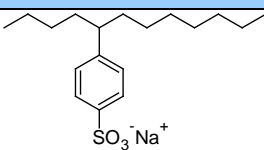
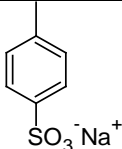
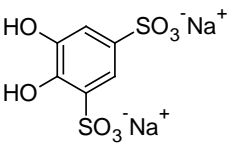
Nom	Formule chimique	Concentration
Dodécylbenzosulfonate de sodium (DBS ⁻)		$0,1 \text{ mol L}^{-1}$
Paratoluènebenzenesulfonate de sodium (pTs)		$0,1 \text{ mol L}^{-1}$
Disodium 4,5 Dihydroxy-1,3- benzenedisulfonate (Tiron)		$0,1 \text{ mol L}^{-1}$
Acide perfluorooctanoïque (PFO)	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$	1 mmol L^{-1}

Tableau 10: Noms et formules chimiques des ions dopants utilisés.

L'électropolymérisation a été effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de travail en or déposé sur le cristal d'une microbalance à quartz ($S = 0,27 \text{ cm}^2$), une contre-électrode matérialisée par une grille de platine ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) et une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS). La surface d'or de l'électrode de travail est nettoyée à l'aide d'une solution piranha (30% de H_2O_2 et 70% H_2SO_4 concentré) avant chaque dépôt. Un potentiel de 0,7 V/ECS a été appliqué et l'électrogénération est arrêtée pour une charge de totale de 0,2 mC pour $0,2 \text{ cm}^2$. Une fois le film formé, il est sorti de la solution et rincé avec de l'eau bidistillée, puis, séché à l'azote.

1.2. Electrogénération du film

Les films sont formés par électropolymérisation. La variation du courant et de la masse en fonction du temps ont été enregistrées pour chaque polymérisation. La Figure 70 illustre, un exemple, cette variation pour le cas du Ppy dopé avec le paratoluènesulfonate (pTs). La croissance linéaire de la variation de masse en fonction du temps indique une certaine régularité lors de la formation du film même avec cette régulation potentiostatique.

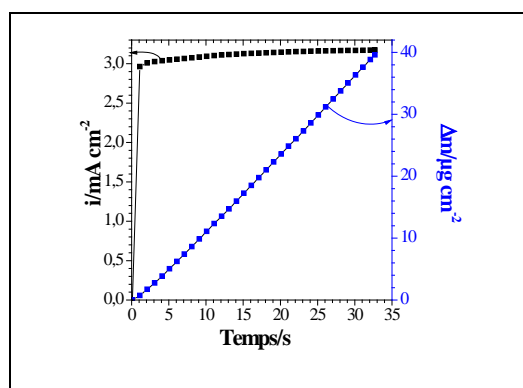


Figure 70: variations du courant (en noir) et de la masse (en bleu) en fonction du temps pendant l'électropolymérisation du PPy dopé avec le pTs.

La variation en masse obtenue pour les quatre films est regroupée dans le tableau suivant, pour la même charge finale :

	PPy-DBS	PPy-pTs	PPy-Tiron	PPy-PFO
Δm (μg)	60,0	39,6	60,4	41,0

Tableau 11: Variations de la masse du film obtenue après chaque dépôt mesurée par une microbalance à quartz.

A partir de la masse obtenue après chaque dépôt et de la charge imposée, le nombre de moles de pyrrole au sein du film peut être calculé selon les équations développées dans le chapitre II-3.

Lors de la polymérisation, la même valeur de charge a été retenue : le nombre de moles de pyrrole est théoriquement le même pour tous les films. En appliquant l'équation 23, le nombre de moles de pyrrole, réel au sein du film, a été calculé en utilisant la variation de masse obtenue après chaque électropolymérisation. Ces résultats ont ensuite été comparés avec la valeur théorique. Le Tableau 12 ci-dessous résume les valeurs obtenues pour le calcul théorique et expérimental.

	PPy-DBS	PPy-pTs	PPy-Tiron	PPy-PFO
$M_{Wdopant}$ (g mol ⁻¹)	325	171	268	413
Δm (μg)	60	39.6	60,4	41
$n^{théorique}$ (mol)	$9,01.10^{-8}$	$9,01.10^{-8}$	$9,01.10^{-8}$	$9,01.10^{-8}$
n (mol)	$7,4.10^{-8}$	$6,8.10^{-8}$	$8,3.10^{-8}$	$4,4.10^{-8}$
Rendement	82%	76%	92%	48%

Tableau 12: nombre de mole du pyrrole au sein du film avec différents ions dopants.

Le rendement obtenu est plus élevé avec le Tiron et plus faible avec le PFO. Avec l'anion DBS et pTs, le rendement est assez élevé. Le faible rendement obtenu avec le PFO peut être dû à la présence des groupements hydrophobes (perfluorés) dans la composition chimique du dopant.

1.3. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

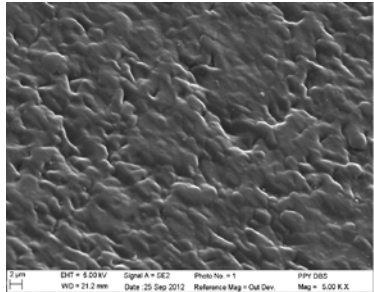
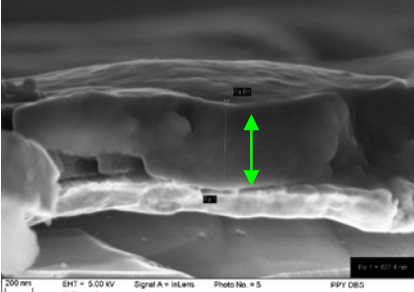
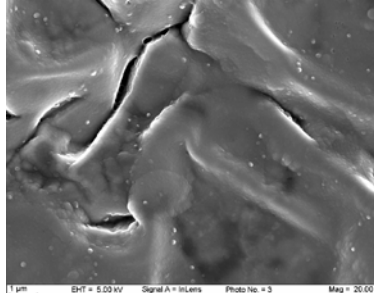
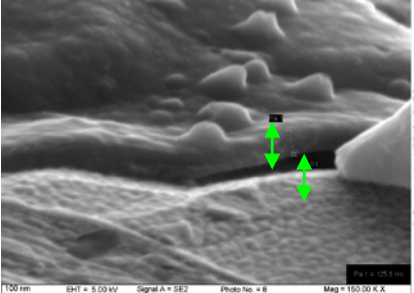
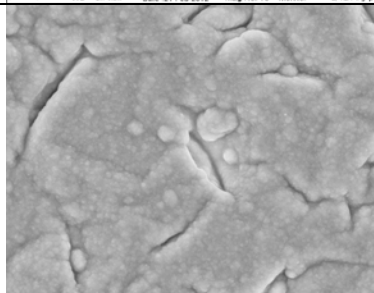
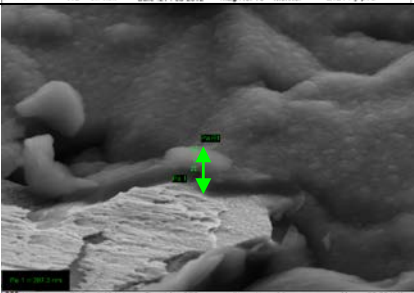
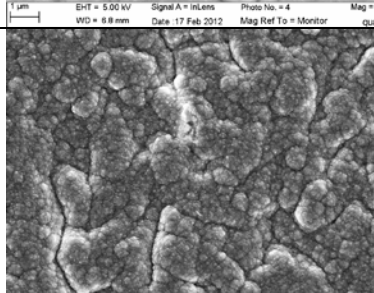
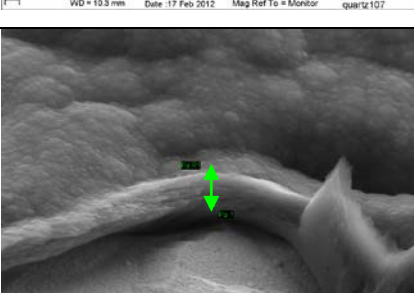
PPy formés	Vue globale	Vue de la tranche	Epaisseur d (nm)
PPy-DBS			627
PPy-pTs			125
PPy-Tiron			287
PPy-PFO			409

Tableau 13: Images MEB des films obtenus avec différents ions dopants.

Les images MEB obtenues nous montrent une morphologie très différente selon le dopant utilisé. Par exemple, la surface du film PPy/pTs est plus lisse que celle obtenue avec le Tiron et l'acide perfluooctanoïque.

2. Etudes du polypyrrole formé avec différents ions dopants

2.1. Film de PPy dopé avec l'anion dodécylbenzosulfonate (DBS)

Les propriétés électrochimiques ^[119-121], les conditions d'électropolymérisation ^[122, 123] et la morphologie ^[81] du polypyrrole dopé avec l'anion dodécylbenzosulfonate ont été étudiées dans la littérature. Les techniques électrochimiques employées pour ces études sont la voltamétrie cyclique ^[124] ou l'électrogravimétrie cyclique (microbalance à quartz) (EQCM) ^[83, 121, 125, 126].

Mantencio *et al.* ^[127] ont déterminé quantitativement les espèces impliquées dans le processus de transport pour des films PPy dopés avec le DBS en solution. Ils ont montré que l'ion dopant DBS reste immobile dans la matrice de polymère pendant les processus électrochimiques et que l'électroneutralité du film est maintenue par les échanges d'ions présents dans la solution électrolytique, notamment les cations. Torresi *et al.* ^[126] ont utilisé la même technique pour étudier les processus d'échanges ioniques à l'interface film/électrolyte. Ils ont observé les mêmes propriétés d'échange que les autres auteurs. Ils ont démontré quantitativement que le film de PPy est dopé avec un anion amphiphile comme le DBS, le degré de dopage obtenu est de l'ordre de 20%. L'électroneutralité du film lors des processus électrochimique est maintenue grâce au transfert d'anions et de cations solvatés, le degré de solvation étant constant pour toutes les valeurs du potentiel imposé. Toutefois, même en couplant ces mesures avec des caractérisations optiques (Optical beam deflection) ^[86] il apparaît difficile de séparer les différentes contributions entre les espèces chargées et neutres. Vidanapathirana *et al.* ^[121, 125] ont étudié, par EQCM, le comportement du PPy - DBS en solution aqueuse (NaClO₄) et en solvant organique. Ils ont observé que, en solution aqueuse, les transferts d'anions et de cations ont lieu dans des zones de potentiel différentes. Le solvant aqueux joue un rôle pendant le processus d'échange : environ 10 à 20 molécules d'eau accompagnent le cation sodium et seulement 1 à 4 molécules d'eau sont expulsées quand les anions ClO₄⁻ s'insèrent dans le film. Pourtant, en milieu organique, seul le mouvement de l'anion accompagné par une grande quantité de solvant a été observé.

Le potentiel appliqué pendant l'électropolymérisation influence la morphologie du film PPy-DBS formé. Teh *et al.* ^[81] ont étudié l'influence de ce potentiel appliqué sur la morphologie et la mouillabilité de la surface du PPy dopé avec le DBS. Ils ont observé que plus le potentiel appliqué était important plus la surface du film formé était rugueuse. Les changements de la rugosité moyenne conduisent à une modification de la mouillabilité de la

surface du PPy : le film a un angle de contact de 70° à -0,8 V et est porté de manière irréversible à 115° pour un potentiel de 0,8 V. La mouillabilité de ces surfaces a été mesurée par les mesures d'angle de contact en mode statique. Le mécanisme proposé pour expliquer ces changements repose sur l'éjection des charges positives du film, les ions Na⁺ hydratés, lors de l'application des différents potentiels.

Tsai *et al.*^[80] se sont intéressés au mécanisme de mouillage des surfaces de PPy - DBS et au changement de la mouillabilité des gouttes de solution sur ces surfaces. Ils ont déposé le polymère sur un substrat d'or en milieu aqueux. Les mesures d'angle de contact d'une goutte de dichlorométhane (DCM) dans une solution aqueuse de NaNO₃ ont été réalisées. Selon le potentiel appliqué lors du processus redox, la forme de la goutte posée peut être contrôlée. Par exemple, la goutte de DCM est aplatie pour des potentiels cathodiques (-0,9 V/ECS).

2.1.1. Etude par électrogravimétrie cyclique

L'étude du film de PPy dopé avec le DBS par électrogravimétrie cyclique a été réalisée en bulk en milieu NaCl 0,25 mol L⁻¹, sous barbotage d'azote. Le comportement du film a été étudié dans tout le domaine d'électroactivité du film.

La Figure 71a représente les courbes d'électrogravimétrie cyclique relevées au 30^{ième} cycle. Les balayages en potentiel ont été effectués en commençant par le potentiel anodique vers les potentiels cathodiques. La variation du courant (courbe en point carré) et la variation de la masse (courbe en ligne continue) sont reportées sur la même Figure 71a. Lors de la réduction, la masse augmente et diminue réversiblement lors de l'oxydation du film. Pendant la réduction, le film de PPy chargé positivement devient neutre. Sachant que le DBS est un anion de taille importante, il reste, a priori, immobile dans le film, l'augmentation de la masse de celui-ci signifie que l'électroneutralité du film est essentiellement assurée par l'insertion de cations. Ce changement de masse est surtout visible entre -0,4 et -0,7 V/AgAgCl. La différence de masse entre l'état oxydé et l'état réduit est égale à 27 µg cm⁻².

La masse molaire des espèces impliquées dans le processus de compensation de charge peut être aussi estimée en fonction du potentiel à partir du courant et de la masse selon la valeur de la fonction $F \frac{dm}{dq}$. La Figure 71b montre la variation de la masse molaire moyenne en fonction du potentiel. La valeur de $F \frac{dm}{dq}$ diminue lors de la réduction.

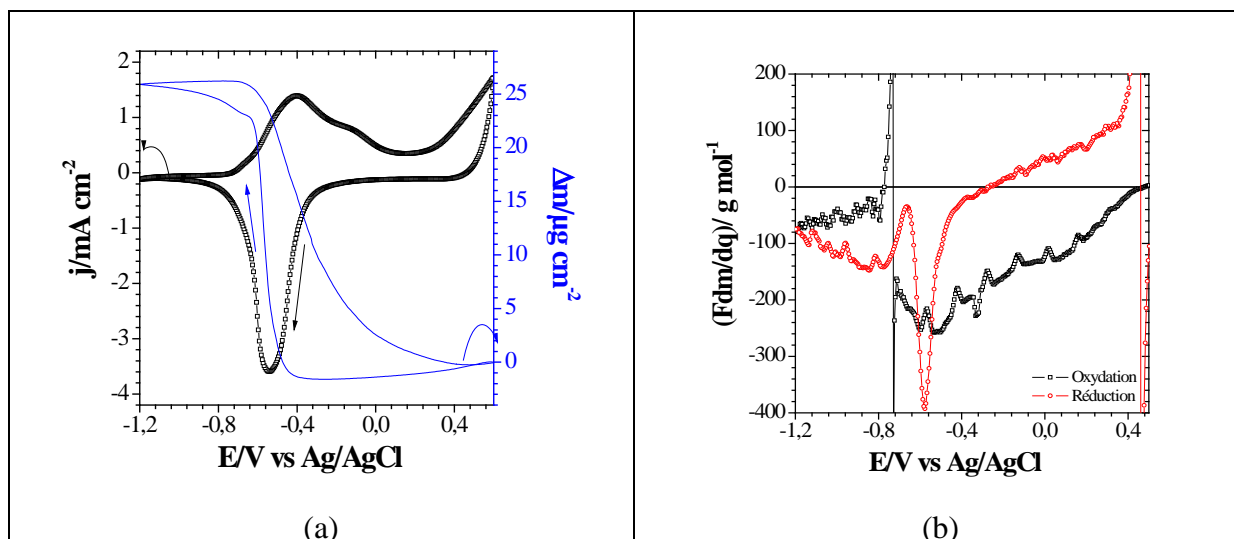


Figure 71: Courbe d'électrogravimétrie cyclique (a) et variation de la fonction Fdm/dq (b) du film de PPy-DBS dans NaCl 0,25 mol L⁻¹. Vitesse de balayage 50 mV/s.

Comme il a été observé précédemment, la variation de la masse du film est importante entre -0,4 et -0,7 V/AgAgCl. En effet, dans cette zone, la valeur de $F \frac{dm}{dq}$ varie entre -23 et -383 g mol⁻¹. Cela indique qu'il y a plusieurs espèces qui participent au processus redox. La valeur négative tend à dire qu'il s'agit d'espèces cationiques. En considérant que le sodium Na⁺ (masse molaire 23 g mol⁻¹) est la seule espèce cationique présente dans la solution électrolytique, nous pouvons affirmer que ce cation est accompagné par des molécules de solvant (eau) lors du transfert à l'interface film/électrolyte. La valeur $F \frac{dm}{dq}$ maximale, égale à -383 g mol⁻¹, peut être décomposée selon la masse molaire du cation et de l'eau (383 = 23 + 18*20). Le nombre maximal de molécules d'eau accompagnant le cation lors de l'insertion dans le film est donc d'environ 20. Ce résultat a également été observé par Sharrup^[121] et Vidanapathirana^[125].

2.1.2. Etude par ac-électrogravimétrie

Les mesures d'ac-électrogravimétrie sur ce film ont été réalisées dans la même solution que celle utilisée pour les études d'électrogravimétrie cyclique. Ces mesures s'effectuent à différents potentiels de la zone d'électroactivité du film. A chaque potentiel imposé, les réponses en masse $\Delta m(\omega)$ et en courant $\Delta I(\omega)$ du film à une perturbation sinusoïdale de potentiel de faible amplitude ($\Delta V(\omega) = 30$ mV) ont été mesurées à différentes fréquences de modulation situées entre 63 kHz et 0,01 Hz.

La Figure 72 montre les trois fonctions de transfert principales, deux fonctions expérimentales $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$ et $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$ et une fonction de transfert charge-potential calculée, $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$, du film PPy-DBS au potentiel de -0,45 V/AgAgCl. En se basant sur le modèle présenté dans le chapitre II, les trois fonctions sont simulées et présentées également sur la Figure 72.

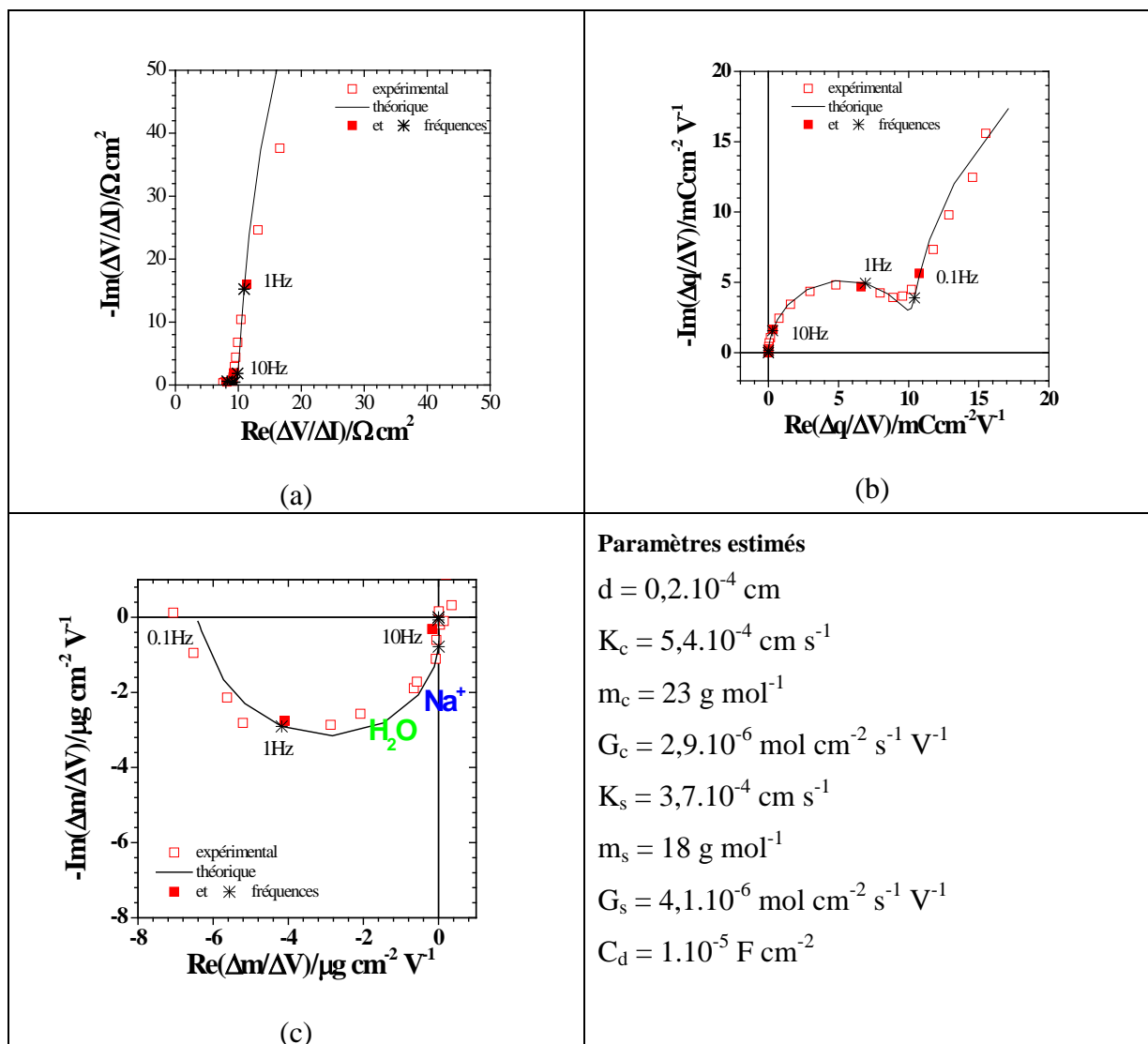


Figure 72: Fonctions de transfert expérimentales et théoriques avec des paramètres estimés à $E = -0,45 \text{ V/AgAgCl}$ dans $\text{NaCl } 0,25 \text{ mol L}^{-1}$.

L'impédance électrochimique $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$ (Figure 72a) a l'allure habituelle. La valeur obtenue à haute fréquence correspond à la résistance d'électrolyte suivie par une boucle capacitive, correspondant à la capacité interfaciale en parallèle avec la résistance de transfert ionique, suivie par une droite caractéristique du transfert ionique. A partir de l'impédance

électrochimique, la fonction de transfert charge-potential, $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$, est déterminée et reportée sur la Figure 72b. La réponse obtenue montre qu'une seule espèce chargée participe au processus électrochimique à ce potentiel. Cela permet de déterminer K_i et G_i pour cette espèce. La droite qui suit cette boucle à basse fréquence est simulée à partir de l'équation de la réaction parasite (cf. Chapitre II - équation 40). La fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$, (Figure 72c) présente une boucle dans le troisième quadrant ce qui correspond au transfert d'un cation.

Les constantes K_i , calculées à partir des différentes fonctions de transfert, sont tracées en fonction du potentiel (Figure 73a). Les valeurs de la constante K_i sont plus grandes pour le cation que pour le solvant libre dans la zone électroactive du film. Ce résultat est cohérent avec le positionnement des boucles dans le plan complexe pour les fonctions de transfert électrogravimétriques.

A partir des valeurs obtenues après simulations, les paramètres caractéristiques K_i , $\frac{\Delta C_i}{\Delta V_i}$ et ΔC_i sont illustrés sur la Figure 73b et Figure 73c suivants.

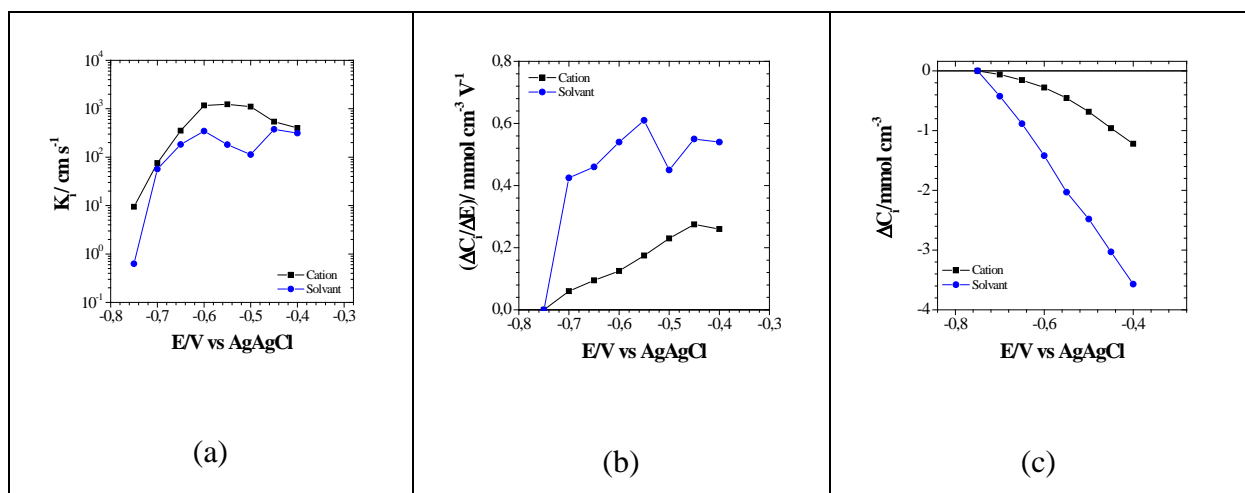


Figure 73 : Paramètres caractéristiques K_i , ΔC_i , $\Delta C_i / \Delta V$ pour un film de PPy-DBS dans une solution aqueuse de NaCl 0,25 mol L⁻¹

L'évolution de la grandeur $\frac{\Delta C_i}{\Delta V_i}$ pour le cation Na⁺ et le solvant H₂O, en fonction du potentiel, est présentée Figure 73b. La valeur $\frac{\Delta C_i}{\Delta V_i}$ atteint un maximum pour le cation aux potentiels des pics redox du film. Cela correspond à l'évolution du courant de la courbe

d'électrogravimétrie cyclique (Figure 71a). Toutefois, pour le solvant le maximum est observé à un potentiel plus bas. Cela peut correspondre à la variation de masse brusque enregistrée en électrogravimétrie cyclique.

Enfin, la variation de la concentration relative du cation et du solvant peut également être calculée en fonction du potentiel en intégrant la grandeur $\frac{\Delta C_i}{\Delta V}$. La Figure 73c montre que la concentration relative (ΔC_i) des espèces augmente quand le potentiel devient plus cathodique. Cela signifie que le cation est inséré dans le film lors de la réduction. Il en va de même pour le solvant. Nous pouvons constater ici que la valeur associée au solvant est beaucoup plus importante que celle du cation. Ceci confirme le résultat obtenu avec l'électrogravimétrie cyclique, un cation inséré dans le film est accompagné de plusieurs molécules d'eau.

2.1.3. Etude par le couplage des mesures dans la goutte

La Figure 74 montre l'image d'une goutte de NaCl 0,25 mol L⁻¹ déposée sur la surface du film PPy-DBS avec l'électrode de référence et la contre électrode insérée. La valeur de l'angle de contact mesurée sans polarisation est égale à 78°. Elle a été enregistrée après l'électropolymérisation.

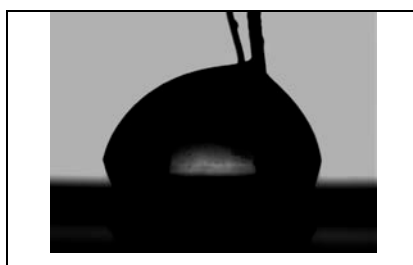


Figure 74: Image d'une goutte de NaCl 0,25 mol L⁻¹ déposée sur un film de PPy-DBS.

- Couplage électrogravimétrie cyclique et angle de contact

Ces expériences ont été effectuées en enregistrant la variation du courant, de la masse du film et de l'angle de contact en simultanée. La Figure 75a montre la variation du courant et de la masse en fonction du potentiel. Lorsque le film commence à se réduire, la variation en masse au sein du film augmente brusquement. La Figure 75b représente la variation de l'angle de contact et du potentiel en fonction du temps.

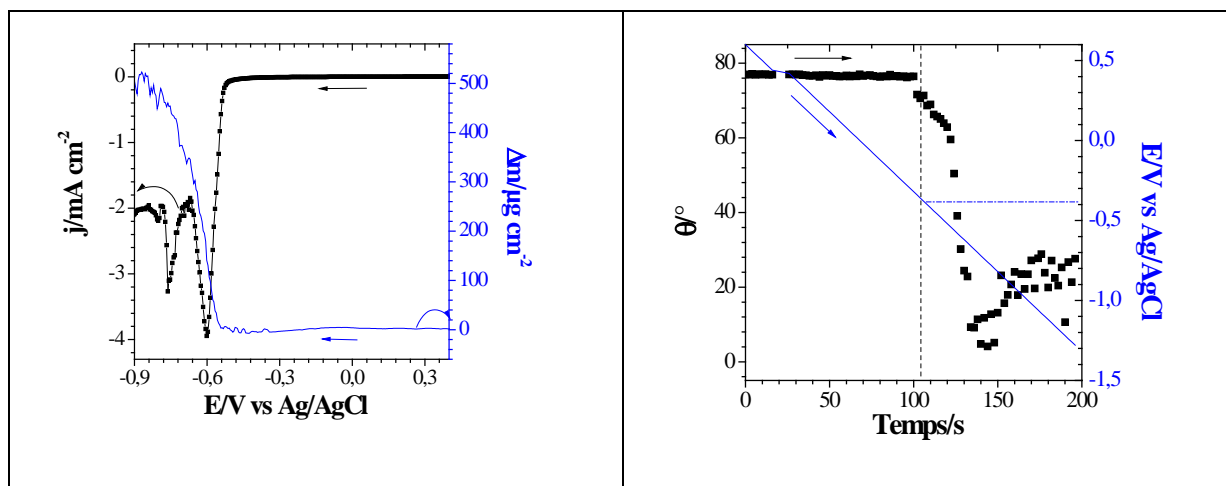


Figure 75: (a) Courbe d'électrogravimétrie cyclique et (b) variation de l'angle de contact et du potentiel en fonction du temps.

Lorsque le potentiel atteint la valeur de $-0,4 \text{ V/AgAgCl}$, l'angle de contact commence à diminuer puis, la goutte s'étale complètement quand le potentiel atteint $-0,8 \text{ V/AgAgCl}$. Le comportement du film étudié en « bulk » montre que les phénomènes d'échange dans la zone de potentiel $-0,4$ et $-0,8 \text{ V/AgAgCl}$ sont majoritairement de nature cationique. Les résultats en électrogravimétrie cyclique montrent que l'insertion du cation est accompagnée par des molécules d'eau. Ce phénomène favorise a priori le caractère hydrophile de la surface du film. Ceci va être confirmé par les mesures d'*ac*-électrogravimétrie qui suivent.

- Couplage de l'*ac*-électrogravimétrie avec les mesures d'angle de contact

Comme il a été observé en « bulk », les réponses du film PPy-DBS en *ac*-électrogravimétrie sont principalement situées dans la zone de $-0,4$ à $-0,7 \text{ V/AgAgCl}$. Le potentiel de $-0,4 \text{ V/AgAgCl}$ a été tout d'abord choisi. Cependant, en appliquant ce potentiel, la goutte s'étale sur la surface avec le temps relativement rapidement comme l'illustre la Figure 76. L'image (a) correspond à l'instant initial, puis, au cours du temps la goutte s'étale sur la surface (Figure 76-image (b)) et au bout de 150 s, elle mouille totalement la surface (Figure 76-image (c)). Ceci limite la mesure d'*ac*-électrogravimétrie en termes de temps de mesure pour ces films.

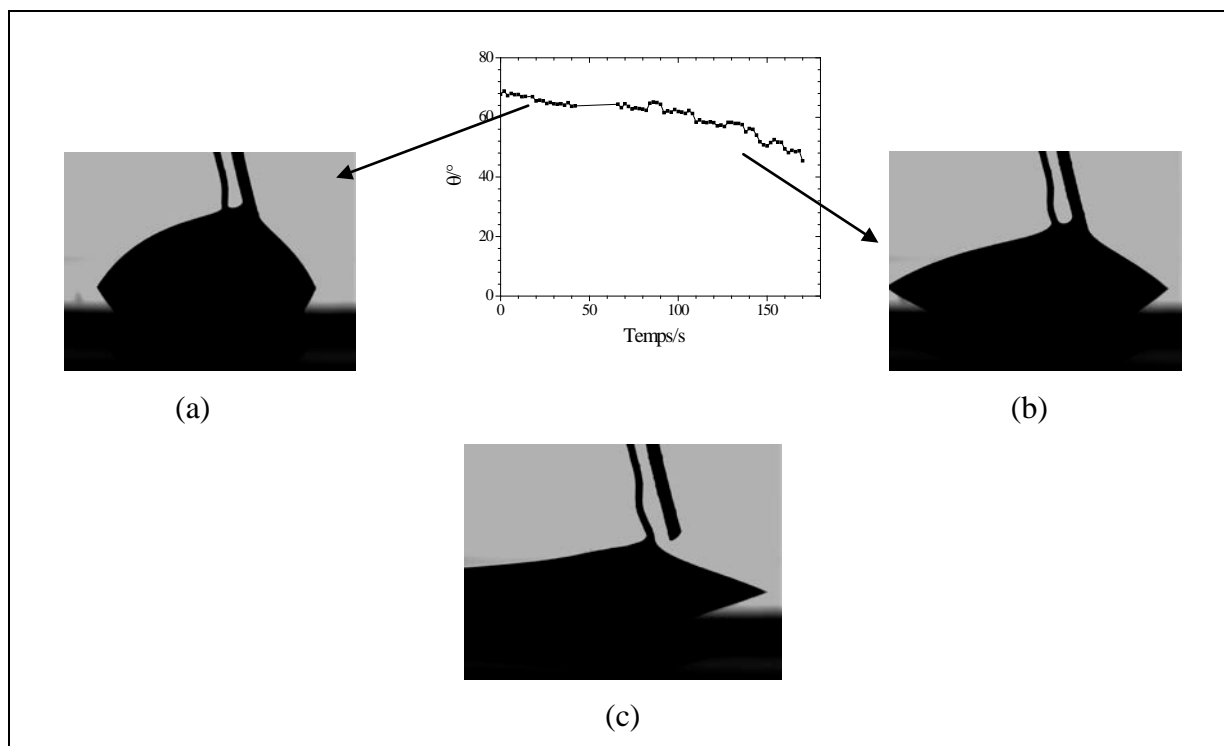


Figure 76: Variation de l'angle de contact d'une goutte de NaCl 0,25 mol L⁻¹ sur la surface du film de PPy-DBS à un potentiel imposé de -0,4V/AgAgCl.

Conclusion partielle

Le film de PPy dopé avec les anions DBS a été étudié en solution. Il s'agit d'un film échangeur de cations. L'*ac*-électrogravimétrie nous a renseignés sur le mécanisme de transfert ionique. La contribution du solvant a ainsi pu être mise en évidence de manière quantitative. Le couplage de l'angle de contact avec les méthodes électrochimiques montre, dans la zone électroactive du film, le caractère hydrophile de la surface lorsque le potentiel est appliqué. L'étalement de la goutte de solution électrolytique est corrélé au transfert du cation et du solvant à l'interface film/électrolyte pour ces potentiels.

2.2. Films de PPy dopé avec l'anion paratoluènesulfonate (pTs⁻)

Le paratoluènesulfonate est un anion de taille moyenne ^[128] qui a été beaucoup étudié [76, 79, 83, 86, 129-131]. Parmi les techniques électrochimiques les plus souvent employées nous pouvons citer la voltamétrie cyclique. Iseki et al. ^[129, 132, 133] ont analysé le comportement électrochimique du PPy dopé avec le pTs⁻ en solution aqueuse par voltamétrie cyclique. Il a été constaté que les anions dopants (pTs⁻) dans le film de PPy pouvaient être échangés relativement facilement avec des anions de l'électrolyte en solution lors du processus électrochimique. Cependant, ils sont difficilement échangés dans des solutions acides. Li et

al.^[85] ont montré des facultés pour échanger des cations, des anions dans une solution contenant du sodium paratoluènesulfonate (NapTS) et du chlorure de tétraéthylammonium ((C₂H₅)₄NCl). De plus, ces mêmes auteurs ont remarqué que les gros ions diminuent le transfert des plus petits, coexistant dans la même solution, en terme cinétique.

2.2.1. Etude par électrogravimétrie cyclique

Le film de PPy formé en présence du paratoluènesulfonate a été tout d'abord étudié par électrogravimétrie cyclique en bulk. La Figure 77a illustre la variation du courant et de la masse en fonction du potentiel. Les balayages ont été effectués des potentiels anodiques vers des potentiels cathodiques dans NaCl 0,25 mol L⁻¹. Les pics redox du film se situent entre -0,8 et 0 V/AgAgCl. Lors de l'oxydation du film, la masse augmente puis diminue lors de la réduction. A partir de cette variation en masse, la masse molaire moyenne a été calculée selon la méthode décrite dans le chapitre II. La Figure 77b montre que pendant l'oxydation, la masse molaire moyenne est positive, ceci peut nous permettre d'affirmer que la participation anionique est majoritaire. Ce comportement a aussi été observé par Li *et al.*^[85]. Lors de la réduction, la masse molaire moyenne varie dans le domaine positif jusqu'à un potentiel de -0,3 V/AgAgCl puis, cette masse molaire devient négative. Ceci peut se traduire par une expulsion majoritaire d'anions suivie par une insertion de cations afin de maintenir l'électroneutralité au sein de ce film.

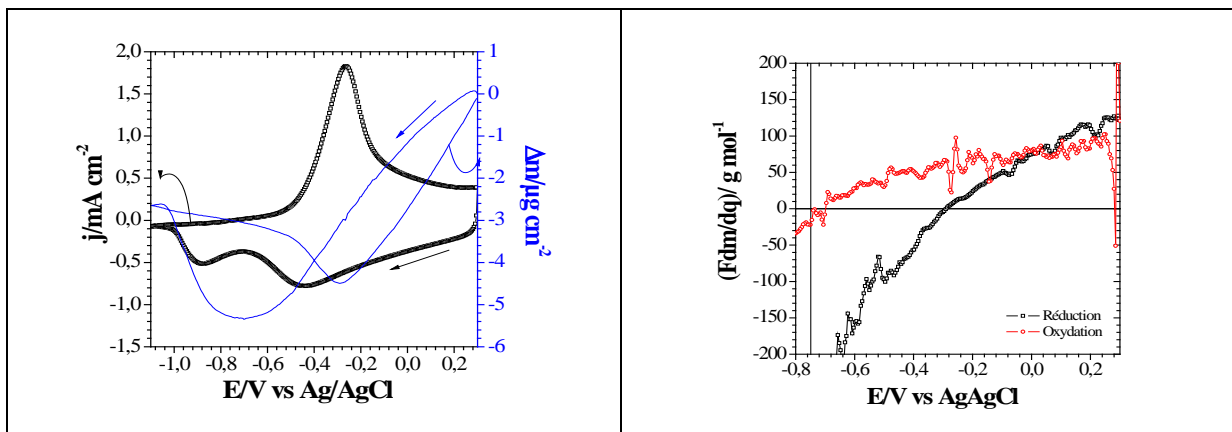


Figure 77: Courbe d'électrogravimétrie cyclique (a) et variation de la fonction Fdm/dq (b) d'un film de PPy-pTS dans NaCl 0,25 mol L⁻¹. Vitesse de balayage 50 mV s⁻¹.

2.2.2. Etude par ac-électrogravimétrie

Les mesures d'*ac*-électrogravimétrie ont été effectuées dans une solution de NaCl 0,25 mol L⁻¹. A chaque potentiel imposé, les variations de masse Δm et de courant ΔI du film,

suite à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude ($\Delta V = 30\text{mV}$), ont été mesurées à différentes fréquences de modulation entre 63 kHz et 0,01Hz.

Basées sur le modèle présenté dans le chapitre II, les trois fonctions de transfert sont simulées individuellement. L'impédance électrochimique, $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$, (Figure 78a) montre une allure classique qui ressemble à ce qui a été trouvé précédemment avec les autres films. A partir de cette fonction, la fonction de transfert charge-potential, $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$, a aussi été calculée. Une seule boucle obtenue indique qu'il y a une seule espèce ionique qui participe au processus d'échange à ce potentiel. La réponse à basse fréquence est probablement due à une réaction parasite.

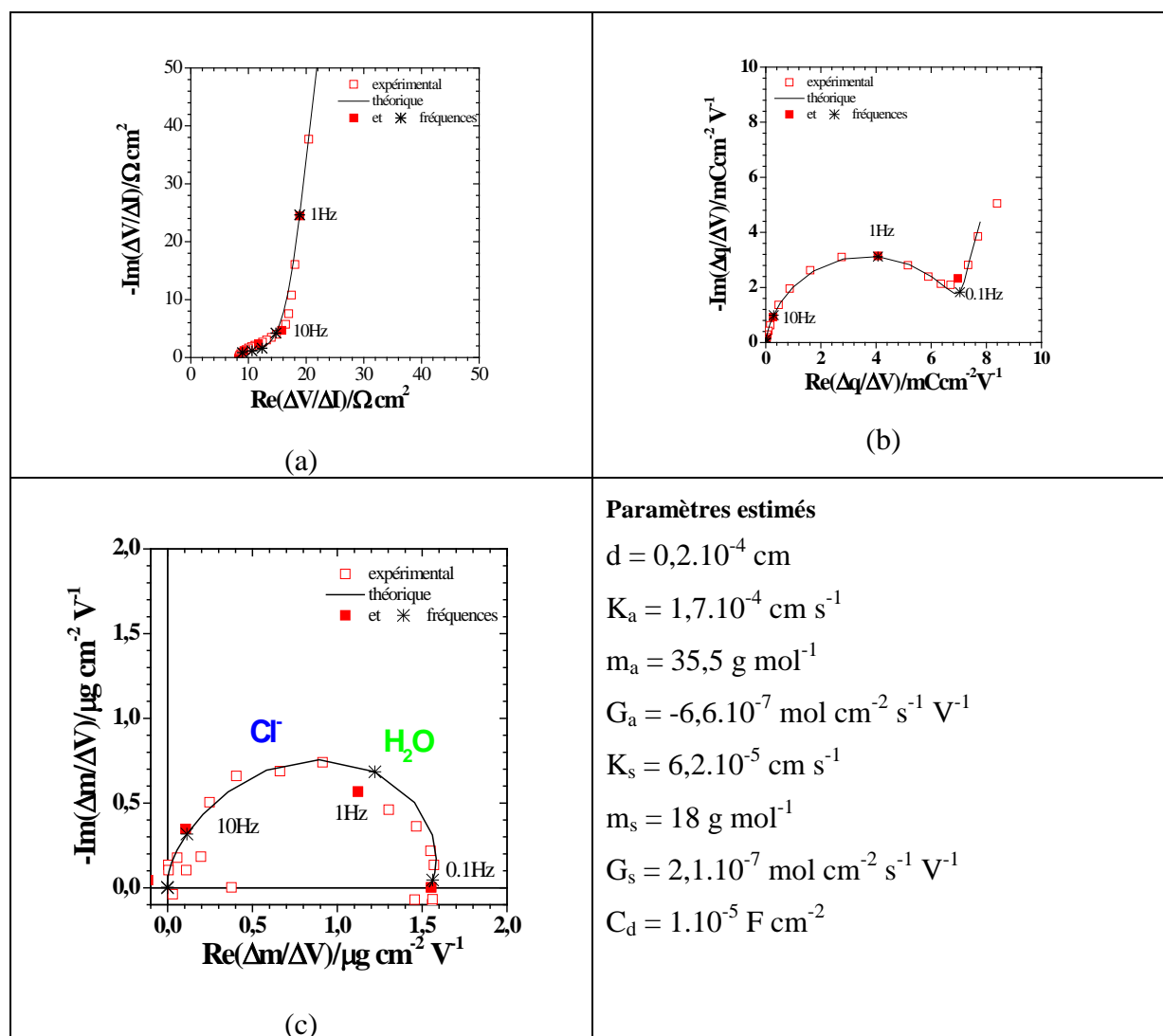


Figure 78: Différentes fonctions de transfert pour un film de PPy-pTs dans NaCl 0,25 mol L⁻¹ à E = - 0,2 V/AgAgCl.

La fonction de transfert de masse potentiel, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$, a été tracée Figure 78c. Le résultat montre une seule boucle qui se trouve dans le premier quadrant et qui correspond au transfert d'un anion. Les masses molaires des ions ont été déterminées en prenant une masse molaire de $35,5 \text{ g mol}^{-1}$ pour l'anion, ce qui correspond au chlorure et une masse de 18 g mol^{-1} pour l'eau. La contribution de l'anion et du solvant apparaît à des fréquences proches dans le sens opposé.

Les différents paramètres, estimés à partir de ces simulations, ont été tracés en fonction du potentiel imposé au film. Les valeurs de la constante K_i pour l'anion et le solvant varient de la même manière (Figure 79a). Elles ont des valeurs plus importantes aux potentiels anodiques qu'aux potentiels cathodiques. Elles restent constantes entre $+0,3$ et $-0,1 \text{ V/AgAgCl}$ puis, diminuent pour les potentiels plus cathodiques. Quant au cation, sa valeur augmente lorsque le potentiel devient plus cathodique.

La Figure 79b montre la variation de la grandeur $\frac{\Delta C}{\Delta E}(\omega)$ en fonction du potentiel. Nous observons deux variations importantes : celle de l'anion et du solvant. Cette variation atteinte des valeurs maximales pour l'anion et le solvant pour les potentiels d'oxydation et de réduction du film (Figure 77a).

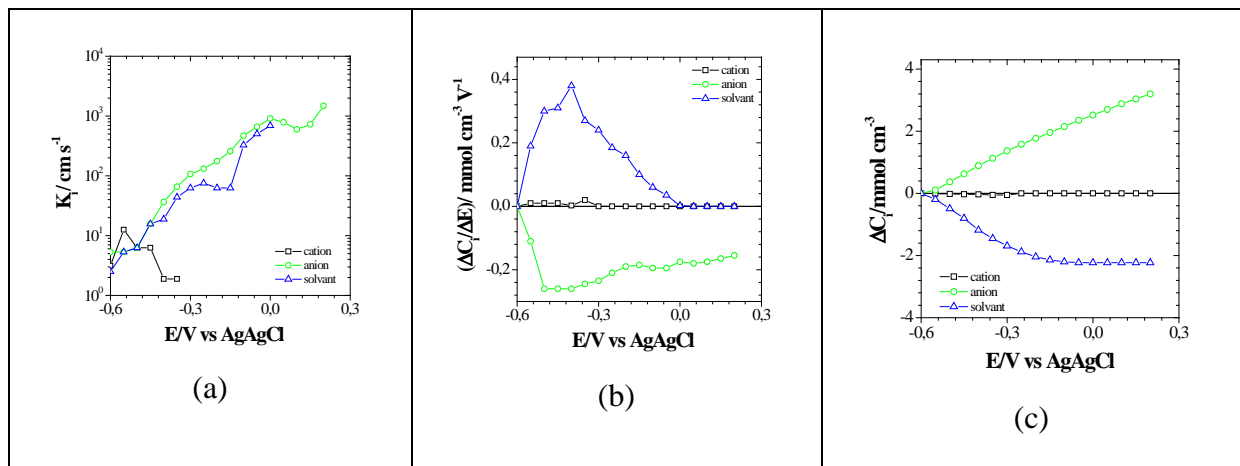


Figure 79: Paramètres caractéristiques K_i , ΔC_i , $\Delta C_i/\Delta E$ associés au film de PPy-pTs dans NaCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$

La Figure 79c montre la variation de la concentration relative des ions dans le film selon le potentiel. Lors de l'oxydation du film, l'anion est inséré pour compenser la charge ce qui entraîne une augmentation de sa concentration dans le film. A l'opposé, le solvant est expulsé ce qui entraîne une diminution de sa concentration dans le film. Pour les potentiels

supérieurs à $-0,3 \text{ V/AgAgCl}$, le processus de compensation de charge du film est dû uniquement à l'insertion de l'anion. Pour les potentiels compris entre $-0,9$ et $-0,3 \text{ V/AgAgCl}$, le processus de compensation de charge du film est assuré par la participation des anions et des cations. Il est à noter qu'il est dû majoritairement à l'insertion de l'anion car la quantité échangée est plus importante que celle du cation. Nous pouvons aussi constater que l'insertion de l'anion est accompagnée de l'expulsion du solvant au sein du film. La variation de la concentration du solvant au sein du film a été calculée et présentée sur la Figure 79b.

2.2.3. Etude par le couplage des mesures dans la goutte

L'image d'une goutte de $\text{NaCl } 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ dont le volume de $2,5 \mu\text{L}$ déposée sur la surface du film de PPy-pTs est présentée sur la Figure 80 ci-dessous. La valeur de l'angle de contact en mode statique (sans polarisation) est égale à 72° .

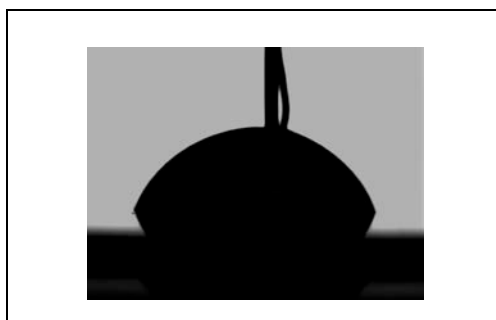


Figure 80: Image d'une goutte de $\text{NaCl } 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ déposée sur la surface d'un film de PPy-pTs.

- Couplage de l'angle de contact avec l'électrogravimétrie cyclique :

Les variations du courant, de la masse et de l'angle de contact ont été suivies lors de la polarisation. La Figure 81a présente la variation de l'angle de contact et du potentiel imposé en fonction du temps.

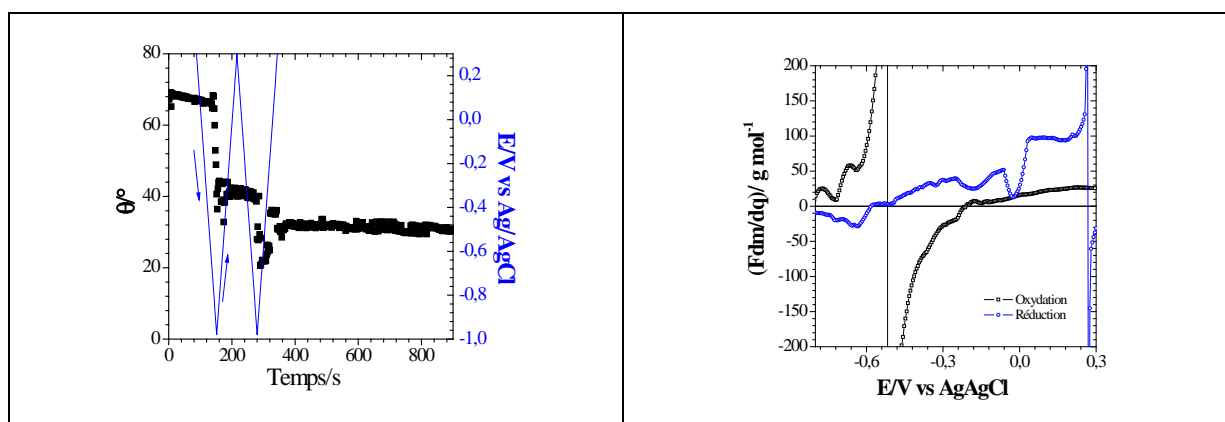


Figure 81: (a) Variations de l'angle de contact et du potentiel en fonction du temps, (b) variations de Fdm/dq en fonction du potentiel.

En allant vers les potentiels cathodiques et en arrivant à $-0,4 \text{ V/AgAgCl}$, la valeur de l'angle de contact diminue de 70° à 40° , puis, elle reste ensuite stable pendant l'oxydation. Lors du deuxième balayage, le comportement précédent n'est pas réversible et la valeur de l'angle de contact diminue de nouveau de 40° à 35° . La valeur de la fonction $F \frac{dm}{dq}$ a été calculée à partir de la variation du courant et de la masse du film. Nous retrouvons, dans la zone électroactivité du film (de $0,3$ à $-0,7 \text{ V/AgAgCl}$), cette valeur varie entre 100 g mol^{-1} et 50 g mol^{-1} . Cette variation est similaire avec celle obtenue en bulk.

- Le film a été ensuite étudié par couplage des mesures d'angle de contact et d'*ac*-électrogravimétrie

Un potentiel de $-0,2 \text{ V/AgAgCl}$ a été appliqué, les fonctions de transfert ont été tracées et présentées sur la figure suivante. Nous retrouvons, à ce potentiel, que seul l'anion participe au processus d'échange pour la compensation de charge. Les paramètres qui ont été utilisés pour la simulation sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés en bulk.

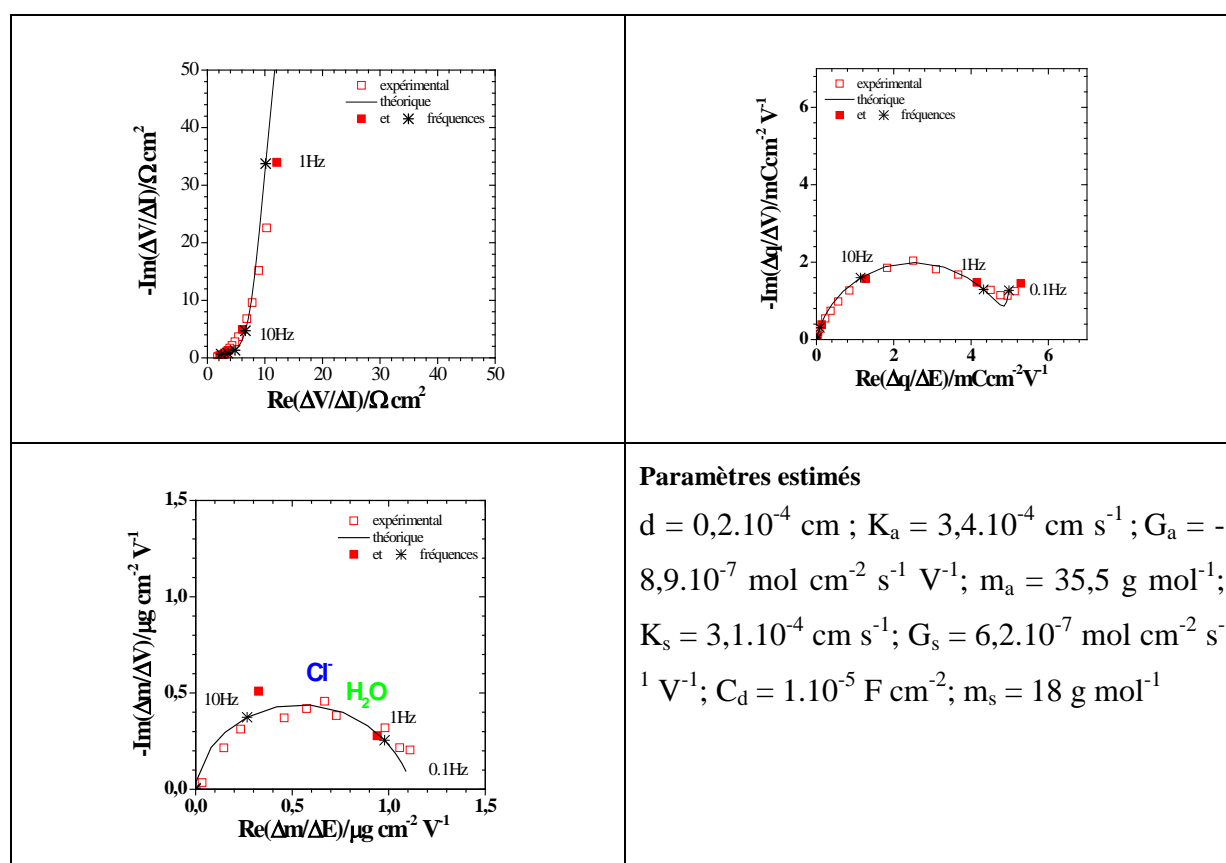


Figure 82: Représentation des différentes fonctions de transfert pour un film de PPy-pTs à $E = -0,2 \text{ V/AgAgCl}$, mesurées dans une goutte de solution électrolytique $\text{NaCl } 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ – volume $2,5 \mu\text{L}$

Conclusion partielle

Le comportement électrochimique du film de PPy dopé avec le pTs a été étudié en bulk puis dans une goutte. Les études en électrogravimétrie cyclique montrent un comportement complexe avec le transfert de différentes espèces, les valeurs des masses molaires estimées étant peu explicites. Les réponses en *ac*-électrogravimétrie permettent de séparer la contribution des différentes espèces, elles nous renseignent sur la cinétique des transferts et permettent de mettre en évidence la quantité des espèces échangées au sein du film. L'angle de contact des films de PPy dopés avec le pTs possède un angle de contact égal à 72°. Lors de la réduction du film et lorsque le potentiel atteint -0,4 V/AgAgCl, la goutte s'étale complètement sur la surface. Ceci est dû à l'insertion de cation au sein du film.

2.3. Film de PPy dopé avec le 4,5-dihydroxy-1,3-benzènedisulfonate (Tiron)

Le tiron a été étudié pour la fabrication d'électrodes sélectives à base des films de polymère conducteur ^[134-136]. En utilisant le tiron comme ion dopant, Shi *et al.* ^[137] ont montré que le film de PPy formé peut être utilisé comme matériau d'électrodes pour les supercondensateurs électrochimiques.

2.3.1. Etude par électrogravimétrie cyclique

Le film a tout d'abord été étudié par l'électrogravimétrie cyclique. La Figure 83a montre la variation du courant et de la masse en fonction du potentiel lorsque le film est réduit et réoxydé entre 0,4 et -0,8 V/AgAgCl. L'augmentation de la masse du film lors de la réduction du film PPy-Tiron montre que la compensation de charge est due majoritairement à une insertion de cations. De plus, la variation de masse du film est réversible entre l'état réduit et l'état ré-oxydé.

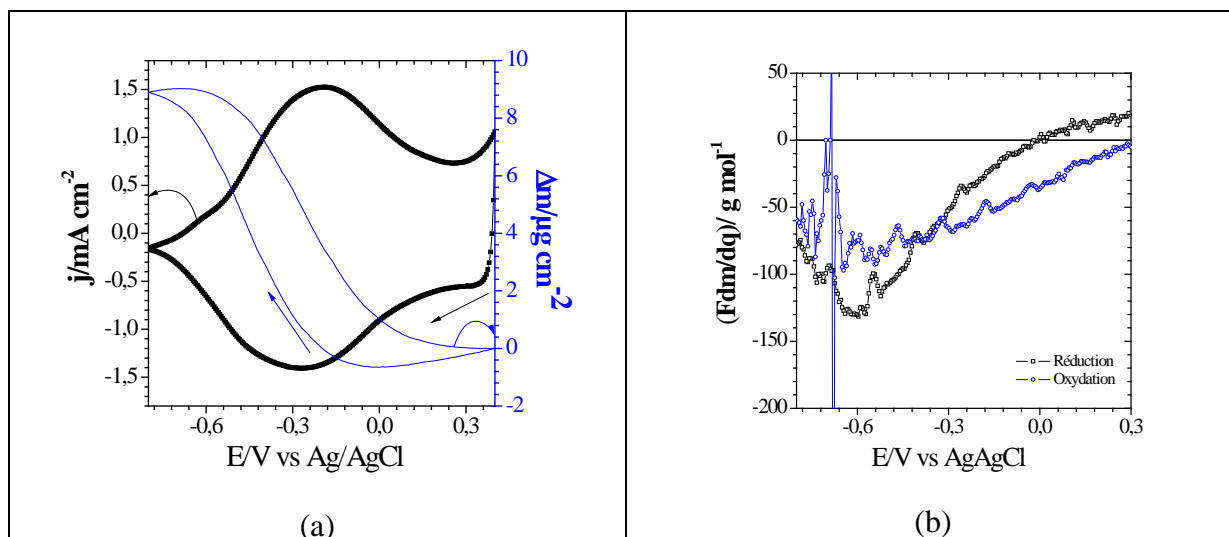


Figure 83 : Courbe d'électrogravimétrie cyclique (a) et variations de Fdm/dq (b) du film de PPy-Tiron dans NaCl 0,25 mol L⁻¹. Vitesse de balayage 50 mV/s.

La valeur de la fonction $F \frac{dm}{dq}$ a aussi été calculée à partir du courant et de la masse.

Celle-ci permet de déduire la nature des espèces qui participent à la compensation de charge à chaque valeur de potentiel. La Figure 83b montre l'estimation de la masse molaire des espèces impliquées dans la compensation de charge en fonction du potentiel. Cette variation augmente quand le potentiel varie de manière cathodique. Ceci indique que des cations sont transférés mais les fortes valeurs des masses molaires, montrent la participation du solvant. Enfin, pour les potentiels les plus anodiques, l'anion semble intervenir car des valeurs positives de la fonction $F \frac{dm}{dq}$ apparaissent.

2.3.2. Etude par ac-électrogravimétrie

En utilisant la technique d'ac-électrogravimétrie, la nature chimique des espèces ainsi que la cinétique de transfert des différentes espèces peuvent être mis en évidence. A partir des résultats expérimentaux, les différentes fonctions de transfert du film PPy-Tiron ont été déterminées pour des potentiels entre 0,2 et -0,6 V vs Ag/AgCl. Le même modèle a été utilisé pour simuler ces résultats expérimentaux. L'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, la fonction de transfert charge potentiel, $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$, et la fonction de transfert électrogravimétrique,

$\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$, sont présentées sur la Figure 84 au potentiel de -0,3V vs Ag/AgCl.

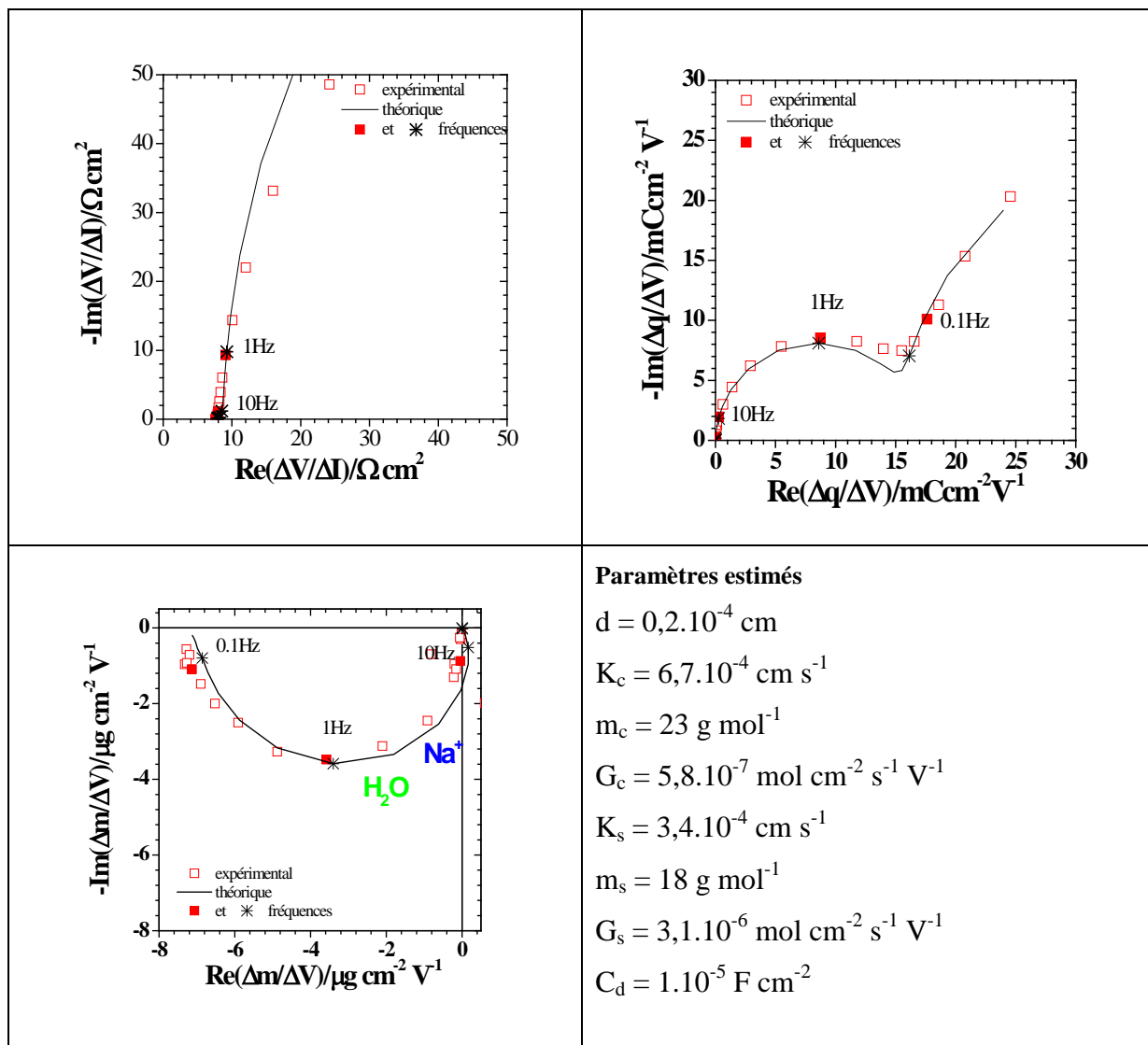


Figure 84: Représentation des différentes fonctions de transfert pour le PPy-tiron dans NaCl 0,25 mol L⁻¹ à E = -0,3 V/AgAgCl

En impédance électrochimique, une réponse classique a été obtenue. La résistance de transfert ionique est très proche de la valeur de la résistance d'électrolyte. En électrogravimétrie, la boucle obtenue dans le troisième quadrant représente la contribution du cation sodium. Il s'agit de la seule espèce participant au processus de compensation de charge à ce potentiel.

En prenant les valeurs des différents paramètres obtenues d'après les simulations des courbes d'impédance électrochimique et de fonction de transfert électrogravimétrie, la grandeur $\frac{\Delta C_i}{\Delta V}$ et la variation de la concentration, ΔC_i , ont été calculées en fonction du potentiel et sont présentées Figure 85.

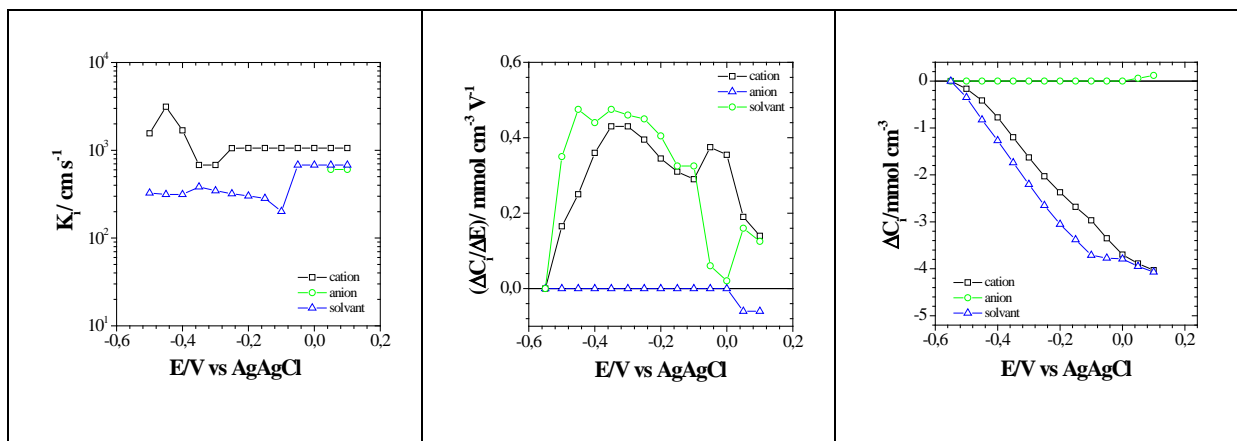


Figure 85: Paramètres caractéristiques K_i , $\Delta C_i/\Delta V$, ΔC_i du film PPy-Tiron étudié dans NaCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$.

Les valeurs des constantes cinétiques K_i associées au cation sont plus grandes que celles du solvant. Ceci indique que l'échange de cation au sein du film se fait à une fréquence plus élevée que le solvant. L'évolution de la valeur $\frac{\Delta C_i}{\Delta V}$ est obtenue pour le cation et du solvant libre. Il est à noter ici que le signe positif indique l'insertion de l'espèce dans le film quand il est oxydé. La variation relative des concentrations de chacune des espèces dans le sens des potentiels cathodique est présentée également. Quand le film est oxydé totalement à $0,1\text{V}/\text{AgAgCl}$, une même quantité de solvant et de cation a été mesurée. Cependant, la quantité de l'anion n'est pas présente dans la zone électroactive du film. Il s'agit d'un film échangeur de cation. Comme le Tiron possède dans sa formule chimique deux groupements chargés négativement, la compensation de charge au sein du film est donc assurée par la présence du Tiron lors de l'oxydation du film PPy. Alors que pendant la réduction, l'insertion du cation est essentielle pour maintenir l'électroneutralité du film.

2.3.3. Etude par le couplage des mesures dans la goutte

La surface formée par le PPy dopé avec le tiron possède une mouillabilité totale avec de l'eau. Lorsqu'une goutte d'eau est posée sur cette surface, elle s'étale totalement. L'application du couplage sur une telle surface est donc impossible.

2.4. Film de PPy dopé avec l'acide perfluorooctanoïque (PFO)

La formation de polymère conducteur avec des groupements dopants possédant une faible énergie de surface comme les perfluoroalkyles attire beaucoup l'attention des chercheurs grâce à leur propriété anti-mouillante. Mecerreyes *et al.*^[138] ont reporté une méthode simple et originale pour synthétiser, par voie chimique et par voie électrochimique, le polypyrrole dopé avec un anion hydrophobe possédant une faible énergie de surface (ammonium perfluoroalkyléthylsulfite) comme co-dopant. Ils ont montré que la valeur de l'angle de contact augmente de 41° à 96° quand la quantité du co-dopant augmente de 0,001 à 0,01 mol L⁻¹. Chang *et al.*^[73] ont synthétisé un PPy superhydrophobe en utilisant l'oxydant FeCl₃ et le perfluorooctanesulfonate comme co-anion dopant. En imposant une densité de courant de 1,5 A.m⁻² pendant 2h, ils ont obtenu une valeur d'angle de contact d'une goutte d'eau de 159°. Ils ont également souligné que l'épaisseur du film formé présente un impact sur la hydrophobicité.

Puisque notre objectif est de former des films à caractère hydrophobe pour éviter le mouillage total et pouvoir appliquer le couplage de l'angle de contact et de l'électrochimie, nous avons choisi l'acide perfluorooctanoïque comme anion dopant.

2.4.1. Etude par électrogravimétrie cyclique

Le film formé a tout d'abord été étudié en électrogravimétrie cyclique dans NaCl 0,25 mol L⁻¹, sous barbotage d'azote. La Figure 86a illustre la variation du courant et de la masse en fonction du potentiel. Les balayages sont effectués en partant des potentiels anodiques vers les potentiels cathodiques. Lors de la réduction du film, la masse diminue en fonction du potentiel entre +0,3 et -0,2 V/AgAgCl puis augmente entre -0,2 et -0,8 V/AgAgCl. Ce phénomène est observé réversiblement pendant l'oxydation du film. La diminution en masse dans la zone de potentiel entre +0,3 et -0,2 V/AgAgCl signifie que la compensation de charge est due essentiellement à l'expulsion de l'anion. L'augmentation en masse entre -0,2 et -0,8 V/AgAgCl indique que l'insertion du cation joue un rôle important dans la compensation de charge dans cette zone de potentiels.

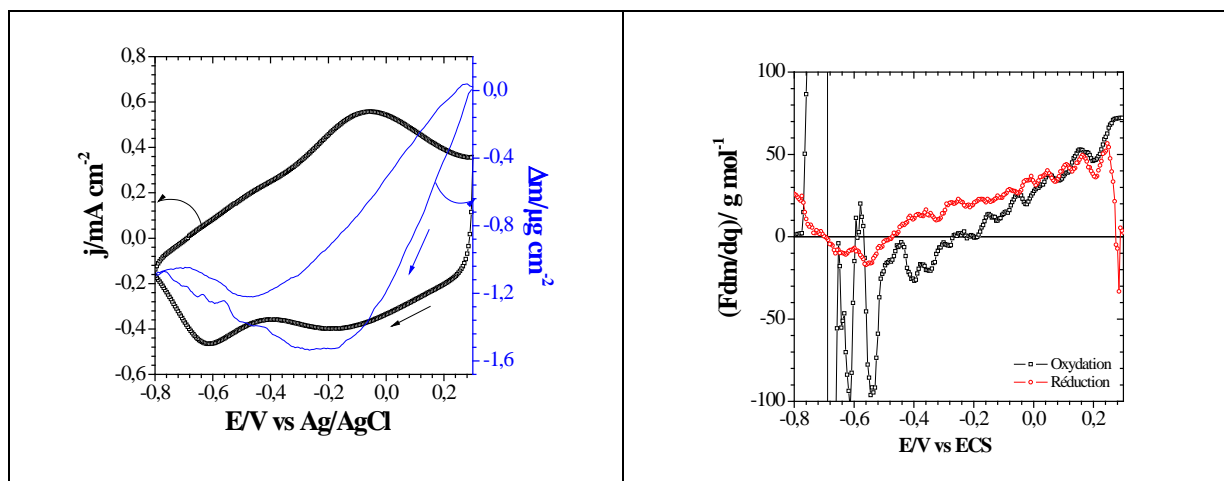


Figure 86: Courbe d'électrogravimétrie cyclique (a) et variations de la masse molaire Fdm/dq (b) du film de PPy-PFO dans NaCl 0,25 mol L⁻¹. Vitesse de balayage 50 mV/s.

Comme présenté dans les cas précédents, la variation de la masse molaire moyenne $F \frac{dm}{dq}$ a aussi été calculée. Cette valeur varie entre -23 et 35,5 g mol⁻¹. Entre +0,3 et -0,2 V/AgAgCl, la variation en masse molaire moyenne est positive. Ceci se traduit par la participation majoritaire de l'anion (anion et eau dans le sens opposé).

2.4.2. Etude par *ac*-électrogravimétrie

Les propriétés d'échanges ioniques du PPy dopé avec l'anion PFO⁻ ont été mises en évidence par *ac*-électrogravimétrie. Les études en *ac*-électrogravimétrie sont effectuées dans une solution aqueuse de NaCl 0,25 mol L⁻¹ aux différents potentiels se situant sur la courbe d'électrogravimétrie (Figure 86). Les fonctions de transfert sont ajustées sous Mathcad et présentées sur la Figure 87 ci-dessous. Nous présentons ici les résultats obtenus pour deux potentiels qui possèdent des comportements en masse différents. Le premier se situe dans la zone de potentiels d'oxydation ($E = -0,1$ V/AgAgCl), tandis que le deuxième se situe au potentiel plus cathodique ($E = -0,5$ V/AgAgCl).

Pour la fonction de transfert d'impédance électrochimique, nous observons ici une allure classique qui est composée d'une résistance d'électrolyte à haute fréquence suivie par une boucle de transfert en parallèle avec une capacité double couche puis une droite aux basses fréquences correspondant au transfert ionique. Nous remarquons que la taille de la boucle capacitive augmente quand le potentiel est plus cathodique. Ceci implique que le transfert ionique est plus difficile aux potentiels cathodiques et que le film est moins actif électrochimiquement. La fonction de transfert $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$ a été ensuite calculée. Une seule

boucle qui se situe au premier quadrant indique que plusieurs espèces participent aux phénomènes d'échange à la même fréquence à ce potentiel.

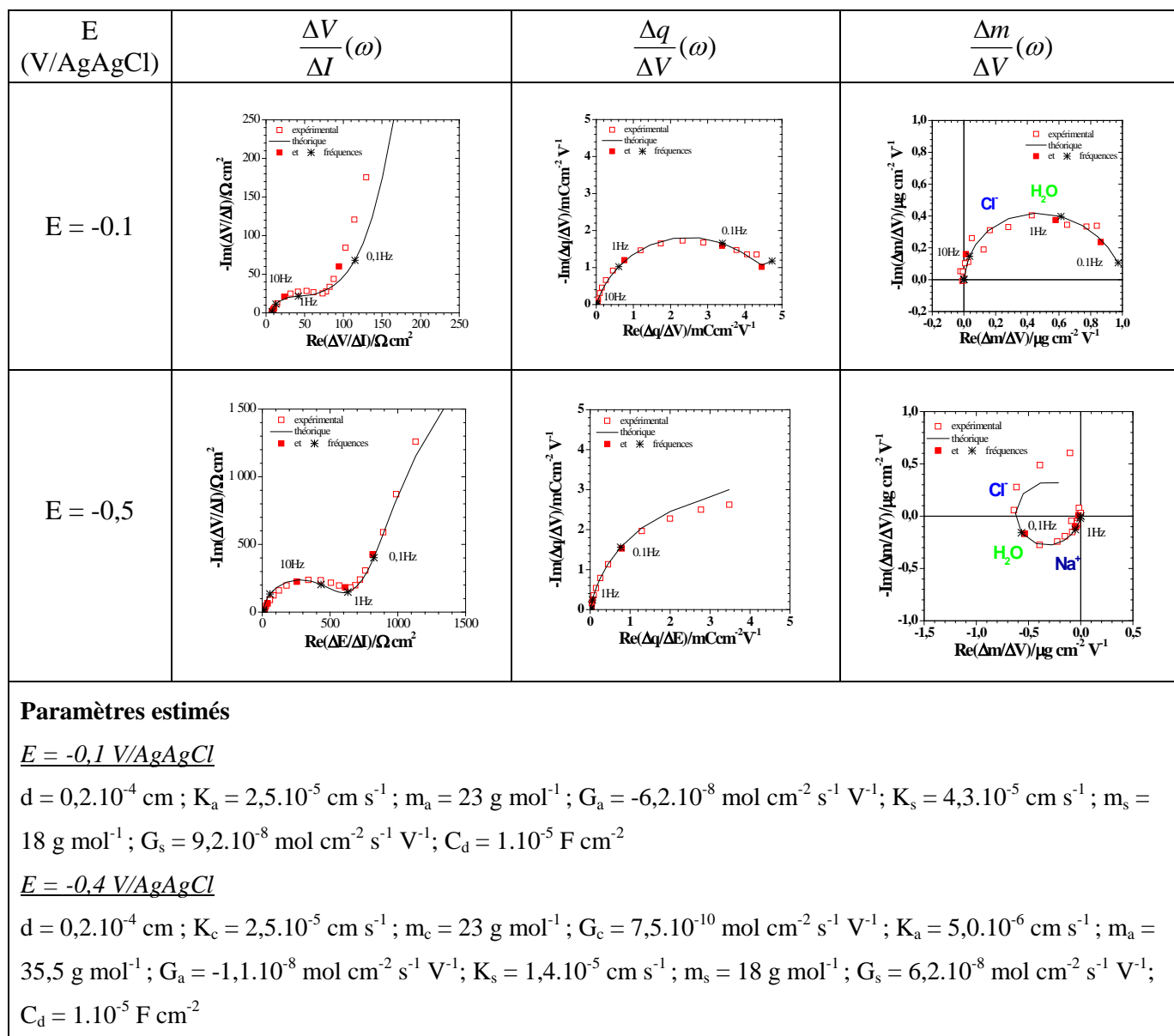


Figure 87: Représentation des différentes fonctions de transfert du film PPy-PFO dans NaCl 0,25 mol L⁻¹ à différents potentiels

Quant à la fonction de transfert gravimétrique globale, dans le cas où E = -0,1V/AgAgCl la boucle se situe au premier quadrant et a été ajustée en utilisant la masse molaire de l'anion Cl⁻ 35,5 g mol⁻¹ et de l'eau 18 g mol⁻¹ qui évoluent dans le sens opposé. Les constantes de cinétique estimée pour ces deux espèces sont proches. Alors que pour le cas où E = -0,5 V/AgAgCl, la boucle commence au troisième quadrant puis progresse dans le deuxième. La partie qui se trouve au troisième quadrant correspond aux fréquences du cation puis du solvant et de l'anion. La constante cinétique du cation est plus élevée par rapport au

solvant et à l'anion. A ce potentiel, nous avons l'insertion du cation au sein du film accompagné du solvant avec des constantes de cinétiques proches et l'expulsion de l'anion se fait avec une constante de cinétique plus faible.

A partir des valeurs d'ajustement, les valeurs de K_i , G_i et $\frac{dC_i}{dV_i}$ sont calculées puis tracées sur les figures suivantes. Concernant les constantes cinétiques K_i , les anions et le solvant varient de la même manière. Les valeurs de K_i diminuent entre 0,2 à -0,3 V/AgAgCl puis elles augmentent pour les potentiels plus cathodiques (-0,3 et -0,7 V/AgAgCl). Cependant, dans chaque zone, les valeurs relatives à l'espèce chargée et au solvant varient dans le même sens.

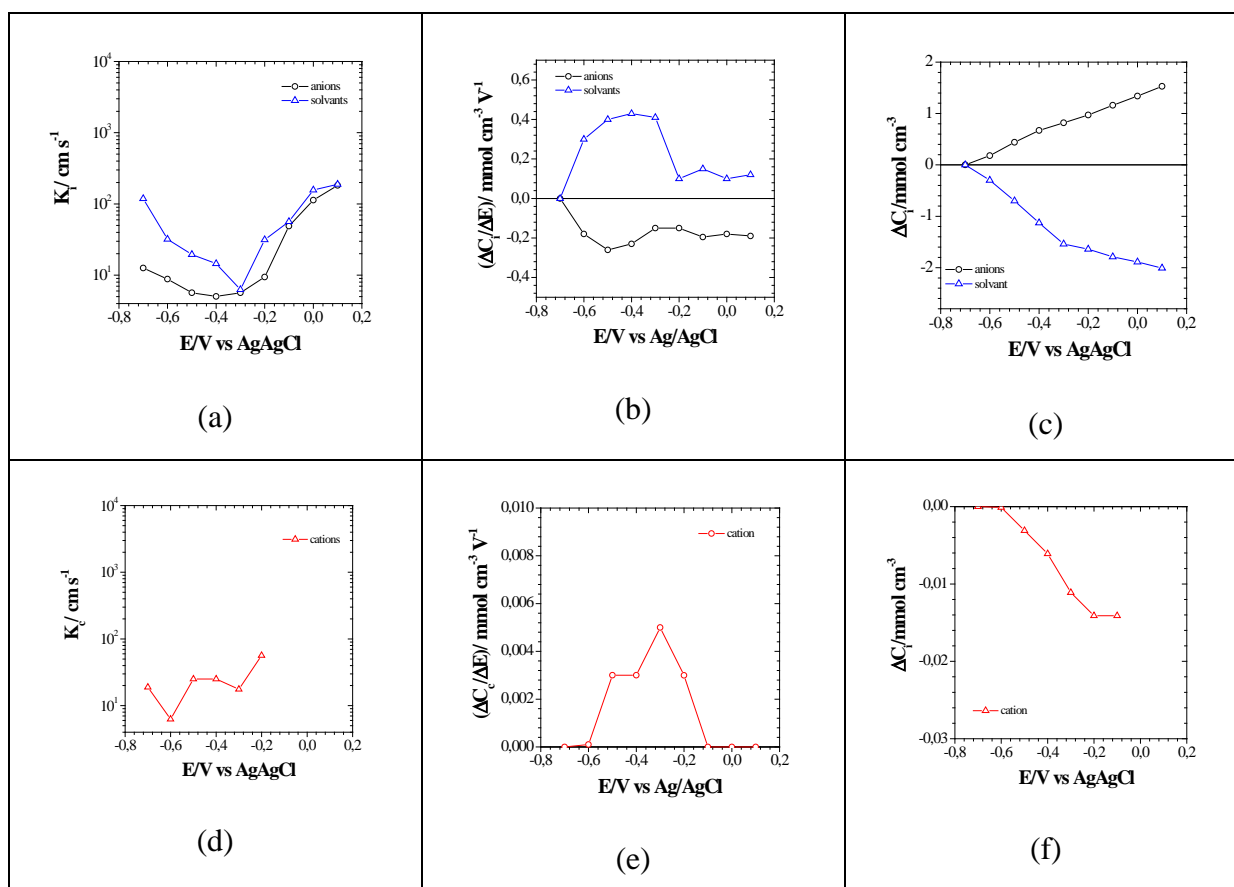


Figure 88: paramètres caractéristiques K_i , $\Delta C_i / \Delta V$, ΔC_i pour le film PPY-PFO dans NaCl 0,25 mol L⁻¹.

(a-b-c) pour l'anion et le solvant, (d-e-f) pour le cation

La variation de $\frac{\Delta C_i}{\Delta V}$ en fonction du potentiel est ainsi présentée sur la **Figure 88**, nous retrouvons les valeurs maximales correspondant aux valeurs du pic redox du film. La variation de concentration relative de chaque espèce a été calculée également. Nous pouvons

remarquer ici que la participation du cation, aux potentiels cathodiques, est quantitativement très faible.

2.4.3. Etude par le couplage des mesures dans la goutte

Le couplage de l'angle de contact et des mesures électrochimiques est ensuite appliqué à ce film.

En présence de l'anion perfluorooctanoate dans le film de PPy, la valeur de l'angle de contact statique a été mesurée. Pour une goutte d'eau de 2,5 μL , l'angle de contact en mode statique (sans polarisation) obtenu est égal à 90° .

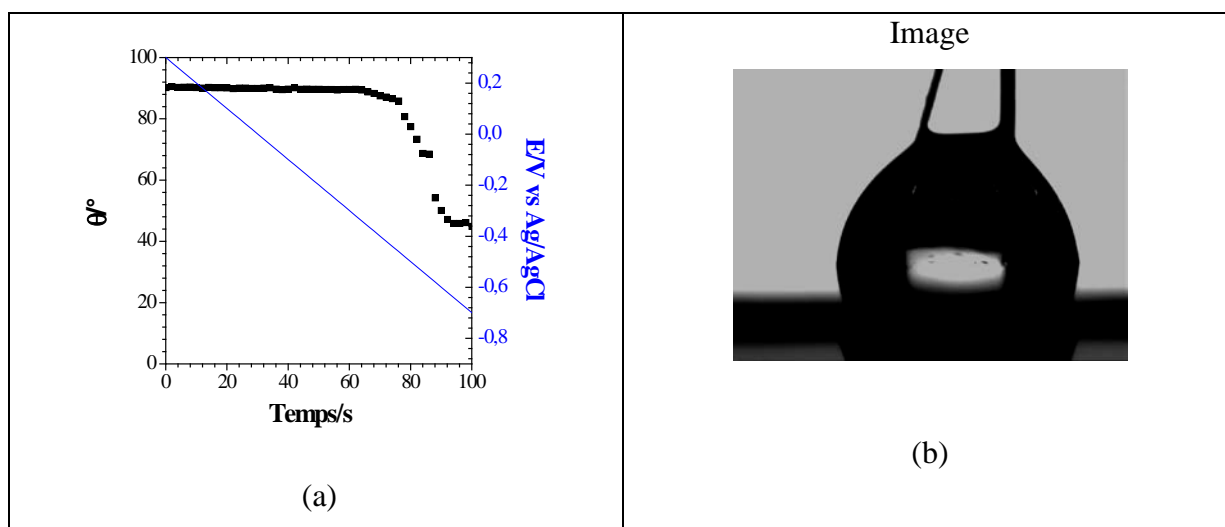


Figure 89: Variations de l'angle de contact avec le temps pendant 15 minutes (a) et image d'une goutte enregistrée pendant la mesure (b)

La Figure 89a représente la variation de l'angle de contact et du potentiel en fonction du temps. Nous pouvons constater que lorsque le potentiel tend vers $-0,3 \text{ V/AgAgCl}$, l'angle de contact commence à diminuer.

Comme observé en bulk, lorsque le potentiel se situe vers $-0,3 \text{ V/AgAgCl}$, il y a un changement au niveau de la variation de la grandeur $F \frac{dm}{dq}$. Par l'*ac*-électrogravimétrie, nous observons une participation très faible du cation qui apparaît aux potentiels cathodiques. Ceci peut être expliqué par la réorganisation du dopant au sein du film. L'anion perfluorooctanoate possède une tête COO^- et une chaîne C_8F_{15} (Figure 90).

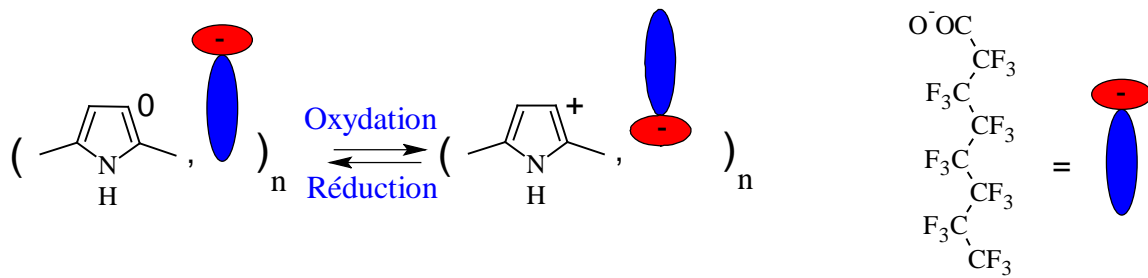


Figure 90: mécanisme de la réorganisation de l'anion dopant au sein du film PPy-PFO

Lorsque le film est oxydé, le squelette PPy est chargé positivement, la tête du perfluorooctanoate s'oriente à l'intérieur du film et la chaîne perfluorée C_8F_{15} se trouve à la surface du film, ce qui rend le film hydrophobe. Cependant, quand le potentiel tend vers les potentiels cathodiques, le PPy n'est plus chargé, la tête COO^- se retrouve à la surface du film. Le cation s'insère alors dans le film pour maintenir l'électroneutralité avec une quantité très faible. Ce qui induit une diminution de l'angle de contact.

Conclusions et perspectives

Ce travail a permis de mettre au point un dispositif permettant de coupler les mesures électrochimiques et d'angle de contact.

Le dispositif est basé sur l'électrode d'or d'un résonateur à quartz constituant l'électrode de travail. Un fil de platine d'un diamètre de 0,1 mm constitue la contre-électrode et un fil d'argent d'un diamètre de 0,16 mm recouvert par une couche de chlorure d'argent joue le rôle d'électrode de référence. La validation du dispositif a été réalisée en étudiant les propriétés d'une goutte de solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (ferri/ferrocyanure) de volume 2,5 μL déposée sur cette surface d'or. L'évaporation de la goutte en fonction du temps a été contrôlée pendant le temps de la mesure. Les résultats obtenus en voltamétrie cyclique et en impédance électrochimique dans la goutte ont été comparés avec ceux obtenus en bulk. Nous avons constaté une bonne corrélation entre ces deux types de mesure. De plus, la sensibilité du quartz n'étant pas identique sur toute la surface et la goutte de solution posée ne recouvrant pas totalement la surface de l'électrode d'or, le coefficient de sensibilité du résonateur à quartz utilisé a été déterminé selon l'emplacement et le volume de la goutte.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la nature des films de polypyrrole en les préparant à partir de différents monomères fonctionnalisés. Les monomères de pyrrole substitué avec une chaîne octane (octylpyrrole) et 3-[N-(ferrocénylbutyl)amino]methypyrrole en position 3 ont été synthétisés. L'influence du potentiel sur la mouillabilité et la réactivité électrochimique des films a été investiguée. Les polymères (PPy) et les copolymères (Py-PyC₈) et (Py-PyFc) ont été formés en milieu acétonitrile et leurs comportements ont été étudiés et comparés avec ceux obtenus en solution aqueuse par électrogravimétrie cyclique et *ac*-électrogravimétrie. L'électrogravimétrie cyclique nous montre le comportement électrochimique global de ces trois films. Lors de l'oxydation, les anions perchlorate pénètrent dans le film pour maintenir l'électroneutralité. Aux potentiels cathodiques, la participation du cation est plus accentuée pour les copolymères que pour le polymère non substitué. La cinétique du transfert de charge globale a été déterminée par les mesures d'impédance électrochimique. La résistance de transfert ionique augmente aux potentiels cathodiques. Pour une même valeur de potentiel, elle est plus grande pour le PPy-Fc que pour le Ppy-C8 et le PPy. L'*ac*-électrogravimétrie nous renseigne sur la cinétique du transfert ionique. Pour les trois films, aux potentiels anodiques, les ions ClO_4^- et le solvant libre sont détectés avec des constantes cinétiques similaires. Cependant, elles deviennent différentes aux potentiels cathodiques. Le cation Li^+ joue un rôle plus important pour les copolymères que pour le film de PPy. Les copolymères possèdent une surface plus hydrophobe que celle du polymère non substitué grâce à la présence des chaînes alkyles. Le

bien-fondé du couplage de l'angle de contact avec les mesures d'électrogravimétrie a ainsi été mis en évidence. Nous avons trouvé des comportements similaires entre les résultats obtenus en bulk et dans la goutte uniquement aux potentiels anodiques. Aux potentiels cathodiques, l'insertion du cation au sein du film est accompagnée par des molécules de solvant libre, provoquant l'étalement de la goutte sur la surface du film formé.

La deuxième partie des résultats concerne l'étude de l'influence de l'ion dopant sur le comportement électrochimique et d'hydrophobicité des films formés. En appliquant la même quantité de charge durant l'électropolymérisation, le film synthétisé avec l'ion perfluorooctanoate possède une surface plus hydrophobe (90°) en comparaison avec le film formé avec le dodécylbenzènesulfonate, DBS (78°) et le paratoluènesulfonate, pTs (70°). La surface du film formé avec le Tiron est mouillante, l'angle de contact est égal à 0° . Le comportement électrochimique et gravimétrique a été étudié tout d'abord en bulk avant de s'attaquer aux mesures couplées dans une goutte.

Les films formés avec le DBS et le Tiron présentent majoritairement un comportement d'échangeur de cations. Concernant le film formé avec le DBS, l'insertion du cation au sein de la matrice du polymère pour maintenir l'électroneutralité est accompagnée avec un transfert important du solvant libre. Quant au film formé avec le Tiron, l'insertion du cation ne nécessite pas une telle quantité de solvant. Pour ces deux films, les ions Na^+ et le solvant libre sont détectés à des constantes cinétiques différentes. Une grande quantité de solvant et de cation pénètrent dans le film ce qui rend l'application du couplage de la mesure d'angle de contact et d'électrochimie peu réalisable. Lors de l'application du potentiel, la goutte de solution s'étale sur la surface du polymère formé.

Le film dopé au pTs montre un comportement échangeur d'anions mais aussi de cations durant le processus d'oxydation et de réduction du film. La cinétique et la quantité des espèces échangées au sein du film ont été évaluées. Dans la zone des potentiels anodiques ($-0,4$ et $+0,3$ V/AgAgCl), le transfert de l'anion Cl^- présent en solution est accompagné du transfert de l'eau, dans le sens opposé, avec toutefois des constantes cinétiques proches. Etant donné que le pTs est un anion de taille moyenne, il reste immobile au sein de la matrice du polymère, et ainsi, lors des potentiels plus cathodiques, $-0,4$ et $-0,9$ V/AgAgCl, l'expulsion des ions Cl^- et l'insertion des cations Na^+ a lieu pour maintenir l'électroneutralité au sein du film. Ce transfert est accompagné par le solvant libre, ceci avec des constantes cinétiques de transfert proches. Le couplage de l'angle de contact et des mesures en électrogravimétrie cyclique a été étudié. Lors d'un balayage en potentiel, l'angle de contact diminue aux potentiels cathodiques. Au retour vers les potentiels anodiques, ce phénomène n'est pas

réversible. Les mesures en *ac*-électrogravimétrie ont été effectuées dans la zone des potentiels anodique. Pendant la réduction du film et lorsque le potentiel atteint $-0,4$ V/AgAgCl, il y a un étalement de la goutte sur la surface. Ceci limite les mesures en *ac*-électrogravimétrie.

Le film de polypyrrole dopé avec l'anion perfluorooctanoate a été formé pour la première fois. Son comportement électrochimique et gravimétrique a été étudié en bulk. Il présente un échange d'anion entre $-0,3$ et $0,3$ V/AgAgCl et de cation entre $-0,8$ et $-0,3$ V/AgAgCl. La goutte de solution électrolytique déposée sur la surface du film possède un angle de 90° C dans la zone de potentiels anodiques et diminue lorsque le potentiel atteint environ $-0,3$ V/AgAgCl. Ceci peut être expliqué par la réorganisation du dopant au sein du film. L'anion perfluorooctanoate possède une tête chargée négativement COO^- et une queue C_7F_{15} . Lorsque le film est oxydé, le squelette PPy est chargé positivement, la tête du perfluorooctanoate s'oriente vers le sein du film et la chaîne C_7F_{15} se trouve à la surface du film. Comme cet anion dopant présente une propriété hydrophobe, grâce à la présence des groupements fluorés, cela rend le film plus hydrophobe. Cependant, quand le potentiel tend vers les potentiels cathodiques, le PPy est peu chargé, la tête COO^- se retrouve à la surface du film. Ceci induit une diminution de l'angle de contact.

Le couplage angle de contact/électrochimie est réalisable pour les films possédant un comportement d'échangeur d'anions. Les mesures effectuées aux potentiels pour lesquels les échanges ioniques sont dominés par l'insertion du cation sont limitées. En effet, l'insertion du cation est accompagnée par le solvant libre, provoquant l'étalement de la goutte de la solution électrolytique sur la surface du film formé. La variation de l'angle de contact n'est pas réversible lorsque les potentiels passent d'une valeur anodique à une valeur cathodique et vice versa.

Ce travail constitue une étude préliminaire sur le couplage de l'angle de contact et des mesures électrochimiques. Il faudrait à présent étudier d'autres types de polymères conducteurs, notamment certains pour lesquels la variation de l'angle de contact est réversible lors de l'oxydation et de la réduction.

Références

- [1] T. Reïß, Introduction à la chimie-physique des surfaces, **1952**.
- [2] N. Benhlima, M. Turmine, P. Letellier, R. Naejus, D. Lemordant *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique*. **1998**, 95, 25-44.
- [3] A. Froumkine *Actualités Scientifiques*. **1936**, 373, 5-36.
- [4] G. Beni, S. Hackwood *Applied Physics Letters*. **1981**, 38, 207-209.
- [5] G. Beni, M. A. Tenan *Journal of Applied Physics*. **1981**, 52, 6011-6015.
- [6] B. Berge *Physique des surfaces et des interfaces/C. R. Acad. Sci. Paris*,. **1993**, t. 317, Série II, 157-163.
- [7] M. Sato, N. Kudo, M. Saito *Ieee Transactions on Industry Applications*. **1998**, 34, 294-300.
- [8] H. a. C.-J. Kim in *Electrowetting : Thermodynamic Foundation and Application to Microdevices, Vol.* (Ed. Springerlink), **2007**, pp.203-239.
- [9] Z. Q. Yuan, H. Chen, J. D. Zhang, D. J. Zhao, Y. J. Liu, X. Y. Zhou, S. Li, P. Shi, J. X. Tang, X. Chen *Science and Technology of Advanced Materials*. **2008**, 9.
- [10] J. A. Halldorsson, Y. Z. Wu, H. R. Brown, G. M. Spinks, G. G. Wallace *Thin Solid Films*. **2011**, 519, 6486-6491.
- [11] X. J. Wang, M. Berggren, O. Inganas *Langmuir*. **2008**, 24, 5942-5948.
- [12] O. J. Murphy, J. S. Wainright *Langmuir*. **1989**, 5, 519-523.
- [13] J. Isaksson, N. D. Robinson, M. Berggren *Thin Solid Films*. **2006**, 515, 2003-2008.
- [14] L. B. Xu, Z. W. Chen, W. Chen, A. Mulchandani, Y. S. Yan *Macromolecular Rapid Communications*. **2008**, 29, 832-838.
- [15] J. A. Halldorsson, S. J. Little, D. Diamond, G. Spinks, G. Wallace *Langmuir*. **2009**, 25, 11137-11141.
- [16] O. J. Murphy, J. S. Wainright *Journal of the Electrochemical Society*. **1988**, 135, 138-143.
- [17] O. J. Murphy, J. S. Wainright *Journal of the Electrochemical Society*. **1987**, 134, 267-268.
- [18] J. A. M. Sondaghuethorst, L. G. J. Fokkink *Langmuir*. **1994**, 10, 4380-4387.
- [19] J. A. M. Sondaghuethorst, L. G. J. Fokkink *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1994**, 367, 49-57.
- [20] P. R. Teasdale, G. G. Wallace *Reactive Polymers*. **1995**, 24, 157-164.
- [21] L. Robinson, J. Isaksson, N. D. Robinson, M. Berggren *Surface Science*. **2006**, 600, L148-L152.
- [22] K. W. Willman, R. W. Murray *Analytical Chemistry*. **1983**, 55, 1139-1142.

- [23] W. Wang, R. W. Murray *Analytical Chemistry*. **2007**, 79, 1213-1220.
- [24] X. M. Wang, Z. Gershman, A. B. Kharitonov, E. Katz, I. Willner *Langmuir*. **2003**, 19, 5413-5420.
- [25] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*. **1977**, 578-580.
- [26] D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman *Journal of Chemical Physics*. **1979**, 71, 1506-1507.
- [27] G. Tourillon, F. Garnier *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1982**, 135, 173-178.
- [28] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*. **1979**, 635-636.
- [29] A. F. Diaz, J. A. Logan *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1980**, 111, 111-114.
- [30] A.-J. ATTIAS *Techniques de l'Ingénieur*. **2002**.
- [31] J. L. Bredas, G. B. Street *Accounts of Chemical Research*. **1985**, 18, 309-315.
- [32] J. L. Bredas *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **1985**, 118, 49-56.
- [33] S. Roth, H. Bleier, W. Pukacki *Faraday Discussions*. **1989**, 88, 223-+.
- [34] E. A. Davis, N. F. Mott *Philosophical Magazine*. **1970**, 22, 903-&.
- [35] K. Gurunathan, A. V. Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar *Materials Chemistry and Physics*. **1999**, 61, 173-191.
- [36] R. Ravichandran, S. Sundarrajan, J. R. Venugopal, S. Mukherjee, S. Ramakrishna *Journal of the Royal Society Interface*. **2010**, 7, S559-S579.
- [37] B. Adhikari, S. Majumdar *Progress in Polymer Science*. **2004**, 29, 699-766.
- [38] H. Bai, G. Shi *Sensors*. **2007**, 7, 267-307.
- [39] N. E. Agbor, M. C. Petty, A. P. Monkman *Sensors and Actuators B-Chemical*. **1995**, 28, 173-179.
- [40] N. V. Bhat, A. P. Gadre, V. A. Bambole *Journal of Applied Polymer Science*. **2003**, 88, 22-29.
- [41] M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra *Biosensors & Bioelectronics*. **2002**, 17, 345-359.
- [42] C. Dhand, M. Das, M. Datta, B. D. Malhotra *Biosensors & Bioelectronics*. **2011**, 26, 2811-2821.
- [43] D. Wan, S. Yuan, G. L. Li, K. G. Neoh, E. T. Kang *Acs Applied Materials & Interfaces*. **2010**, 2, 3083-3091.
- [44] M. Trojanowicz, W. Matuszewski, M. Podsiadla *Biosensors & Bioelectronics*. **1990**, 5, 149-156.
- [45] A. Heller *Accounts of Chemical Research*. **1990**, 23, 128-134.

- [46] G. Mengoli, M. M. Musiani, M. Fleischmann, D. Pletcher *Journal of Applied Electrochemistry*. **1984**, 14, 285-291.
- [47] M. Morita, S. Miyazaki, M. Ishikawa, Y. Matsuda, H. Tajima, K. Adachi, F. Anan *Journal of Power Sources*. **1995**, 54, 214-217.
- [48] M. Morita, S. Miyazaki, M. Ishikawa, Y. Matsuda, H. Tajima, K. Adachi, F. Anan *Journal of the Electrochemical Society*. **1995**, 142, L3-L5.
- [49] J. Chen, G. Tsekouras, D. L. Officer, P. Wagner, C. Y. Wang, C. O. Too, G. G. Wallace *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2007**, 599, 79-84.
- [50] L. Liu, F. H. Tian, X. Y. Wang, Z. H. Yang, M. Zhou *Reactive & Functional Polymers*. **2012**, 72, 45-49.
- [51] M. C. Bernard, S. Joiret, A. Hugot-Le Goff, P. V. Phong *Journal of the Electrochemical Society*. **2001**, 148, B12-B16.
- [52] M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, N. N. Dinh, N. N. Toan *Journal of the Electrochemical Society*. **1999**, 146, 995-998.
- [53] J. Wang, Y. L. Xu, X. F. Sun, S. C. Mao, F. Xiao *Journal of the Electrochemical Society*. **2007**, 154, C445-C450.
- [54] F. X. PERRIN *Techniques de l'ingénieur*. **2007**, Référence M1720.
- [55] T. Anderson *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*. **1857**, 21.
- [56] H. E. A. Baeyer, *Berichte*. **1870**, 3.
- [57] L. A. A. Angeli, *Gazetta in*, Vol. 46 (Ed.^Eds.: Editor), City, **1916**, pp.283.
- [58] A. Dallolio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences Serie C*. **1968**, 267, 433-&.
- [59] R. Y. Qian, J. J. Qiu *Polymer Journal*. **1987**, 19, 157-172.
- [60] S. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawardena, D. Pletcher *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1984**, 177, 229-244.
- [61] T. F. Otero, E. Angulo *Journal of Applied Electrochemistry*. **1992**, 22, 369-375.
- [62] J. M. Pringle, J. Efthimiadis, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, A. B. Chaplin, S. B. Hall, D. L. Officer, G. G. Wallace, M. Forsyth *Polymer*. **2004**, 45, 1447-1453.
- [63] A. E. Taouil, Université de Franche-Comté, **2011**.
- [64] S. P. Armes *Synthetic Metals*. **1987**, 20, 365-371.
- [65] R. J. Waltman, J. Bargon *Tetrahedron*. **1984**, 40, 3963-3970.
- [66] M. Satoh, K. Imanishi, K. Yoshino *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1991**, 317, 139-151.

- [67] A. I. Nazzal, G. B. Street, K. J. Wynne *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **1985**, 125, 303-307.
- [68] J. C. Scott, J. L. Bredas, J. H. Kaufman, P. Pfluger, G. B. Street, K. Yakushi *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **1985**, 118, 163-170.
- [69] J. L. Bredas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street *Physical Review B*. **1984**, 30, 1023-1025.
- [70] C. Debiemme-Chouvy, T. T. M. Tran *Electrochemistry Communications*. **2008**, 10, 947-950.
- [71] C. C. B. Bufon, T. Heinzl, P. Espindola, J. Heinze *Journal of Physical Chemistry B*. **2010**, 114, 714-718.
- [72] T. Patois, B. Lakard, S. Monney, X. Roizard, P. Fievet *Synthetic Metals*. **2011**, 161, 2498-2505.
- [73] J. H. Chang, I. W. Hunter *Macromolecular Rapid Communications*. **2011**, 32, 718-723.
- [74] A. Hallik, A. Alumaa, H. Kurig, A. Janes, E. Lust, J. Tamm *Synthetic Metals*. **2007**, 157, 1085-1090.
- [75] J. Tamm, A. Alumaa, A. Hallik, U. Johanson, L. Tamm, T. Tamm *Russian Journal of Electrochemistry*. **2002**, 38, 182-187.
- [76] Y. F. Li, Y. F. Fan *Synthetic Metals*. **1996**, 79, 225-227.
- [77] K. Naoi, M. M. Lien, W. H. Smyrl *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1989**, 272, 273-275.
- [78] L. F. Warren, D. P. Anderson *Journal of the Electrochemical Society*. **1987**, 134, 101-105.
- [79] G. Zotti, G. Schiavon, N. Comisso *Synthetic Metals*. **1991**, 40, 309-316.
- [80] Y. T. Tsai, C. H. Choi, N. Gao, E. H. Yang *Langmuir*. **2011**, 27, 4249-4256.
- [81] K. S. Teh, Y. Takahashi, Z. H. Yao, Y. W. Lu *Sensors and Actuators a-Physical*. **2009**, 155, 113-119.
- [82] D. Gimenez-Romero, P. R. Bueno, C. Gabrielli, C. Castano, H. Perrot, J. J. Garcia-Jareno, F. Vicente *Electrochemistry Communications*. **2006**, 8, 195-199.
- [83] R. A. Khalkhali, W. E. Price, G. G. Wallace *Reactive & Functional Polymers*. **2003**, 56, 141-146.
- [84] C. Gabrielli, J. J. Garcia-Jareno, H. Perrot *Electrochimica Acta*. **2001**, 46, 4095-4103.
- [85] S. Li, Y. B. Qiu, X. P. Guo *Journal of Applied Polymer Science*. **2009**, 114, 2307-2314.
- [86] F. T. A. Vork, B. Schuermans, E. Barendrecht *Electrochimica Acta*. **1990**, 35, 567-575.

- [87] O. Stern *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*. **1924**, 30, 508-516.
- [88] D. C. Grahame *Chemical Reviews*. **1947**, 41, 441-501.
- [89] K. K. Kanazawa, J. G. Gordon *Analytica Chimica Acta*. **1985**, 175, 99-105.
- [90] C. K. Baker, J. R. Reynolds *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1988**, 251, 307-322.
- [91] R. C. D. Peres, M. A. Depaoli, R. M. Torresi *Synthetic Metals*. **1992**, 48, 259-270.
- [92] G. Inzelt, V. Kertesz, A. S. Nyback *Journal of Solid State Electrochemistry*. **1999**, 3, 251-257.
- [93] C. Weidlich, K. M. Mangold, K. Juttner *Electrochimica Acta*. **2005**, 50, 1547-1552.
- [94] A. R. Hillman, D. C. Loveday, M. J. Swann, R. M. Eales, A. Hamnett, S. J. Higgins, S. Bruckenstein, C. P. Wilde *Faraday Discussions*. **1989**, 88, 151-+.
- [95] I. Jureviciute, S. Bruckenstein *Journal of Solid State Electrochemistry*. **2003**, 7, 554-560.
- [96] A. R. Hillman, H. L. Bandey, M. Gonsalves, S. Bruckenstein, E. Pater *Annali Di Chimica*. **1997**, 87, 177-186.
- [97] S. Bruckenstein, K. Brzezinska, P. Krtil, A. R. Hillman *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. **1996**, 212, 5-ANYL.
- [98] S. Bruckenstein, K. Brzezinska, A. R. Hillman *Electrochimica Acta*. **2000**, 45, 3801-3811.
- [99] S. Bruckenstein, K. Brzezinska, A. R. Hillman *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2000**, 2, 1221-1229.
- [100] I. Jureviciute, S. Bruckenstein, A. R. Hillman, A. Jackson *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2000**, 2, 4193-4198.
- [101] A. R. Hillman, S. J. Daisley, S. Bruckenstein *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2007**, 9, 2379-2388.
- [102] E. Sabatani, E. Ticianelli, A. Redondo, I. Rubinstein, J. Rishpon, S. Gottesfeld *Synthetic Metals*. **1993**, 55, 1293-1298.
- [103] G. Maia, R. M. Torresi, E. A. Ticianelli, F. C. Nart *Journal of Physical Chemistry*. **1996**, 100, 15910-15916.
- [104] B. R. Scharifker, E. Garciapastoriza, W. Marino *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1991**, 300, 85-98.
- [105] G. Sauerbrey *Zeitschrift Fur Physik*. **1959**, 155, 206-222.
- [106] T. K. L. TO, Université Pierre et Marie Curie, **2009**.
- [107] C. Gabrielli, J. Garcia-Jareno, H. Perrot *Ach-Models in Chemistry*. **2000**, 137, 269-297.

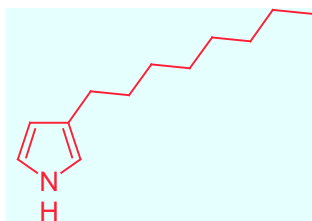
- [108] C. Gabrielli, M. Keddam, N. Nadi, H. Perrot *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2000**, 485, 101-113.
- [109] C. D. Bain, J. Evall, G. M. Whitesides *Journal of the American Chemical Society*. **1989**, 111, 7155-7164.
- [110] R. G. Nuzzo, D. L. Allara *Journal of the American Chemical Society*. **1983**, 105, 4481-4483.
- [111] S. S. Fabien Miomandre, Pierre Audebert, Rachel Méallet-Renault, *Electrochimie Des concepts aux application*, **2011**.
- [112] V. M. Mecea *Journal of Physics E-Scientific Instruments*. **1989**, 22, 59-61.
- [113] D. M. Ullevig, J. F. Evans *Analytical Chemistry*. **1980**, 52, 1467-1473.
- [114] C. Gabrielli, M. Keddam, R. Torresi *Journal of the Electrochemical Society*. **1991**, 138, 2657-2660.
- [115] K. Bizet, C. Gabrielli, H. Perrot *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **2000**, 89, 139-149.
- [116] J. Ruhe, T. A. Ezquerra, G. Wegner *Synthetic Metals*. **1989**, 28, C177-C181.
- [117] N. Costantini, R. Cagnolati, L. Nucci, F. Pergola, G. Ruggeri *Synthetic Metals*. **1998**, 92, 139-147.
- [118] C. Jun, C. O. Too, G. G. Wallace, G. F. Swiegers, B. W. Skelton, A. H. White *Electrochimica Acta*. **2002**, 47, 4227-4238.
- [119] M. A. Depaoli, R. C. D. Peres, S. Panero, B. Scrosati *Electrochimica Acta*. **1992**, 37, 1173-1182.
- [120] S. Skaarup, L. Bay, K. Vidanapathirana, S. Thybo, P. Tofte, K. West *Solid State Ionics*. **2003**, 159, 143-147.
- [121] S. Skaarup, K. West, L. Gunaratne, K. P. Vidanapathirana, M. A. Careem *Solid State Ionics*. **2000**, 136, 577-582.
- [122] R. Paisal, R. M. J. Padilla, A. J. F. Romero *Electrochimica Acta*. **2011**, 56, 6345-6351.
- [123] S. Maw, E. Smela, K. Yoshida, R. B. Stein *Synthetic Metals*. **2005**, 155, 18-26.
- [124] T. McCormac, W. Breen, A. McGee, J. F. Cassidy, M. E. G. Lyons *Electroanalysis*. **1995**, 7, 287-289.
- [125] K. P. Vidanapathirana, M. A. Careem, S. Skaarup, K. West *Solid State Ionics*. **2002**, 154, 331-335.
- [126] R. M. Torresi, S. I. C. Detorresi, T. Matencio, M. A. Depaoli *Synthetic Metals*. **1995**, 72, 283-287.

- [127] T. Matencio, M. A. Depaoli, R. C. D. Peres, R. M. Torresi, S. I. C. Detorresi *Synthetic Metals*. **1995**, 72, 59-64.
- [128] K. Naoi, M. Lien, W. H. Smyrl *Journal of the Electrochemical Society*. **1991**, 138, 440-445.
- [129] M. Iseki, K. Saito, K. Kuhara, A. Mizukami *Synthetic Metals*. **1991**, 40, 117-126.
- [130] V. Syritski, A. Opik, O. Forsen *Electrochimica Acta*. **2003**, 48, 1409-1417.
- [131] C. Y. Jin, F. L. Yang *Sensors and Actuators B-Chemical*. **2006**, 114, 737-739.
- [132] M. Iseki, K. Saito, M. Ikematsu, Y. Sugiyama, K. Kuhara, A. Mizukami *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. **1992**, 204, 183-COLL.
- [133] M. Iseki, K. Saito, M. Ikematsu, Y. Sugiyama, K. Kuhara, A. Mizukami *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1993**, 358, 221-233.
- [134] J. Migdalski, T. Blaz, A. Lewenstam *Analytica Chimica Acta*. **1996**, 322, 141-149.
- [135] J. Li, Y. X. Liu, W. Z. Wei, S. L. Luo *Analytical Letters*. **2011**, 44, 1226-1240.
- [136] J. Li, W. Z. Wei, S. L. Luo *Microchimica Acta*. **2010**, 171, 109-116.
- [137] C. Shi, I. Zhitomirsky *Nanoscale Research Letters*. **2010**, 5, 518-523.
- [138] D. Mecerreyes, V. Alvaro, I. Cantero, M. Bengoetxea, P. A. Calvo, H. Grande, J. Rodriguez, J. A. Pomposo *Advanced Materials*. **2002**, 14, 749-+.

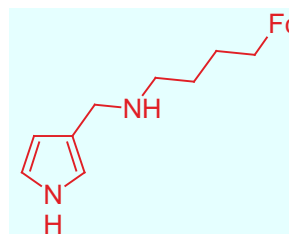
Annexes

Annexe 1 : Mode d'opérateur de synthèses des monomères

Structures chimiques des monomères à synthétiser

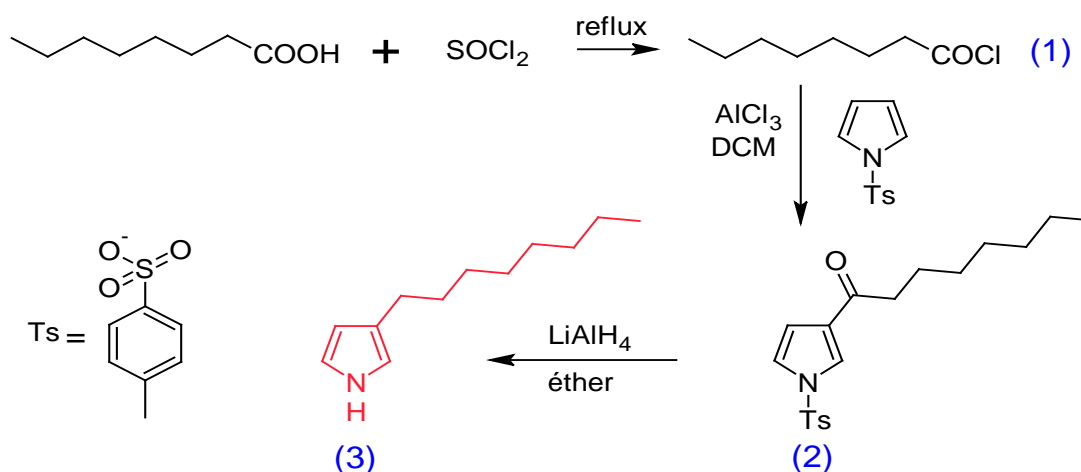


3-Octylpyrrole

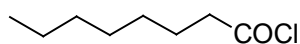


3-[N-(ferrocénylbutyl)amino]methylpyrrole

1. Synthèse de l'octyl-3-pyrrole



- *Chlorure d'octanoyle* ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COCl}$)(composé 1)



$$M (\text{g mol}^{-1}) = 162,5$$



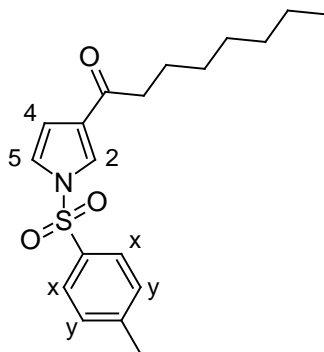
Huile incolore

Dans un monocol, sous argon à température ambiante, sont additionnés 2 g (1 éq., 0,0138 mole) d'acide octanoïque sur 2 mL (1 éq., 0,0138 mole) de chlorure de thionyle. Le mélange réactionnel est porté à reflux à 70°C pendant une heure, puis à 90°C pendant une heure. Il est ensuite ramené à température ambiante et distillé sous vide (110°C, pression réduite). Le produit est obtenu sous forme d'une huile incolore de masse 1,9 g (85% de rendement).

RMN ¹H (360MHz, CDCl₃), δ ppm :

2,86 (t, 2H en α de la fonction carbonyle) ; 1,7 (q, 2H en β de la fonction carbonyle) ;
1,27 (m, 8H) ; 0,87 (t, 3H du CH₃)

- **Octanoyl-3-tosyl-1 pyrrole (TsPyCO(CH₂)₆CH₃) (composé 2)**



***M* (g mol⁻¹) = 347**

*C*₁₅*H*₂₃*S**O*₃*N*

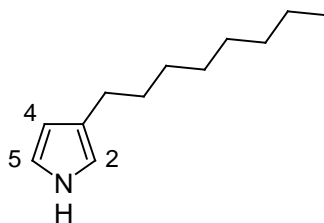
Huile

Dans un bicol, sous argon, 1,64 g (2 éq., 0,012 mole) chlorure d'aluminium AlCl₃ et 15 mL de dichlorométhane (DCM) sont introduits. A 0°C 1g (1 éq., 6,1.10⁻³ mole) de chlorure d'octanoyle sont ajoutés goutte à goutte sur le mélange. Après 30 minutes d'agitation, 1,35 g (1 éq., 6,1.10⁻³ mole) de pyrrole N-tosylé (TsPy) dans 5 mL DCM sont additionnés au milieu réactionnel. Après addition totale, l'agitation est poursuivie à 0°C pendant une heure. Le mélange est versé lentement sur 20 mL d'un mélange eau-glace sous agitation. Deux phases sont obtenues après décantation. La phase aqueuse est lavée plusieurs fois au DCM. Les phases organiques recueillies sont rassemblées, lavées plusieurs fois avec de l'eau puis séchées sur sulfate de magnésium. Le dichlorométhane est ensuite évaporé.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ ppm :

0,8 (3H, t) ; 1,2 (8H, m) ; 1,6 (2H, q) ; 2,4 (3H, s, ArCH₃) ; 2,7 (2H, t, α de la fonction carbonyle) ; 6,6 (1H, dd, H₄) ; 7,1 (1H, dd, H₅) ; 7,3 (2H, d, (2 x H_y)) ; 7,7 (1H, dd, H₂) ; 7,8 (2H, dd, (2xH_x))

- *Octyl-3-pyrrole (Py(CH₂)₇CH₃)(composé 3)*



$M \text{ (g mol}^{-1}\text{)} = 180,08$

$C_{12}H_{21}N$

Huile noire

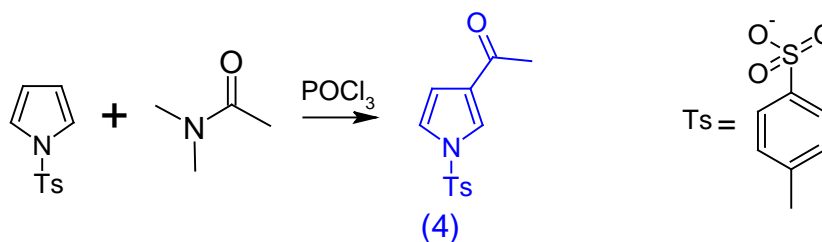
Dans un tricol muni d'un réfrigérant, sous argon, sont ajoutés 0,18 g (1,8 éq., $4,9 \cdot 10^{-3}$ mole) d'hydrure de lithium d'aluminium et 10 mL d'éther. 1 g octanoyl-3-tosyl-1-pyrrol (1 éq., $2,9 \cdot 10^{-3}$ mole) est introduit goutte à goutte. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 2h puis laissé à température ambiante pendant 12 h. 15 mL d'éther est ensuite ajouté au mélange réactionnel. Ajouter ensuite 3 mL de NaCl saturé. Le mélange est ensuite filtré puis le solvant est évaporé.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ ppm :

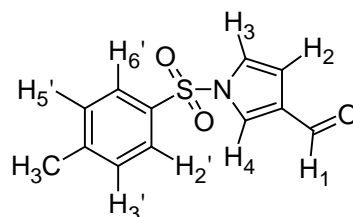
0,8 (3H, t) ; 1,2 (12H, m) ; 1,6 (2H, q) ; 6,6 (1H, dd, H4) ; 7,1 (2H, dd, H5) ; 8,9 (1H, s, large, NH)

2. Synthèse de 3-[ferrocényléthylaminométhyl]pyrrole

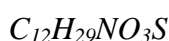
a. Synthèse de pyrole aldéhyde tosylé



- Synthèse du N-tosyl-3-aldéhyde-pyrrole) (composé 4)



$$M (\text{g mol}^{-1}) = 276,4$$



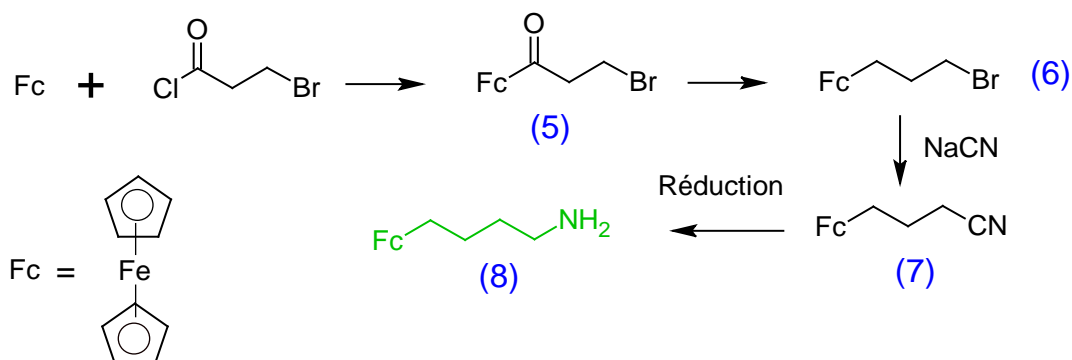
Huile

Dans un bicol muni d'un réfrigérant, 2,83 mL ($5,4 \cdot 10^{-3}$ mole) de POCl₃, distillée préalablement, ont été additionnés sur 2,35 mL de DMF à 0°C et le mélange est laissé 20 min. à 0°C. 1,3 g ($5,9 \cdot 10^{-3}$ mole) de pyrrole tosylé dissout dans 3 mL de DMF sont ensuite ajoutés dans le milieu réactionnel. L'ensemble est porté à 60°C pendant 12 h. Le mélange réactionnel, revenu à température ambiante, est ensuite versé dans 50 mL d'une solution saturée en CH₃COONa. La phase aqueuse est lavée plusieurs fois avec de l'éther. Les phases organiques recueillies sont lavées plusieurs fois avec de l'eau puis séchées sur sulfate de magnésium. Le solvant est ensuite évaporé. Le produit obtenu a été purifié par chromatographie sur gel de silice avec un gradient de solvant : hexane et éther (0%-30% d'éther). Après purification, le produit est obtenu avec 60% de rendement, sous forme d'une poudre.

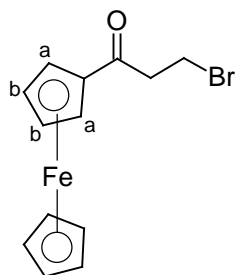
RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ ppm :

2,43 (3H, CH₃-Ts) ; 6,4 (1H,s, H₂) ; 7,1 (2H,d,H₃) ; 7,3 (2H,d,H₃ et H₅) ; 7,6 (1H,s,H₄) ;
7,8 (2H,d,H₂ et H₆) ; 9,9 (1H,s,CHO)

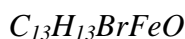
b. Synthèse de l'amine ferrocène (8)



- 1-(3-bromopropionyl) ferrocène ($\text{FcCO}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$)(composé 5)



$$M (\text{g mol}^{-1}) = 321,03$$



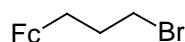
Huile

4,6 g de AlCl_3 (1,33 éq., 0,0345 mole) dissout dans 100 mL de DCM sont ajoutés dans un tricol muni une ampoule à brome. 4,45 g (1 éq., 0,026 mole) de chlorure 3-bromopropionyle dissout dans 5 mL de DCM sont placés dans l'ampoule à brome puis ajouté goutte à goutte dans le ballon. L'ensemble est agité pendant 30 minutes à température ambiante. 6 g de ferrocène (1,2 éq., 0,032 mole) sont ensuite ajoutés en vrac. Après totale addition, la réaction est poursuivie pendant 12 h. Le milieu réactionnel est hydrolysé par 50 mL d'une solution de l'eau glacée. La phase aqueuse est lavée plusieurs fois avec DCM. Les phases organiques sont rassemblées, lavées par une solution de soude 2% puis plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH neutre et ensuite séchées sur Na_2SO_4 . Le DCM est ensuite évaporé. Le produit obtenu a été purifié par chromatographie sur gel de silice avec un mélange d'heptane et d'acétate d'éthyle en utilisant un gradient de concentration en acétate d'éthyle de 0% à 40%. Le produit obtenu est une huile visqueuse, orangée avec un rendement de 54%.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ ppm :

3,32 (2H, t, CH₂CHO); 3,75 (2H, CH₂-Br); 4,27 (5H, m, Cp du Fc) ; 4,55 (2H, t, H_b) ;
4,81 (2H, t, H_a)

- **1-(3-bromopropyl) ferrocène (Fc(CH₂)₃Br) (composé 6)**



$$M (\text{g mol}^{-1}) = 307$$



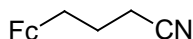
Huile

Dans un tricol surmonté d'une ampoule à addition, 5,59 g (3 éq., 0,042 mole) de AlCl₃ dans 90 mL DCM sont introduits. Dans l'ampoule à addition, 6,09 g de tBuNH₂,BH₃ (5 éq., 0,07 mole) dans 100 mL de DCM sont ajoutés puis versés goutte à goutte dans le ballon. Après 30 minutes d'agitation, la solution de Fc(CO)(CH₂)₂Br (**5**) (1 éq., 0,014 mole) dans 20 mL DCM est ajouté. L'ensemble est maintenu pendant 2h à basse température puis à température ambiante pendant 12 heures. La solution est ensuite hydrolysée en ajoutant goutte à goutte dans le milieu réactionnel une solution HCl à 0,1 mol.L⁻¹ jusqu'à pH 4. La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau jusqu'à pH neutre puis séchées sur Na₂SO₄. Le solvant DCM est ensuite évaporé. Le produit obtenu est sous forme huile, couleur orangé.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ ppm :

2,04 (2H, t, CH₂); 2,5 (2H, t, CH₂-Fc); 3,42 (2H, t, CH₂-Br) ; 4,1 (8H, m, Cp du Fc)

- **1-(cyano-propyl) ferrocène (Fc(CH₂)₃CN) (composé 7)**



$$M (\text{g mol}^{-1}) = 347$$



Huile de couleur marron

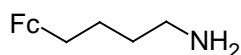
Dans un monocol muni d'un réfrigérant, 4,29 g de FcC₃H₆Br (1 éq., 0,014 mole) et 2,06 g de NaCN (3 éq., 0,042 mole) et 10 mL de diméthylformamide (DMF) sont introduits. Cette réaction produit un dégagement HCN qui est piégé par une solution de NaOH 0,5 mol L⁻¹ en sortie du montage. Le mélange réactionnel est chauffé à 90°C pendant une nuit. Le mélange

est ensuite concentré à sec puis repris par l'acétate d'éthyle et de l'eau. La phase aqueuse est lavée plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle. La phase organique est rassemblée puis lavée avec de l'eau plusieurs fois puis avec une solution de NaCl saturée et finalement séchée sur Na₂SO₄. Le solvant est ensuite évaporé, le produit obtenu est un liquide visqueux, quelques cristaux y sont présents.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ ppm :

1,04 (2H, t, CH₂-CN); 2,28 (2H, t, CH₂); 2,47 (2H, t, CH₂-Fc) ; 4,07 (8H, m, Cp du Fc)

- *1-(butylamine) ferrocène (Fc(CH₂)₄NH₂)(composé 8)*



M (g mol⁻¹) = 243,07

C₁₃H₁₇FeN

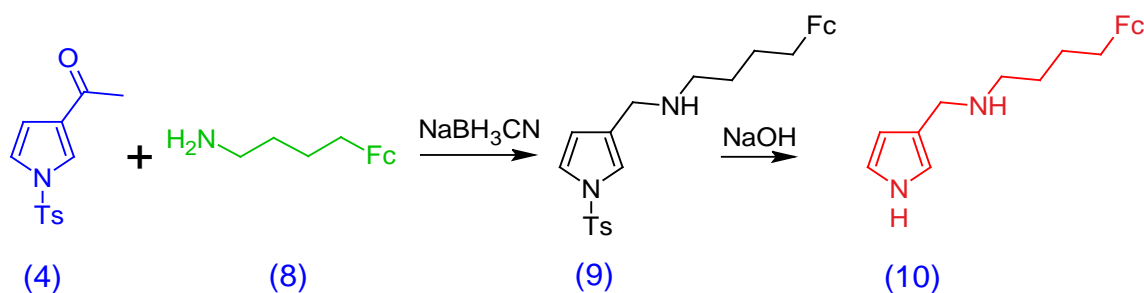
Huile marron

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant et une ampoule à addition, sous argon, sont introduits 1,07 g de AlCl₃ (1 éq., 0,008 mole) et 25 mL de THF anhydre suivie de 1,57 g (5,2 éq., 0,041 mole) de LiAlH₄. A 0°C, sont introduits, goutte à goutte dans le milieu réactionnel, une solution de Fc(CH₂)₃CN (7) dans 45 mL de THF. Après avoir agité le milieu réactionnel à température ambiante pendant 12 heures, le THF est évaporé puis remplacé par de l'éther et de l'eau. La phase aqueuse est lavée plusieurs fois à l'éther. Les phases organiques sont réunies et lavées plusieurs fois avec de l'eau, puis préséchées par une solution saturée de NaCl et séchées avec Na₂SO₄. Le produit obtenu est visqueux et marron. Le rendement est égal à 65%.

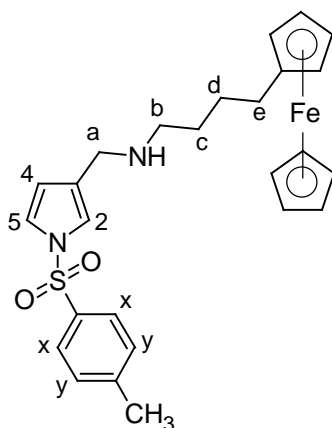
RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ ppm :

1,51 (6H, m, 2xCH₂ et NH₂); 2,35 (2H, t, CH₂-Fc); 2,7 (2H, t, CH₂-Fc) ; 4,05 (8H, m, Cp du Fc)

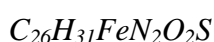
c. Couplage l'amine et l'aldéhyde



- *TsPy(CH₂)NH((CH₂)₄)Fc* (composé 9)



$$M (\text{g mol}^{-1}) = 491.4$$



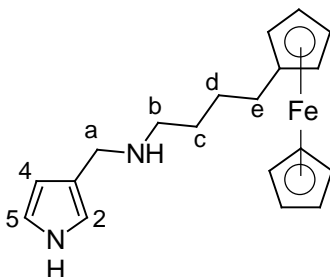
Huile

Dans un bicol, sous argon, à température ambiante, 0,9 g de TsPyCHO (1 éq., 0,0036 mole) est additionné sur 0,92 g de l'amine (1 éq., 0,0036 mole) (8) dissous dans 2 mL de MeOH, suivie par 0,2 mL (1 éq., 0,0036 mole) d'acide acétique. Au bout de 15 minutes d'agitation, 0,233 g de NaBH₃CN (1,03 éq, 0,0037 mole) sont ajoutés au milieu réactionnel puis la réaction est agitée pendant 2 jours. Une solution de HCl 1mol.L⁻¹ permet d'arrêter la réaction suivie de NaOH solide jusqu'à l'obtention du pH 12-13. L'ensemble est ensuite versé dans une ampoule à décanter et extrait avec un mélange d'eau et d'éther. La phase aqueuse est lavée plusieurs fois avec de l'éther. Les phases organiques sont recueillies et rassemblées, préséchées avec NaCl saturé puis séchées avec Na₂SO₄. Le solvant est ensuite évaporé, le produit obtenu est purifié sur une colonne de silice avec un mélange d'heptane et d'acétate d'éthyle dont le gradient de concentration en acétate d'éthyle varie de 0% à 30%. Le rendement est égal à 41%.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ ppm :

1,52 (4H, m, H_c et H_d); 1,8 (1H, s, NH); 2,33 (2H, t, H_e(CH₂-Fc)); 2,42 (3H, s, CH₃) ; 2,55 (2H, t, H_b) ; 3,85 (2H, s, H_a) ; 4,05 (9H, m, 2xCp); 6,24 (2H, d, H₄); 7,27 (1H, d, H₅); 7,29 (1H, d, H₂); 7,32 (2H, m, H_y), 7,67 (2H, d, H_y).

- *TsPy(CH₂)NH((CH₂)₄)Fc (composé 10)*



M (g mol⁻¹) = 322,11

C₁₈H₂₂FeN₂

Cristaux orangé

Dans un monocol surmonté d'un réfrigérant, 60 mL d'éthanol et 45 mL de NaOH 5 mol.L⁻¹ sont introduits sur 0,73g de TsPyFc (0,0015 mole). L'ensemble est porté à reflux pendant 2h. Le milieu réactionnel est ensuite versé dans une ampoule à décanter et extrait avec de l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec de l'eau puis séchée sur Na₂SO₄. Le solvant est ensuite évaporé. Le produit obtenu est visqueux avec la présence de quelques cristaux, couleur orange foncé. Le rendement est de 85%.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ ppm :

1,52 (4H, m, H_c et H_d); 2,32 (2H, t, H_e(CH₂-Fc)); 2,63 (2H, t, H_b) ; 3,80 (2H, s, H_a) ; 4,08 (9H, m, 2xCp); 6,03 (1H, d, H₄); 6,11 (1H, d, H₅); 6,74 (1H, d, H₂); 8,9 (1H, s (large), NH)

Annexe 2 : Appareil de mesure d'angle de contact

Les mesures d'angle de contact sont effectuées à l'aide d'un instrument optique type Krüss DSA100 dont la description est détaillée sur la Figure 91. Un faisceau lumineux éclaire la goutte de liquide dont l'image est captée par la caméra. Une carte d'acquisition placée dans un ordinateur permet ensuite le traitement de l'image et la mesure de l'angle de contact.

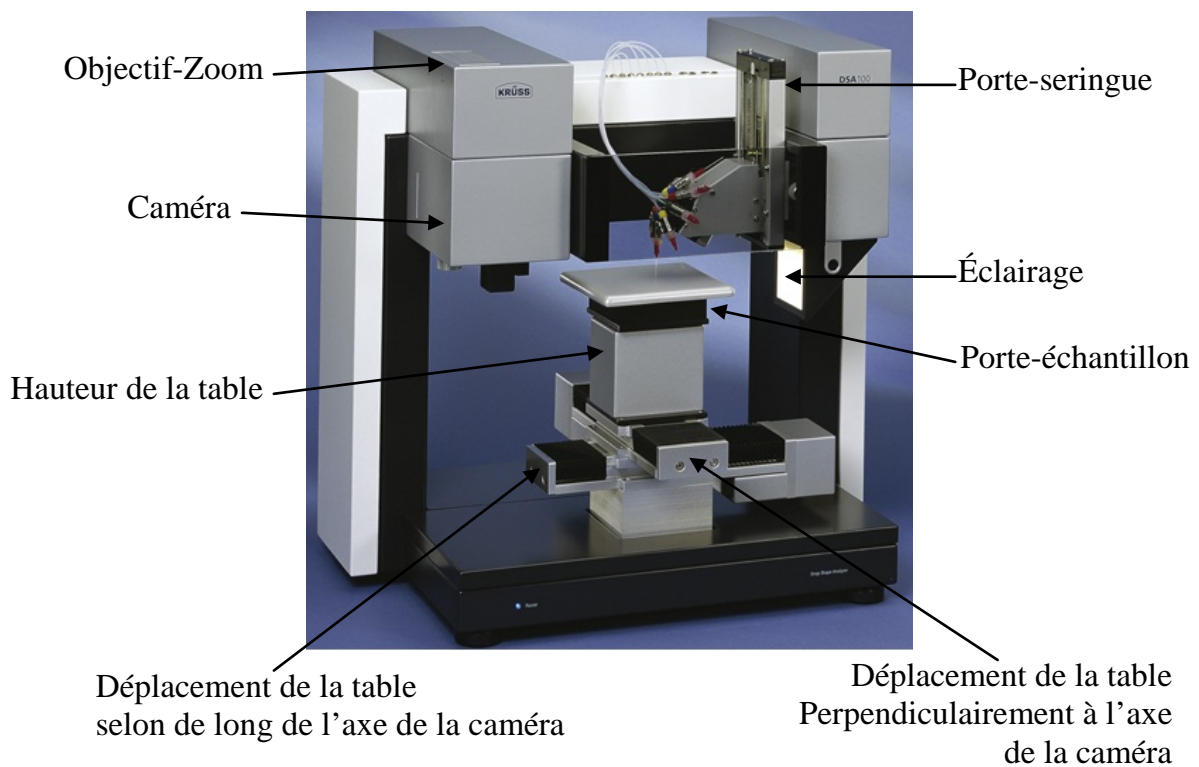


Figure 91 : représentation de l'appareil de mesures d'angle de contact

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement de polymères conducteurs en couplant des mesures simultanées et *in situ* d'angle de contact et de différents outils d'analyses électrochimiques (impédance électrochimique, électrogravimétrie cyclique et *ac*-électrogravimétrie). L'originalité de ce travail est de mettre en place un dispositif qui permet d'effectuer des mesures électrochimiques dans un volume variant de 1,5 à 3 μL . Nous avons pris comme polymère conducteur modèle le polypyrrole, électrogénéré à partir de différents monomères substitués que nous avons synthétisés. La mouillabilité de la surface des films de polymères formés est influencée, non seulement, par la nature du monomère mais aussi par les dopants présents en solution lors de la formation du film. Selon la nature du film de polymère conducteur formé, grâce aux mesures d'*ac*-électrogravimétrie, nous avons pu identifier les mécanismes d'échanges des diverses espèces (chargées ou non) au cours de la polarisation et les corrélérer aux variations de mouillabilité mesurées simultanément.

Mots clés : polymères conducteurs, microbalance à quartz, impédance électrochimique, ac-électrogravimétrie, angle de contact.

Abstract

The objective of this work is to study *in situ* behavior of conducting polymers by coupling contact angle measurements with different electrochemical analysis tools (electrochemical impedance spectroscopy, cyclic electrogravimetry and *ac*-electrogravimetry). The originality of the present work lies in the fact that all electrochemical measurements were carried out within a single drop of electrolyte (1.5 – 3 μL) which implies a development of a miniaturised set-up. As a model conductive material, we have chosen polypyrrole, electrogenerated from different substituted monomers that we synthesized. The wettability of polymer surface formed is influenced not only by the nature of the monomer but also the dopants present in the solution during the electrogeneration of the film. Depending on the nature of the formed conductive polymer film, we were able to identify the mechanisms of various species that were exchanged (charged or not) during the polarization by the *ac*-electrogravimetry measurements, and correlate to changes in wettability measured simultaneously.

Keywords: conducting polymer, quartz crystal microbalance (QCM), electrochemical impedance spectroscopy, ac-electrogravimetry, contact angle.