

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

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique

Présentée par

Mr WANG XIAODONG

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**COUPLAGE SPECTRO-ÉLECTROCHIMIQUE RAMAN-IMPÉDANCE :
APPLICATION À LA POLYANILINE**

soutenue le 4 février 2009

devant le jury composé de :

Mr François Huet	Professeur à l'Université Paris 6	Président
Mme Annick Hubin	Professeur à la VUB, Bruxelles, Belgique	Rapporteur
Mr Michel Mermoux	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
Mr Marco Musiani	Directeur de recherche CNR, Padoue, Italie	Examineur
Mme Suzanne Joiret	Chargée de recherche CNRS	Examineur
Mr Claude Deslouis	Directeur de recherche CNRS	Examineur

A Dandan

A NOS PARENTS

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques (UPR 15 du CNRS).

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

En premier lieu, mes remerciements s'adressent à Claude DESLOUIS, ancien directeur de l'UPR 15 du CNRS, et à Suzanne JOIRET, directrice de thèse. Merci au premier pour m'avoir ouvert les portes du laboratoire et m'avoir aidé durant les années consacrées à la réalisation de ce travail. Merci à la seconde pour son investissement, ses qualités scientifiques et son intuition qui m'ont été fort utiles et ont permis de mener à bien ce travail de thèse.

Je souhaite remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de le juger. Merci à François HUET, nouveau directeur de laboratoire pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Merci à Annick HUBIN et Michel MERMOUX pour avoir accepté la lourde charge de rapporteurs. Merci à Marco MUSIANI pour l'ensemble des remarques pertinentes faites sur ce travail.

De même, merci à l'ensemble du Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques du CNRS qui a contribué à rendre cette thèse des plus agréables dans un environnement chaleureux. Je remercie particulièrement Marie Claude BERNARD qui a suivi ce travail avec beaucoup de compétence et de patience. Ses conseils et ses qualités humaines m'ont été d'une grande utilité. Je remercie Philippe ROUSSEAU pour la mise au point des logiciels de mesure, Guy FOLCHER pour son aide dans la réalisation des dépôts d'or sur mica, et Stephan BORENSZTAJN pour les analyses MEB.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements tous mes camarades au laboratoire, Thi Kim Loan TO, Hayette SAIFI, Sandrine JAKAB, Priscila MARTINHON TAMIASSO, Nizar AOUINA, Kamal RAHMOUNI, Peng PU ...

SOMMAIRE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE..... 1**I.1 Les différents couplages existant entre la spectroscopie d'impédance électrochimique et une technique de caractérisation physico-chimique 3**

I.1.1 Introduction : Généralisation de la notion d'impédance 3

I.1.2 Couplage entre la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la spectroscopie optique 5

I.1.2.a Transmittance / Réflectance 5

I.1.2.b Infrarouge 7

I.1.2.c Fluorescence 8

I.1.3 Couplage entre la spectroscopie d'impédance électrochimique et l'électrogravimétrie 9

I.1.4 Couplage entre la capacité de double couche et les processus faradiques : méthode de la modulation de capacité 10

I.2 Données bibliographiques sur la polyaniline..... 12

I.2.1 Synthèse de la polyaniline 12

I.2.1.a Méthode par oxydation chimique 13

I.2.1.b Méthode par oxydation électrochimique 13

I.2.1.c Influence des paramètres de dépôt 14

I.2.2 Description des différentes formes de polyaniline 15

I.2.3 Propriétés optiques des polyanilines 19

I.2.4 Caractérisation structurale par spectroscopie Raman 22

I.2.5 Impédance électrochimique d'un polymère conducteur 24

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	33
II.1 Spectroscopie Raman	35
II.1.1 Principe	35
II.1.1.a Théorie classique	36
II.1.1.b Théorie quantique.....	38
II.1.2 Intensité du signal Raman.....	41
II.1.3 Intérêt et inconvénients	41
II.1.4 Appareillage de spectroscopie Raman	42
II.2 Transmittance Optique.....	43
II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	44
II.3.1 Appareillage pour la spectroscopie d'impédance électrochimique	44
II.3.2 Circuit électrique équivalent.....	44
II.4 Préparation des échantillons	46
II.4.1 Substrat : couche mince d'or/mica.....	46
II.4.1.a Conditions de dépôt	48
II.4.1.b Mesure de l'épaisseur des couches minces	48
II.4.2 Préparation du film de polyaniline sur le substrat or/mica	50
CHAPITRE III : COUPLAGE RAMAN/IMPÉDANCE : SON PRINCIPE ET ÉTALONNAGE.....	55
III.1 Schéma de principe	57
III.2 Signal Raman analysé : Considérations générales.....	58

III.2.1 Acquisition du spectre Raman en mode ligne.....	58
III.2.2 Définition de l'intensité d'une bande Raman.....	59
III.2.3 Conversion intensité Raman/ tension.....	62
III.2.4 Logiciel convert-CCD.....	64
III.2.5 Correction des pics parasites.....	65
III.2.6 Evaluation du bruit de mesure.....	66
III.2.5.a Bruit statistique.....	66
III.2.5.b Bruit de mesure de l'intensité d'une bande Raman.....	66
III.3 La mesure dynamique Raman/Impédance.....	69
III.3.1 Dispositif expérimental.....	69
III.3.2 Logiciel développé pour la mesure de la fonction de transfert 7 voies.....	70
III.3.2.a Le principe.....	70
III.3.2.b Avantages du logiciel développé au laboratoire.....	71
III.4 Correction de la réponse de l'appareillage.....	72
III.4.1 Fonctionnement du CCD.....	72
III.4.2 Temps d'action du volet.....	72
III.4.3 Simulation de la fonction de transfert du CCD.....	73
III.4.4 Mesure de la fonction de transfert du CCD.....	76
III.4.4.a Zone de linéarité de la diode.....	76
III.4.4.b Simultanéité de l'émission lumineuse avec le potentiel.....	77
III.4.4.c Résultats expérimentaux.....	77
CHAPITRE IV : APPLICATIONS.....	81
IV.I Etude d'un processus d'adsorption/désorption.....	83
IV.I.1 La cyanopyridine.....	83
IV.I.2 L'acide isonicotinique (INA).....	84

IV.I.2.a Voltammétrie et Raman.....	86
IV.I.2.b Expérience de couplage Raman/impédance	88
IV.II Etude d'un processus d'insertion : cas de la polyaniline.....	90
IV.II.1 Etude stationnaire	90
IV.II.1.1 Voltammétrie	90
IV.II.1.1.a Influence du pH.....	90
IV.II.1.1.b Influence de l'anion : milieu chlorure et milieu nitrique	92
IV.II.1.1.c Influence de l'oxygène dissous dans la solution à pH 3.7.....	93
IV.II.1.2 Spectres Raman stationnaires <i>in situ</i> à trois pH.....	94
IV.II.1.2.a Spectres Raman stationnaires à pH 2.5	95
(a) Raie excitatrice 632.81 nm.....	95
(b) Raie excitatrice 514.532 nm.....	96
IV.II.1.2.b Spectres Raman stationnaires à pH 3	98
(a) Raie excitatrice 632.81 nm.....	98
IV.II.1.2.c Spectres Raman stationnaires à pH 3.7.....	99
(a) Raie excitatrice 632.81 nm.....	99
(b) Raie excitatrice 514.532 nm.....	100
IV.II.1.2.d Conclusion des études concernant les spectres Raman stationnaires	101
IV.II.1.3 Influence de l'équilibre acido-basique au sein du film à pH 3.7.....	102
IV.II.2 Définition des conditions d'étude.....	103
IV.II.2.1 Influence de la concentration de l'électrolyte support.....	103
IV.II.2.2 Epaisseur maximale admissible et intensité des bandes Raman en fonction de l'épaisseur pour deux raies excitatrices ($\lambda = 514.532$ nm et $\lambda = 632.81$ nm); domaine de linéarité.....	106
IV.II.2.2.a Raie excitatrice 514.532 nm	107
IV.II.2.2.b Raie excitatrice 632.81 nm.....	109
IV.II.2.3 Linéarité - Influence de l'amplitude pour la mesure de couplage Raman/impédance électrochimique.....	110
IV.II.2.4 Seuil de formation de la pernigraniline - Caractérisation optique UV-Visible d'un film de polyaniline à pH 3	111

IV.II.3 Impédances électrochimiques - Résultats d'impédance électrochimique en milieu acide à pH 2.5, 3 et 3.7	113
IV.II.3.1 Résultats d'impédance électrochimique à pH 2.5.....	113
IV.II.3.2 Résultats d'impédance électrochimique à pH 3.....	115
IV.II.3.3 Résultats d'impédance électrochimique à pH 3.7.....	117
IV.II.3.4 Evolution des données de spectroscopie d'impédance électrochimique en fonction du pH	118
IV.II.3.5 Conclusions sur les résultats d'impédance électrochimique	120
IV.II.4 Résultats du couplage Raman/impédance	121
IV.II.4.1 Résultats du couplage à pH 2.5.....	121
IV.II.4.1.a Raie excitatrice 632.81 nm (bandes étudiées : 1330 et 1480 cm^{-1})	121
IV.II.4.1.b Raie excitatrice 514.532 nm (bandes étudiées : 1330, 1480, 1510, et 1620 cm^{-1}).....	123
IV.II.4.2 Résultats du couplage à pH 3 avec la raie excitatrice 632.81 nm (bandes étudiées : 1480 et 1330 cm^{-1}).....	126
IV.II.4.3 Résultats de couplage à pH 3.7.....	128
IV.II.4.3.a Raie excitatrice 632.81 nm (bandes étudiées : 1220, 1280, 1330 et 1480 cm^{-1}).....	128
IV.II.4.3.b Raie excitatrice 514.532 nm (bandes étudiées : 1330, 1480, 1510 et 1620 cm^{-1}).....	130
IV.II.4.4 Discussion des résultats obtenus.....	132
IV.II.5 Mécanismes et simulations	133
IV.II.5.1 Mécanisme à 3 espèces / 1 réaction électrochimique.....	133
IV.II.5.2 Mécanisme à 3 espèces / 2 réactions électrochimiques.....	137
IV.II.5.3 Simulations	140
IV.II.5.3.a Variations des concentrations stationnaires : à pH 2.5 et pH 3.7.....	141
IV.II.5.3.b Impédances.....	142
IV.II.5.3.c Concentration / potentiel pour l'éméraldine sel et l'éméraldine base à pH 2.5 et pH 3.7.....	143

IV.II.5.3.d Raman / charge pour l'éméraldine base et l'éméraldine sel en
fonction du pH à -100 mV 143

CHAPITRE V : CONCLUSION ET PERSPECTIVES147

Bibliographie.....153

ANNEXE : Fonctionnement d'un CCD..... 165

Liste des abréviation et des symboles.....169

Introduction

L'impédance électrochimique, définie comme le rapport des grandeurs complexes potentiel (E) et courant (I) dans le domaine fréquentiel sous une petite perturbation sinusoïdale, est devenue une technique largement utilisée dans le cadre de l'étude de la cinétique électrochimique de l'interface électrode/électrolyte. L'interprétation de cette mesure repose sur des modèles qui font intervenir des équations cinétiques et des équations de transport. Bien que ces modèles soient capables d'expliquer de nombreuses situations plus ou moins complexes, et en particulier de trancher entre plusieurs mécanismes équivalents du point de vue stationnaire, ils restent d'une part hypothétiques tant qu'ils ne sont pas vérifiés expérimentalement par une autre mesure, et ils ne permettent pas d'autre part une identification des espèces chimiques ou des intermédiaires présents à l'interface, ni surtout de leur attribuer le rôle -acteur ou spectateur- que ces espèces jouent dans la chaîne des mécanismes. C'est l'une des (rares) faiblesses des techniques électrochimiques.

Puisque les identifications *in situ* des réactions intermédiaires ou des espèces adsorbées à la surface de l'électrode s'avèrent jusqu'à présent extrêmement difficiles en régime dynamique par des techniques spectroscopiques, les mesures d'impédance électrochimique ont été complétées, dans les vingt dernières années, par des mesures de fonction de transfert qui impliquent d'autres grandeurs physiques, généralisant la notion d'impédance.

Parmi ces fonctions de transfert, la méthode de couplage de capacité, fondée sur l'utilisation d'un signal composite, somme de deux modulations sinusoïdales à basse (ω) et haute (Ω) fréquences, permet d'étudier la réponse de la capacité de double couche aux basses fréquences qui peut témoigner des relaxations de recouvrement et rendre compte des boucles basse fréquence dans l'impédance faradique. Cette technique permet potentiellement d'analyser directement les fonctions de transfert de la forme $\Delta\theta/\Delta E$, non accessibles à l'impédance électrochimique classique, et associées aux

recouvrements θ d'espèces intermédiaires adsorbées avec le potentiel. Cette technique récente n'a toutefois pas encore été employée avec cet objectif.

La nouvelle méthodologie développée dans ce travail associant la spectroscopie Raman à l'impédance électrochimique doit précisément répondre à cette question et fournir en outre une identification chimique des espèces adsorbées impliquées.

Le premier chapitre est une revue bibliographique qui dresse précisément un état des différents couplages existant entre la spectroscopie d'impédance électrochimique et d'autres techniques de caractérisation physico-chimique en mode dynamique. Cette analyse fournit une justification du travail présenté.

L'autre volet de ce chapitre regroupe les données actuelles sur la polyaniline, tant sur les propriétés structurales issues de la spectroscopie Raman qu'électrochimiques à partir de l'impédance électrochimique. La polyaniline est l'un des objets d'étude décrits dans le chapitre IV.

Les deux techniques de caractérisation -Spectroscopie Raman et Spectroscopie d'impédance électrochimique- ainsi que les conditions expérimentales sont présentées dans le second chapitre.

Le troisième chapitre constitue l'un des apports importants de ce travail puisqu'il y est détaillé le principe du couplage Raman/impédance, sa mise en œuvre pratique, et son étalonnage sur des systèmes modèles expérimentaux.

Dans le quatrième chapitre, la méthode ainsi définie est appliquée à deux types d'interfaces qui peuvent donner lieu à des relaxations en basse fréquence :

- Un processus d'adsorption-désorption de molécules organiques.
- Un processus d'insertion dans un film de polymère conducteur, la polyaniline.

Le premier cas n'a pas donné lieu à une étude approfondie mais a permis de montrer que la méthode pouvait s'appliquer et d'en préciser les conditions.

Le second cas a constitué l'essentiel du travail expérimental et a débouché sur une confrontation des résultats avec les mécanismes impliquant les différentes réactions d'échanges protoniques et électroniques connues pour ce polymère.

Dans la conclusion, nous avons donné quelques indications sur les limitations de la technique, à la fois d'ordre instrumental et de principe.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I.1 Les différents couplages existant entre la spectroscopie d'impédance électrochimique et une technique de caractérisation physico-chimique

I.1.1 Introduction : Généralisation de la notion d'impédance (1)

L'impédance électrochimique, définie comme le rapport des grandeurs complexes potentiel (E) et courant (I) dans le domaine fréquentiel sous une petite perturbation sinusoïdale ($Z=\Delta E/\Delta I$), est devenue une technique largement utilisée dans le cadre de l'étude de l'interface électrode/électrolyte. L'interprétation de cette mesure repose sur des modèles qui font intervenir des équations cinétiques et des équations de transport. Bien que ces modèles soient capables d'expliquer de nombreuses situations plus ou moins complexes, et en particulier de trancher entre plusieurs mécanismes équivalents du point de vue stationnaire (2, 3), ils restent d'une part hypothétiques tant qu'ils ne sont pas vérifiés expérimentalement par une autre mesure, et ils ne permettent pas d'autre part une identification des espèces chimiques ou des intermédiaires présents à l'interface, ni surtout de leur attribuer le rôle -acteur ou spectateur- qu'elles jouent dans la chaîne des mécanismes.

Les mesures d'impédance électrochimique ont été complétées, dans les vingt dernières années, par des mesures de fonction de transfert qui impliquent d'autres grandeurs physiques, généralisant la notion d'impédance. On espère ainsi obtenir de nouvelles informations (par exemple insertion/expulsion des ions dans un film de polymère) sur le comportement électrochimique de l'interface et assurer les identifications *in situ* des réactions intermédiaires ou des espèces adsorbées à la surface de l'électrode.

De nouvelles fonctions de transfert ont été définies en gardant le potentiel E ou le courant I comme entrée et/ou comme sortie et en y adjoignant simultanément la réponse du système vue par diverses propriétés physico-chimiques. Ainsi, aux grandeurs d'entrée électriques (I, E) ou non électriques (champ magnétique B, vitesse de rotation de l'électrode Ω , température T,...), peuvent correspondre des sorties

électriques (E, I) ou non électriques (Flux de matière exprimé à travers le courant limite I_{lim} , masse m, pouvoir réflecteur R, photocourant i ,...).

Dans le cas des grandeurs non-électriques, il est nécessaire d'adjoindre :

Pour les grandeurs d'entrée : un transducteur permettant de convertir la modulation sinusoïdale issue du générateur de l'Analyseur de Fonction de Transfert dans la grandeur souhaitée imposée au Système (Générateur thermique modulé, moteur asservi en vitesse avec modulation de vitesse, champ magnétique modulé,...).

Pour les grandeurs de sortie : un capteur convertissant une grandeur non-électrique en un courant ou une tension (masse modulée de l'EQCM convertie en fréquence puis en tension, électrorélectance,...).

Le dispositif expérimental permettant la mesure d'une fonction de transfert impliquant une quantité non-électrique (optique, masse, etc.) est représenté schématiquement sur la Figure 1 (1). Un capteur permet de mesurer la réponse $\Delta Y_3(t)$ de la grandeur de sortie Y_3 , celle-ci est délivrée sur l'entrée 3 de l'Analyseur de Fonction de Transfert (AFT). L'AFT peut mesurer l'impédance électrochimique ($\Delta E/\Delta I$), la fonction de transfert entre Y_3 et E ($\Delta Y_3/\Delta E$) et entre Y_3 et I ($\Delta Y_3/\Delta I$) simultanément. Si nécessaire, un second capteur peut également mesurer la réponse $\Delta Y_4(t)$ d'une seconde grandeur de sortie.

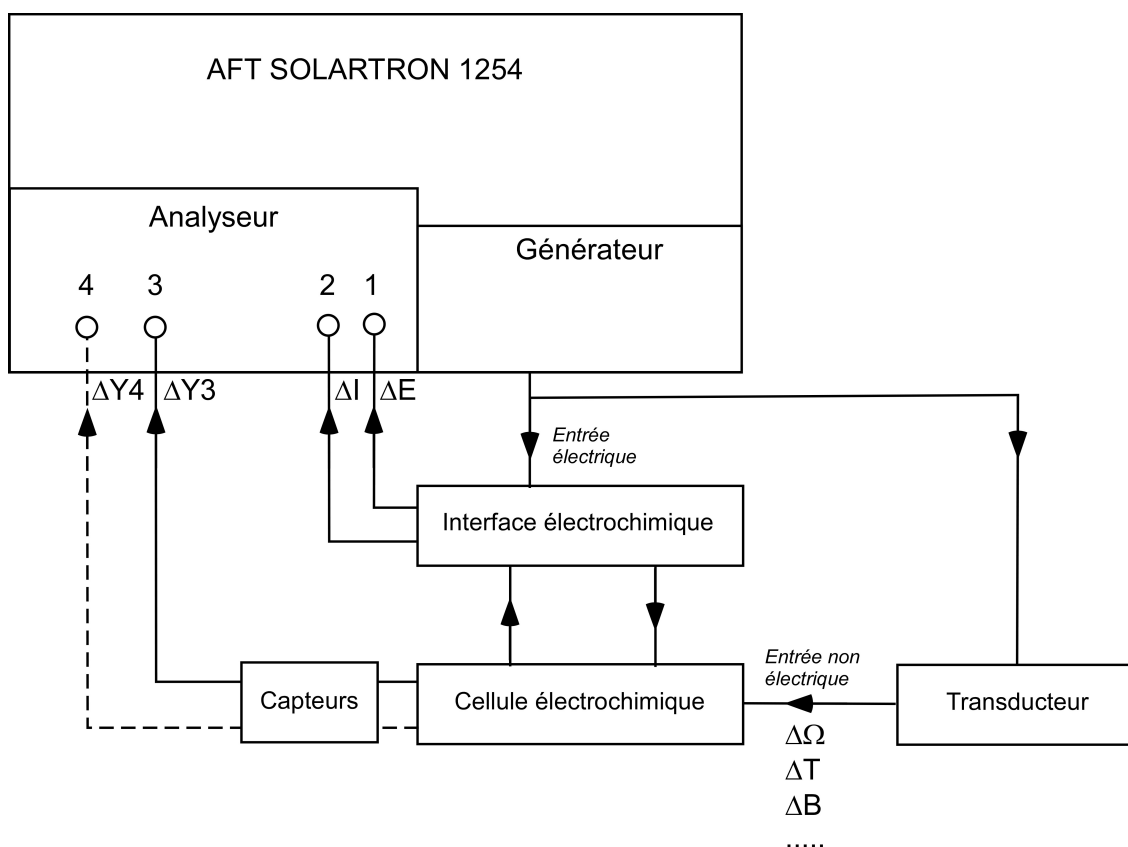


Figure 1 : Principe du montage expérimental pour la mesure des fonctions de transfert (1)

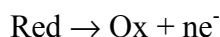
I.1.2 Le couplage entre la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la spectroscopie optique

Ce type de couplage est basé sur l'utilisation combinée et simultanée de la SIE avec une mesure optique de réflexion, absorption, diffusion ou émission de l'électrode.

I.1.2.a Transmittance / Réflectance

La réponse optique d'une interface à une perturbation sinusoïdale du potentiel conduit à définir une fonction de transfert électro-optique. Cette technique permet d'analyser en particulier les cinétiques de coloration de matériaux électrochromes comme l'oxyde de tungstène WO_3 (4, 5, 6, 7) ou des polymères conducteurs (8, 9, 10, 11, 12), mais également d'atteindre la vitesse de transfert d'électron entre espèces adsorbées (13, 14).

Toutes ces études reposent sur l'hypothèse de départ que dans la réaction :



la variation de l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce (loi de Beer-Lambert) et donc à la charge faradique. Peter (15) signale que cette hypothèse n'est plus valable si plusieurs espèces redox interviennent simultanément.

Le montage de ce couplage électro-optique peut être décrit rapidement de la façon suivante : une lumière monochromatique éclaire l'électrode de travail; la variation de l'intensité de la lumière transmise (transmittance) ou réfléchi (réflectance), convertie ou non en absorbance, modulée par le potentiel, est détectée par une photodiode, le signal amplifié est converti en tension et envoyé vers un analyseur de fonction de transfert; l'absorbance modulée est donnée par $A_m = \Delta A / \Delta E$. La comparaison avec la charge modulée (capacité, $C = \Delta Q / \Delta E = 1 / j\omega Z$) permet d'interpréter le comportement électrique des films.

En comparant la réponse de capacité et d'absorbance modulée à différents potentiels dans le plan de Nyquist, T. Amemiya et coll. (8), dans une étude sur le comportement du polypyrrole dans KCl, montrent que pour les potentiels 0.2, -0.15, et -0.3 V/ECS, les réponses de capacité et d'absorbance sont presque identiques, ce qui signifie qu'à ces potentiels le seul processus est la charge faradique du polymère ; par contre la différence à basse fréquence entre les réponses de capacité et de transmittance à un potentiel plus cathodique (-0.5 V/ECS) est attribuée à une autre réaction : l'électrolyse de l'eau ou la réduction de l'oxygène dissous.

De leur côté, L. M. Peter et coll. (15) ont étudié un film de polyaniline en analysant simultanément les réponses optiques et électriques. Les auteurs comparent les réponses de capacité et de transmittance ; les résultats montrent là aussi que les fréquences caractéristiques de relaxation sont identiques pour les deux réponses.

Par contre, dans le cas de l'insertion de Li^+ dans WO_3 , la littérature (4, 5, 6, 7) signale des différences de comportement entre la capacité et l'absorbance optique, aussi bien à haute fréquence qu'à très basse fréquence. La différence dans la partie haute fréquence est attribuée à l'existence d'une composante non-faradique dans le courant qui

est reliée à des adsorptions d'ions en surface du matériau ; la partie basse fréquence est analysée en terme de double site d'intercalation pour l'ion Li^+ dans l'oxyde.

Feng et coll. (13) utilisent les variations d'absorbance à 433 nm pour l'hème et à 592 nm pour le "Bleu de Nil" adsorbés sur graphite pour déterminer leur vitesse d'oxydation qui ne peut être atteinte par des mesures d'impédance électrochimique car masquée par la réponse de la capacité interfaciale. Le formalisme sépare là encore la contribution faradique (absorbance) de la contribution du courant total à l'électrode.

I.1.2.b Infrarouge

La technique de modulation en potentiel est utilisée dans le domaine de la spectro-électrochimie infrarouge depuis longtemps déjà. On peut citer les techniques de EMIRS (Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy) (16), SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial FT-IR Spectroscopy) (17), ou PDIRS (Potential Difference Infrared Spectroscopy) (18) pour augmenter la sensibilité de la mesure.

Dans la plupart des études infrarouges rapportées jusqu'à maintenant, seules les équipes Chazalviel (19, 20, 21), et Griffiths (22, 23) ont employé la technique de modulation en potentiel pour obtenir des informations dynamiques de l'interface électrochimique. Il ne s'agit pas de coupler la mesure optique et la spectroscopie d'impédance mais d'obtenir des informations sur la nature des bandes IR à partir de l'analyse du déphasage du signal optique.

M. Osawa et coll. (24) ont récemment développé une nouvelle spectroscopie infrarouge modulée en couplant l'interférométrie infrarouge à transformée de Fourier « step-scan », la spectroscopie d'absorption infrarouge exaltée de surface (Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy SEIRAS), et la technique de réflexion totale atténuée (ATR). Ils ont ainsi amélioré le temps d'acquisition et augmenté la fréquence de modulation maximum à 100 KHz mais l'amplitude de modulation reste élevée (+/- 400 mV). En utilisant le formalisme de Feng, ils déduisent de la réponse de la bande à 1618 cm^{-1} de la 4-mercaptopyridine adsorbée sur l'or, sa vitesse de transfert

de charge à l'électrode ainsi que le nombre d'électrons ($0.1 e^-$ par molécule adsorbée) échangés lors de l'adsorption.

I.1.2.c Fluorescence (25, 26, 27)

Cette approche spectroélectrochimique est basée sur la mesure de la modification du signal de fluorescence associée au transfert d'un ion de la phase aqueuse vers la phase organique. La fluorescence modulée en potentiel (PMF) a été appliquée en particulier pour étudier les processus d'adsorption et de transfert de charge aux interfaces polarisés liquide/liquide.

Girault et coll. (28, 29) ont développé des expressions fondamentales pour analyser les réponses de PMF. Pour un processus d'adsorption cinétiquement contrôlée, la réponse est exprimée par un demi-cercle dans le plan complexe dans lequel la fréquence caractéristique de la composante imaginaire maximum est proportionnelle aux constantes de vitesse d'adsorption/désorption. La réponse de PMF apparaît dans des quadrants différents du plan complexe selon que le processus d'adsorption a lieu dans l'une ou l'autre phase.

Les équations dans le cas d'un processus de transfert quasi-réversible sont également développées, la réponse dépendra alors du coefficient de diffusion et de la vitesse de transfert de l'ion.

En conclusion, la PMF est une technique puissante pour déterminer quels processus ont réellement lieu aux interfaces liquide/liquide, et en particulier si le transfert s'accompagne ou non d'un processus d'adsorption. Cependant, elle reste limitée à l'étude d'ions fluorescents.

Citons enfin l'article de Nagatani et coll. (30) qui passe en revue différentes méthodes spectroélectrochimiques avec modulation en potentiel, pour l'étude des interfaces solide/liquide et liquide/liquide.

I.1.3 Couplage entre Spectroscopie d'impédance électrochimique et électrogravimétrie (31, 32)

Une microbalance à quartz (33) fonctionnant en milieu électrolytique permet de mesurer des variations de masse avec une sensibilité atteignant 1ng.cm^{-2} . En régime stationnaire ou quasi-stationnaire, le changement de masse avec le temps est obtenu en mesurant directement l'évolution de la fréquence de résonance du quartz dont l'une des faces constitue l'interface électrochimique. En régime sinusoïdal, la variation de masse est obtenue en mesurant la différence entre f_w la fréquence de résonance de l'oscillateur et f_0 la fréquence de référence d'un oscillateur dans l'air ; cette différence Δf , proportionnelle à la variation de masse, est convertie en tension à l'aide d'un convertisseur fréquence-tension avant d'être analysée par l'AFT.

C. Gabrielli et coll. ont étudié l'insertion ionique par couplage de l'impédance électrochimique et de la fonction de transfert électrogravimétrique $\Delta m/\Delta E$ sur différents systèmes : WO_3 (6), polyaniline (34, 35, 36), polypyrrole (37, 38, 39) et bleu de prusse (40, 41).

Lors de l'oxydation (ou réduction) du matériau déposé sur l'électrode électrochimiquement active du quartz, des échanges ioniques à l'interface film/électrolyte viennent compenser la charge et correspondent à des changements de masse Δm .

D'après les auteurs, le mécanisme d'insertion des cations et des anions est décrit par deux étapes parallèles dans le cas d'un polymère conducteur $\langle P \rangle$.



où $\langle P \rangle$ est le polymère hôte et $\langle P, M^+ \rangle$ et $\langle P, A^- \rangle$ sont les cations et les anions insérés.

La position de la fonction de transfert $\Delta m/\Delta E$ dans le plan de Nyquist permet de séparer les différentes espèces impliquées dans les processus de compensation de charge.

Si l'anion est inséré seul, il apparaît dans le premier cadran, le cation expulsé seul apparaissant dans le troisième cadran.

Dans le cas où chaque espèce participe, les différentes boucles de la fonction de transfert correspondent à la relaxation d'une espèce, chargée ou non, impliquée dans le mécanisme d'oxydo-réduction du polymère. La Figure 2 en donne un exemple.

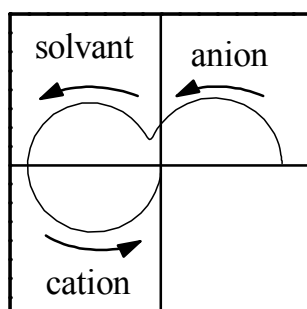


Figure 2 : Exemple de fonction de transfert $\Delta m/\Delta E$ dans le cas de l'insertion d'anions et de solvant et d'expulsion de cations

Les fonctions de transfert partielles relatives à la contribution du cation et du solvant d'une part et de l'anion et du solvant d'autre part peuvent également être déterminées. Cette approche permet ainsi de distinguer la nature des ions impliqués dans le transfert de charge, leur degré de solvation et le rôle du solvant libre en fonction du milieu d'étude.

1.1.4 Couplage entre la capacité de double couche et les processus faradiques : méthode de la modulation de capacité (42)

Il est traditionnel dans l'interprétation des mesures d'impédance de séparer a priori les processus faradiques (courant de conduction) associés aux échanges d'électrons à l'interface métal-solution des processus associés à la polarisation de l'interface (courant de déplacement) et représentés par la réponse de la capacité de double couche. Cette séparation est illustrée, dans l'analyse des mesures d'impédance

électrochimique par circuit électrique équivalent, en associant en parallèle la capacité de double couche et l'impédance faradique. C'est la représentation de Randles.

Lorsque des espèces neutres ou chargées s'adsorbent sur l'électrode, la distribution de potentiel est modifiée et cela influe sur la valeur de la capacité de double couche définie en haute fréquence. De même, la relaxation de ces charges en basse fréquence peut conduire à une pseudo-capacité d'adsorption voire à une inductance.

Il en résulte que la séparation entre la capacité de double couche et les processus faradiques est une procédure arbitraire.

La méthode de couplage de capacité repose sur l'utilisation d'un signal composite, somme de deux modulations sinusoïdales à basse (ω) et haute (Ω) fréquences : elle consiste à mesurer l'effet d'une modulation basse fréquence du potentiel (c'est-à-dire typiquement en dessous de quelques Hz) sur la réponse de la capacité de double couche mesurée simultanément à une fréquence suffisamment haute pour ne pas modifier la distribution et la relaxation des espèces à l'interface. Elle est représentée par une quantité, notée $Z_C = \Delta C_{\Omega}(\omega)/\Delta E_{\omega}$, qui montre différents comportements suivant que la capacité suit instantanément ou non les variations de potentiel. Cette quantité peut être écrite de la façon suivante (43):

$$Z_C = \frac{\Delta C_{\Omega}(\omega)}{\Delta E_{\omega}} = 2 \frac{dC_{int}}{dE} + E_0 \frac{d^2 C_{int}}{dE^2} + \frac{\Delta C_{int}^R}{\Delta E_{\omega}} \quad (3)$$

$\Delta C_{\Omega}(\omega)$ représente la modulation en basse fréquence (ω) de la capacité haute fréquence (Ω), E_0 est le potentiel de polarisation, C_{int} la capacité intégrale du système ($C_{int} = Q/E$), $\frac{\Delta C_{int}^R}{\Delta E_{\omega}}$ représente la contribution complexe (non réelle) de la modulation de la capacité intégrale.

La première situation correspond au cas d'une électrode idéalement polarisable (Hg) pour laquelle on prévoit que l'expression de Z_C ne comportera que les deux premiers termes du second membre qui s'identifient à la dérivée statique de la capacité différentielle de double couche par rapport au potentiel. Cette quantité ne dépend pas de la fréquence et le diagramme de Z_C doit se réduire à un point de l'axe réel à toute fréquence, ce que l'on observe bien expérimentalement. L'introduction d'un composé

organique comme le n-butanol introduit des relaxations basse fréquence traduisant l'adsorption-désorption de ce composé.

Dans d'autres situations comme la transpassivité du nickel ou du fer ainsi que la dissolution active du fer en milieu acide, présentées dans (43), où la capacité ne suit pas instantanément les variations de potentiel, Z_C montre une dépendance en fréquence due au troisième terme de Z_C : les boucles basse fréquence de l'impédance et celles de Z_C montrent généralement une étroite similitude, ce qui renforce la crédibilité des mécanismes réactionnels fondés sur l'hypothèse d'intermédiaires adsorbés dont la relaxation du recouvrement est invoquée pour rendre compte des boucles basse fréquence dans l'impédance faradique. Cette technique permet potentiellement d'analyser directement les fonctions de transfert de la forme $\Delta\theta/\Delta E$, non accessible à l'impédance électrochimique classique, associées aux recouvrements θ d'espèces intermédiaires adsorbées avec le potentiel.

La nouvelle méthodologie développée dans ce travail doit précisément répondre à cette question et fournir en outre une identification chimique des espèces adsorbées impliquées.

I.2 Données bibliographiques sur la polyaniline

La synthèse de la polyaniline (PANI) est connue depuis longtemps déjà. C'est en 1862 que Letheby (44) la réalise pour la première fois ; il décrit ce produit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode de platine. Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Woodhead (45) reprennent la synthèse de la polyaniline, par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium. En 1986, MacDiarmid (46) décrit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur.

I.2.1 Synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée par polymérisation oxydante du monomère aniline dissous dans une solution acide aqueuse ou organique (47). La polymérisation peut être réalisée soit par oxydation chimique, soit par oxydation électrochimique. Le processus de polymérisation et les propriétés du polymère obtenu dépendent fortement des méthodes et des conditions de synthèse (48).

I.2.1.a Méthode par oxydation chimique

De nombreuses variantes de la synthèse de la polyaniline par voie chimique existent dans la littérature (49). La polyaniline formée par oxydation chimique est généralement précipitée à partir d'une solution aqueuse contenant du peroxydisulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, de l'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique ou perchlorique, et de l'aniline. Pendant la condensation oxydante de l'aniline, la solution devient progressivement colorée et il se forme un précipité vert foncé de polyaniline. Cette méthode permet d'obtenir des quantités importantes de produit, par contre, elle nécessite au moins une étape de purification.

I.2.1.b Méthode par oxydation électrochimique

La méthode de synthèse de la polyaniline par oxydation électrochimique se réalise généralement sur des substrats de métal noble (50) ou d'oxydes conducteurs (51). Cette méthode présente des avantages par rapport à l'oxydation chimique : la polymérisation électrochimique permet de bien contrôler le processus du dépôt en enregistrant le potentiel, la charge et l'intensité du courant traversant la cellule ; elle permet de contrôler précisément la quantité de polymère déposée, donc l'épaisseur ; elle permet aussi de préparer des couches minces homogènes qui sont bien adhérentes au substrat (52). Enfin, les réactions d'électropolymérisation des polymères conducteurs permettent d'en contrôler la stoechiométrie, afin de préparer des films polymères ayant des propriétés électroactives et de bons comportements d'électrode (53).

Les méthodes de dépôt électrochimiques utilisées sont les suivantes :

- (1) la polymérisation à courant constant – méthode galvanostatique (54),
- (2) la polymérisation à potentiel constant – méthode potentiostatique (55),

(3) la polymérisation par cyclage de potentiel - méthode potentiodynamique (56, 57, 58).

On admet généralement que la méthode potentiostatique permet d'éviter les effets de suroxydation, car le potentiel d'oxydation est strictement contrôlé ; elle est également très efficace pour préparer des films épais sur une courte période. Cependant, Cui et coll. (59) montrent que la réduction due uniquement à la fixation du monomère sur la chaîne de PANI pendant le dépôt potentiostatique est incomplète. Ceci conduit à l'accumulation de PANI oxydée résiduelle et de produits d'hydrolyse dans le film.

Le film de PANI obtenu par cyclage de potentiel est très adhérent à la surface de l'électrode (59) ; cette méthode permet de suivre l'activité redox du polymère formé sur l'électrode car le premier couple redox de PANI est constamment contrôlé pendant le cyclage. Par conséquent, la polymérisation peut être arrêtée au moment où les caractéristiques voltammétriques du polymère formé sont optimales, l'inconvénient de la méthode par cyclage est qu'une grande partie du temps de dépôt correspond à des potentiels où il n'y a pas de polymérisation ; ceci explique que le rendement de cette méthode soit moins élevé que celui des deux autres (59).

I.2.1.c Influence des paramètres de dépôt

Le potentiel appliqué et la solution utilisée pendant le processus de dépôt de PANI par voie électrochimique, sont les deux paramètres essentiels qui affectent les processus réactionnels et la nature des couches finales.

Dans des conditions de potentiel appliqué convenables, Lapkowski (60) souligne que la dimérisation et la réaction ultérieure de formation du radical cation $(C_6H_5)NH_2^{\cdot+}$ donnent à PANI une structure linéaire satisfaisante avec couplage en para ; par contre, les cations nitrénium $(C_6H_5)NH^+$ formés à potentiel élevé favorisent la réaction avec l'aniline en position ortho, et entraînent des défauts de réticulation sur la chaîne de PANI.

La nature, la concentration de l'électrolyte, ainsi que la concentration de l'aniline sont également des paramètres importants. L'anion de l'électrolyte a une influence sur la vitesse de polymérisation de l'aniline ainsi que sur la conductivité de PANI. Brett et coll. (61) remarquent que la couche de PANI formée dans l'électrolyte contenant le contre-ion nitrate possède une conductivité plus élevée et une réponse électrochimique plus rapide comparée aux contre-ions perchlorate, chlorure ou sulfate.

Kitani et coll. (62) rapportent que la vitesse de croissance du film est 2.7 - 2.8 fois plus rapide dans l'acide sulfurique que dans l'acide perchlorique, nitrique ou chlorhydrique. Ce phénomène est dû à une structure poreuse et granulaire, plus facilement accessible à l'électrolyte, du polymère synthétisé en milieu sulfurique, par rapport à la structure compacte formée en milieu chlorhydrique et perchlorique (63).

Nunziante et coll. (63) remarquent que le maximum de rendement en PANI est observé dans une solution sulfurique composée d'aniline 0.25 M, de H_2SO_4 0.6 M et de Na_2SO_4 0.5 M. Une concentration élevée en H_2SO_4 entraîne la formation de nombreuses paires ioniques qui limitent la réaction entre le monomère aniline et les espèces radical-cation ; elle limite donc les sites de croissance de polymère. L'élévation de la concentration de l'aniline a un effet similaire.

I.2.2 Description des différentes formes de polyaniline

La polyaniline est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés après le polyacétylène ; elle possède des propriétés particulières par rapport aux autres polymères conducteurs. La polyaniline existe sous six formes reliées les unes aux autres par des réactions d'oxydo-réduction et des réactions acido-basiques (64, 65, 66).

Les différentes formes de PANI sont représentées sur la Figure 3, il existe plusieurs possibilités théoriques d'arrangement en fonction du nombre de cycles quinoïde (Q) ou benzénoïde (B) et de la protonation ou non protonation du groupe imine :

Leucoéméraldine base (LB) : La leucoéméraldine base est la forme la plus réduite, incolore, elle contient 4 cycles benzénoïdes (4B) séparés par des groupes $-NH-$ qui empêchent la conjugaison entre les cycles. Cette forme isolante est théoriquement stable au potentiel cathodique.

Leucoéméraldine sel (LS) : La leucoéméraldine base peut être protonée en milieu très acide, pour donner la leucoéméraldine sel. Les dosages sur des échantillons de LS traité dans des solutions de $pH = 0$ montrent qu'en pratique environ 25% des groupes NH sont convertis en NH_2^+ avec $pK_a = 2.5$ (67). La leucoéméraldine sel est isolante, comme la forme base.

Éméraldine base (EB) : L'éméraldine base de couleur bleue est la forme intermédiaire, oxydée et isolante et elle contient 3 cycles benzénoïdes et 1 cycle quinoïde (3B+1Q). Elle est obtenue par polarisation anodique ou en milieu acide faible ($pK_a = 3 - 4$) (68).

Éméraldine sel (ES) : L'éméraldine base peut être protonée en milieu acide et devient l'éméraldine sel de couleur verte, suivant la réaction : $EB + 2 H^+ + 2 A^- \rightleftharpoons ES$. Le contre ion est inséré dans le film pour assurer la neutralité.

L'éméraldine sel peut être décrite sous deux formes différentes : l'éméraldine sel bipolaronique quand les électrons sont localisés sur les sites imines protonés, ou bien l'éméraldine sel avec réseau polaronique quand les électrons sont délocalisés sur la chaîne dont l'unité est appelée semi-quinone ; sous cette dernière forme, le polymère présente une caractéristique métallique (la conductivité est supérieure à 10 S/cm) (69).

Pernigraniline base (PB) et Pernigraniline sel (PS) : La pernigraniline base pourpre est la forme la plus oxydée du polymère. Elle contient 2 cycles benzénoïdes et 2 cycles quinoïdes (2B+2Q). Cette forme isolante est stable à un potentiel anodique élevé, mais elle est sensible à la dégradation par hydrolyse en milieu aqueux. La pernigraniline base peut être protonée en milieu très acide ou en liquide ionique (70) et devient la pernigraniline sel, forme conductrice stable et réversible.

Les transitions entre les différentes formes de PANI sont réalisées par protonation et oxydation. Au cours de la polarisation électrochimique en milieu acide,

des équilibres successifs pour des potentiels croissants peuvent être observés :
leucoéméraldine base transparente → leucoéméraldine protonée transparente →
éméraldine sel verte → éméraldine base bleue → pernigraniline pourpre.

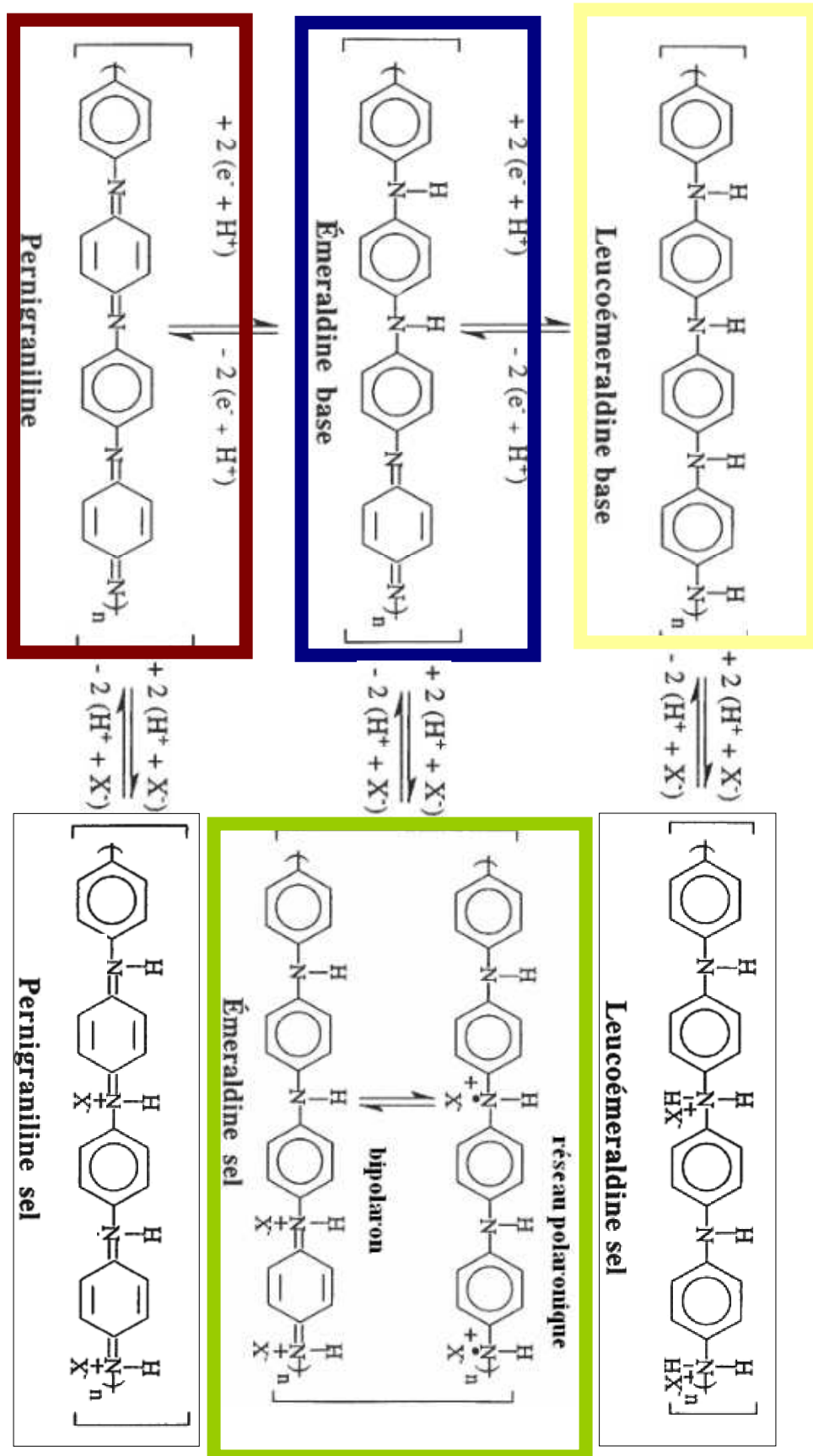


Figure 3 : Les différentes formes de polyaniline d'après (68)

Les techniques de Spectroscopie Raman et de Spectroscopie Ultraviolet-Visible sont deux méthodes bien adaptées à la caractérisation structurale des films de polyaniline ; nous présenterons ci-après pour les deux méthodes spectroscopiques, les bandes caractéristiques relatives à chaque forme de polyaniline.

I.2.3 Propriétés optiques des polyanilines

Les propriétés optiques des différentes formes de PANI ont été largement étudiées dans la littérature (71, 72). Une caractéristique importante des polyanilines s'avère être ses modifications de couleur en fonction du potentiel d'oxydation (électrochromisme) et du pH, c'est-à-dire suivant le degré d'oxydation et le taux de protonation.

Pendant le processus de dopage de ce polymère, l'insertion/expulsion de charges va induire des déformations dans les chaînes et créer des états énergétiques nouveaux. L'introduction des concepts de polaron et bipolaron permet de rendre compte des propriétés optiques observées dans les polymères conducteurs. La mesure des variations d'absorbance peut apporter des informations précieuses sur l'évolution du diagramme de bande et sur la création de nouveaux états énergétiques liés à la formation de polaron et bipolaron.

La leucoéméraldine base est isolante. La bande d'absorption optique située à environ 320 nm correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ entre le plus haut niveau occupé (HOMO) et le plus bas niveau libre (LUMO) sur les cycles benzéniques, ce qui en fait un matériau à large bande interdite.

Dans le spectre de l'éméraldine base, on observe une large bande autour de 620 nm due au transfert de charge entre le plus haut niveau occupé (HOMO, sur le cycle benzène) et le plus bas niveau libre (LUMO, sur le cycle quinone), c'est-à-dire à une transition de type excitonique (73).

Lorsque l'éméraldine base est protonée, une nouvelle absorption, de type polaronique, due à la présence de sites polarisés, a été déterminée à 450 nm par Résonance de Spin (ESR), cette valeur correspond au polaron pourvu de spin, donc isolé. Lorsque la protonation devient assez importante pour qu'il y ait association de polarons, deux situations différentes peuvent se présenter : il peut y avoir formation d'un réseau polaronique, c'est-à-dire une complète délocalisation de la charge ; il peut aussi y avoir formation de bipolarons. La bande d'absorption d'un polaron délocalisé est donnée dans la littérature à 400 nm (74). La formation du réseau polaronique s'accompagne aussi d'une absorption très large et intense du côté infrarouge, due à la formation de porteurs libres et aux transitions interchaîne (826 nm) et intrachaine (1240 nm) (75), tandis que la bande à 620 nm disparaît.

Dans la pernigraniline, en plus de la bande à 326 nm, une nouvelle absorption à 269 nm attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ sur les cycles quinones apparaît (76). La bande excitonique est légèrement déplacée vers 563 nm.

Toutefois, les valeurs des bandes optiques dépendent des méthodes de polymérisation (77). La bande excitonique a été donnée à 539 nm pour une polymérisation en mode galvanostatique et à 476 nm pour une polymérisation en mode potentiostatique. L'absorption de l'éméraldine sel à 826 nm est cependant indépendante des méthodes de préparation du film polymère. Wan (77) rapporte que ni la bande excitonique ni la bande polaronique ne dépendent de la température de polymérisation.

Les attributions des bandes d'absorption optique de la polyaniline d'après Huang et coll. (71) sont résumées dans le Tableau 1.

	Bandes d'absorption (nm)	Bandes d'absorption (eV)	Attributions
Leucoéméraldine	315 à 326	3,94 à 3,8 eV	$\pi \rightarrow \pi^*$ (B)
Emeraldine base	620	2 eV	exciton
Emeraldine sel	428	2,9eV	
	826	1,5eV	
	1240	1eV	
Pernigraniline	563	2,2eV	exciton
	269	4,6eV	$\pi \rightarrow \pi^*$ (Q)

Tableau 1 : Attributions des bandes d'absorption optique de la polyaniline d'après Huang et coll. (71)

La Figure 4 nous montre les Spectres UV-Visible de la leucoéméraldine base, de l'éméraldine base et de la pernigraniline base.

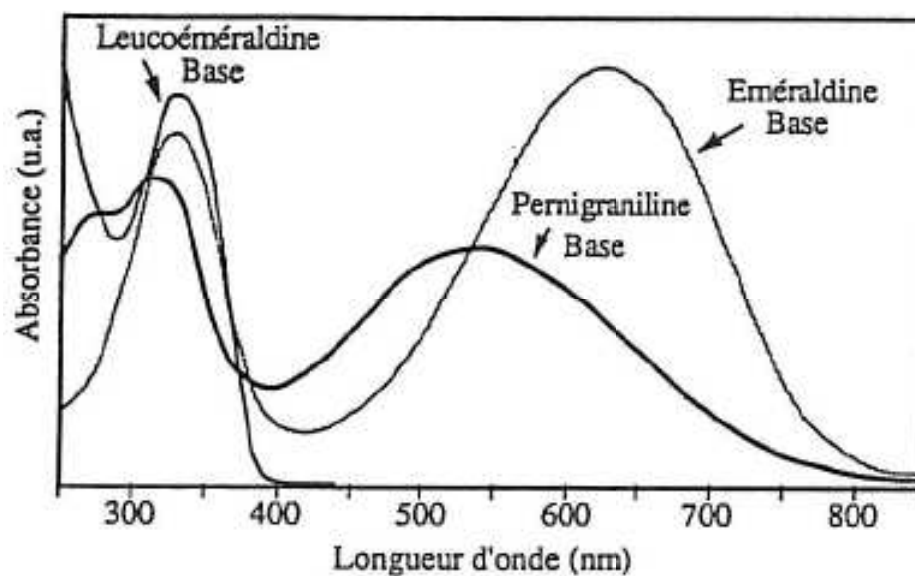


Figure 4 : Spectres UV-Visible de la leucoéméraldine base, de l'éméraldine base et de la pernigraniline (78)

I.2.4 Caractérisation structurale par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'étudier la structure de matériaux aussi complexes que la polyaniline. Elle fournit une caractérisation structurale à partir de l'observation des modes de vibration caractéristiques de la forme de polyaniline. La spectroscopie Raman permet de caractériser PANI aussi bien sous forme de poudre (79) qu'*in situ* au cours du cyclage voltampérométrique (80, 81). Par ailleurs, une méthode semi-quantitative conduisant à l'identification des différentes formes de PANI en fonction du potentiel de polarisation et du pH du milieu électrolytique a été développée (82).

Les structures vibrationnelles des différentes formes de PANI en poudre ont été caractérisées par Harada et coll. (83). Leur étude était basée sur les quatre unités structurales suivantes de PANI : le cycle benzénoïde et son cation, le radical cation et le cycle quinoïde.

Par la suite, Lefrant et coll. ont réalisé une étude vibrationnelle théorique et expérimentale des trois formes bases de la polyaniline (79), ainsi que de la forme émeraldine sel (84). Dans la leucoéméraldine base, les bandes à 1618 cm^{-1} et à 1181 cm^{-1} caractérisant le cycle benzénoïde, correspondent respectivement à des vibrations d'élongation des liaisons C-C et à des vibrations de déformation des liaisons C-H. La bande à 1220 cm^{-1} est liée aux vibrations d'élongation des liaisons C-N des cycles benzéniques.

Dans la pernigraniline base, une bande à 1579 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation C=C dans les cycles quinoïdes ; le mode de vibration d'élongation C=N est caractérisé par la bande à 1480 cm^{-1} ; les vibrations de déformation des C-H dans les cycles quinoïdes sont caractérisés par une bande à 1157 cm^{-1} .

Dans l'émeraldine base coexistent les deux vibrations d'élongation C-N et C=N. Les modes de déformation des C-H sont observés à 1162 cm^{-1} et 1182 cm^{-1} , correspondant respectivement aux C-H dans les cycles quinoïdes et à ceux dans les cycles benzénoïdes.

Dans l'éméraldine sel, la bande vers 1330 cm^{-1} caractérise la présence de sites conducteurs ou polarons ; elle correspond à la vibration d'élongation -C-N^+ . D'autres bandes Raman sont aussi observées à 1620, 1582, 1485, 1255 et 1164 cm^{-1} .

Lapkowski et coll. (85), ont étudié in-situ, en fonction du potentiel et de l'électrolyte, les états d'oxydation et de protonation de films de PANI. Bartonek et coll. (86) ont étudié la protonation de l'éméraldine base en fonction du pH. Ils ont remarqué qu'il n'y a pratiquement pas de changement du spectre Raman lorsque le pH est supérieur à 4. Pour des pH plus acides, à cause de la protonation des sites imines, le spectre Raman change, et le milieu de pH 3 constitue une limite où l'éméraldine base peut encore être protonée.

Le Tableau 2 résume les principales bandes Raman caractéristiques de la polyaniline, pour la région comprise entre $1100 - 1700\text{ cm}^{-1}$, à laquelle s'intéressent la plupart des auteurs.

	Leucoéméraldine base (79)	Eméraldine sel (84)	Eméraldine base (79)	Pernigraniline base (79)
$\nu\text{C-C (B)}$	1618	1620	1617	1606
$\nu\text{C=C (Q)}$		1582	1590	1579
$\nu\text{C-C (Q)}$		1555	1550	1555
$\nu\text{C=N}^+$		1518		
$\nu\text{C=N}$		1485	1482	1480
$\nu\text{C-N}^+$		1337		
$\nu\text{C-N}$	1219	1255	1220	1215
$\nu\text{C-H (B)}$	1181	1188	1182	
$\nu\text{C-H (Q)}$		1164	1162	1157

Tableau 2 : Attributions des bandes Raman (cm^{-1}) pour quatre formes de polyaniline

Quillard et coll. (87) montrent que l'utilisation de raies excitatrices différentes modifie considérablement les spectres Raman de la polyaniline en milieu aqueux. Avec une excitation dans le rouge (632.81 nm), proche de l'énergie de transition excitonique, les bandes correspondant aux unités oxydées sont préférentiellement exaltées. Pour des excitations dans le bleu (457.9 nm), les bandes caractérisant la structure réseau

polaronique ainsi que les formes réduites sont préférentiellement exaltées. Ces effets de résonance Raman rendent nécessaire l'enregistrement des spectres de polyaniline avec différentes raies excitatrices.

I.2.5 Impédance électrochimique d'un polymère conducteur

La plupart des études d'impédance ont été consacrées au cas de l'électrode bloquante c'est-à-dire sans espèce redox dans la solution.

Andrieux et Savéant (88) ont analysé le comportement d'un film de polymère redox en invoquant un mécanisme de hopping d'électron entre espèces oxydées et réduites du polymère. En effet, le transport de charge entre les espèces électroactives P et Q, représentant respectivement les formes réduite et oxydée du polymère, s'effectue par saut des électrons entre centres adjacents, sous l'effet d'un gradient de concentration. Le problème se ramène alors formellement à un processus de diffusion des électrons.

Nous rappellerons rapidement le calcul développé par Gabrielli et coll. (89, 90) dans le cas d'un polymère redox.

Le schéma d'une électrode modifiée par un film d'épaisseur d en contact avec une solution est donné sur la Figure 5 :

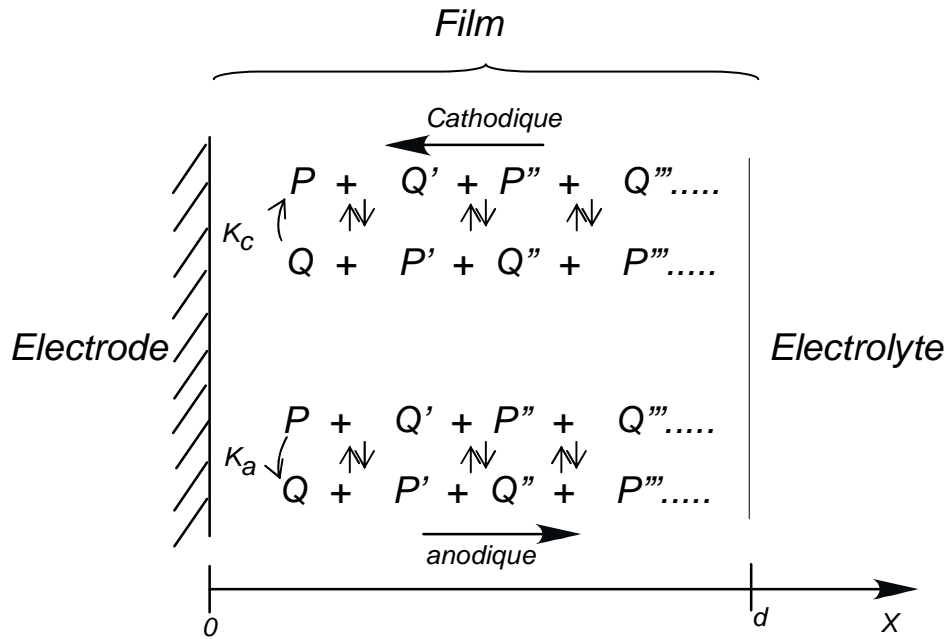


Figure 5 : Schéma du système électrode/film/électrolyte étudié.
 d : épaisseur du film de polymère rédox

Les espèces P et Q (Q étant la forme oxydée du polymère et P sa forme réduite) peuvent échanger des électrons à l'interface métal/polymère suivant le mécanisme d'oxydo-réduction :



$$\text{où } k_a = k_a^0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \text{ et } k_c = k_c^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \quad (5)$$

où η est la surtension et n le nombre d'électrons échangés (ici $n = 1$).

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

$$I_F = -FD_e \left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_0 = FD_e \left. \frac{\partial Q}{\partial x} \right|_0 \quad (6)$$

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

$$\left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_d = \left. \frac{\partial Q}{\partial x} \right|_d = 0 \quad (7)$$

Le transport de charge des espèces électroactives fixes s'effectue de façon fictive par diffusion des électrons D_e à l'intérieur du film et suit la loi de Fick :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial Q}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} \quad (8)$$

où P et Q sont les concentrations des sites redox à une distance x de l'électrode et à un instant t.

L'expression de l'impédance faradique est alors égale à :

$$Z_F(\omega) = R_{te} \times \left[1 + \frac{k_a + k_c}{(j\omega D_e)^{1/2}} \coth d(j\omega / D_e)^{1/2} \right] \quad (9)$$

Les diagrammes d'impédance dans le plan complexe se composent de plusieurs parties attribuables à divers processus.

(a) Le demi-cercle dans les hautes fréquences est caractérisé par la capacité de la double couche Cd, et la résistance de transfert de charge R_{te} à l'interface polymère/électrode.

(b) Dans les fréquences intermédiaires, la droite à 45° définit le domaine de Warburg qui représente la diffusion en milieu semi-infini et qui traduit le fait que la diffusion des « électrons » s'effectue à l'intérieur du film sur une distance inférieure à l'épaisseur du film.

(c) Une droite verticale en basse fréquence qui traduit le dopage-dédopage du film et est caractérisée par une capacité redox C_{LF} correspondant à la variation de charge du polymère. Elle représente aussi l'insertion-désinsertion des contre ions :

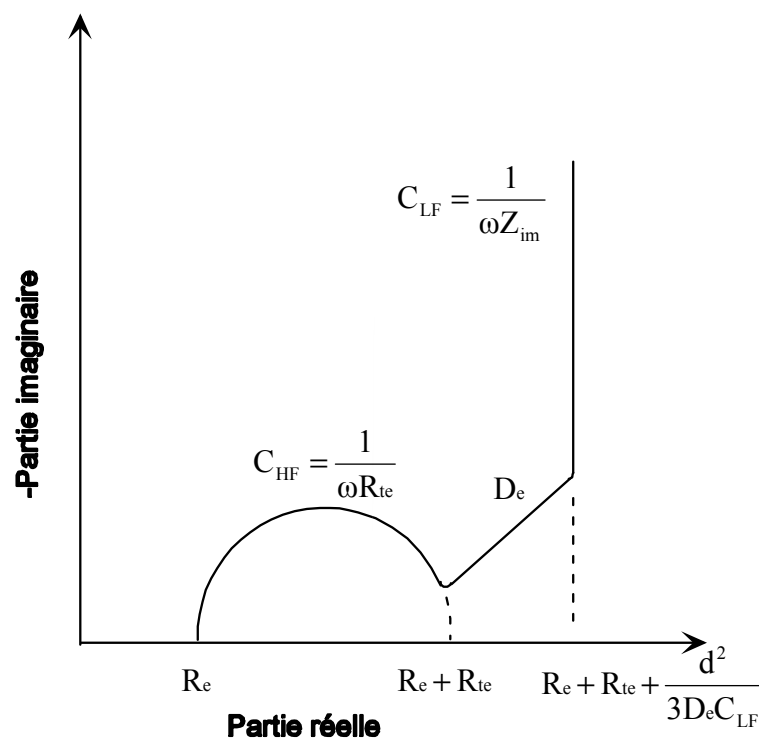


Figure 6 : Diagramme de Nyquist dans le cas d'un polymère rédox

En effet, la limitation de ces modèles tient au fait que le transport des contre-ions n'est pas pris en compte. W.J. Albery et coll. proposent une première approche dans ce sens (91, 92).

Ils suivent une démarche analogue à celle de Savéant et coll. pour décrire le transport des électrons et utilisent une équation de Nernst-Planck pour le transport des contre-ions. Ils aboutissent alors à un système d'équations correspondant à une ligne de transmission.

Une approche alternative plus rigoureuse a été développée par Vorotyntsev et coll. (93) avec une prise en compte plus réaliste des conditions physico-chimiques dans le cas d'un polymère conducteur. Nous allons détailler leur calcul.

Le système peut être décomposé en trois zones comme l'indique la Figure 7.

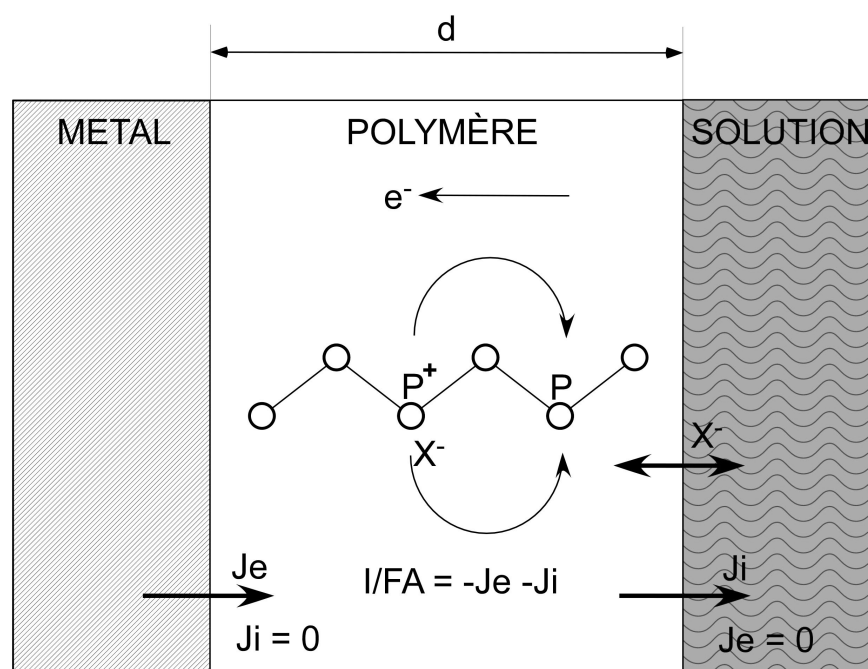


Figure 7 : Paramètres de transport intra film dans le cas d'un polymère conducteur

L'interface métal-polymère ($x = 0$) est le siège d'un échange électronique avec une charge d'espace. Il n'y a pas d'échange ionique à cette interface. J_e et J_i , les flux électronique et ionique sont alors donnés par :

$$J_e = I(t)/e \quad J_i = 0. \quad (10)$$

L'expression du courant est l'analogie d'une expression de Butler-Volmer et le transfert de charge est caractérisé par une résistance de transfert de charge électronique R_{te} .

A l'intérieur du polymère ($0 < x < d$) : il faut considérer deux types de porteurs de charge, d'une part les radicaux cations sur les chaînes conjuguées, d'autre part les contre-ions de façon à assurer la neutralité électrique. Leur déplacement est régi par l'équation de Nernst-Planck-Einstein en tenant compte du terme de diffusion et du terme de migration dans la mesure où les concentrations des porteurs de charge sont élevées dans le film. Cette approche suppose d'autre part qu'il n'y a pas d'électrolyte support à l'intérieur du film et donc que le système se ramène à un électrolyte binaire.

$$J_e = -D_e \frac{\partial c_e}{\partial x} + D_e c_e \frac{Ee}{kT} \quad (11)$$

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_i c_i \frac{Ee}{kT} \quad (12)$$

D_e et D_i étant les coefficients de diffusion des radicaux cations (électrons, polarons...) et des contre ions. La distribution du champ électrique est d'autre part définie par l'équation de Poisson (avec ϵ permittivité diélectrique de la polyaniline) :

$$\epsilon \frac{\partial E}{\partial x} = 4\pi e(c_e - c_i) \quad (13)$$

La conservation des espèces implique enfin que :

$$\frac{\partial c_e}{\partial t} = -\frac{\partial J_e}{\partial x} \quad (14)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (15)$$

A l'interface polymère-solution ($x = d$) il y a transfert ionique (le contre-ion) avec l'existence d'une seconde zone de charge d'espace. Il n'y a pas d'échange électronique à cette interface.

$$J_i = -I(t)/e \quad J_e = 0$$

De même qu'en $x = 0$, l'expression du courant est l'analogue d'une expression de Butler-Volmer et le transfert de charge est caractérisé par une résistance de transfert de charge ionique R_{ti} .

Du fait de la distribution spatiale existante, l'impédance peut être exprimée comme la somme de 3 impédances

-La résistance de transfert de charge électronique R_{te} en $x = 0$ et une capacité interfaciale en parallèle,

-L'impédance du film qui comporte la résistance électronique du film R_f , avec

$$R_f = d(D_e + D_i)C_p e^2 / kT \quad (16)$$

où C_p est le taux de dopage,

La résistance de transfert de charge ionique R_{ti} en $x = d$ en série avec une impédance de diffusion Z_w qui représente la diffusion conjointe des électrons et des contre-ions : et une capacité interfaciale en parallèle,

$$Z_w = R_f \left(4D_e D_i \omega^* \right)^{-1} \left[(D_e + D_i)^2 \coth \omega^* + (D_e - D_i)^2 \tanh \omega^* \right] \quad (17)$$

Avec la fréquence réduite ω^* définie par :

$$(\omega^*)^2 = j\omega d^2 \frac{(D_e^{-1} + D_i^{-1})}{8} \quad (18)$$

Dans le cas d'un polymère conducteur comme la PANI, $D_e \gg D_i$ et l'expression de Z_w se simplifie car seul le coefficient de diffusion du contre-ion intervient.

On peut constater que les termes de diffusion dans les expressions (9) et (17) sont semblables. Toutefois, la fréquence caractéristique dans le cas de l'expression (17) fait intervenir le coefficient de diffusion des contre-ions alors que celle donnée en (9) fait intervenir celui des électrons. D'autre part, dans l'expression de l'impédance totale apparaissent deux résistances de transfert de charge. Il a été montré par Deslouis et coll. (94) en effectuant des mesures d'impédances sur les mêmes films physiques de polymères conducteurs (PANI et Polypyrrole) en configuration « électrode modifiée » et « membrane autosupportée » que les deux types de transfert de charge (ionique ou électronique) peuvent intervenir suivant les cas.

Les impédances expérimentales analysées dans le chapitre ont été traitées au moyen de l'expression (17) pour la partie diffusion.

Des mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées sur des polymères conducteurs tels que le polypyrrole (95, 96), le polyéthylcarbazole (97, 98), les polythiophènes et ses dérivés (99) et la polyaniline (100, 101, 102) en solution sans espèce redox. Les réponses sont similaires à celles prévues par les expressions (9) ou (19).

Pour certains systèmes, la (ou les) boucle HF disparaît indiquant que le transfert de charge ionique et/ou électronique est très rapide.

Lorsqu'il existe une réaction de médiation avec un système redox en solution, Vorotyntsev et coll. ont proposé un traitement analytique de l'impédance qui rend bien compte des résultats expérimentaux (103)

CHAPITRE II

Techniques de caractérisation et conditions expérimentales

Ce chapitre présente :

- les techniques optiques pour la caractérisation des films de polyaniline.
- la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).
- les protocoles de préparation de nos échantillons.

II.1 Spectroscopie Raman (104, 105)

La spectroscopie Raman est une méthode permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. L'effet Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière par un milieu matériel (106). Découvert théoriquement par Smekal en 1923, il a été mis en évidence expérimentalement en 1928 par Sir C .V. Raman (107).

Le développement de Lasers continus dans le visible au début des années soixante a donné un nouvel essor à la spectroscopie Raman. On dispose depuis d'une source lumineuse très intense et cohérente augmentant de façon considérable la facilité de mise en œuvre de cette technique. Le microscope optique conventionnel associé au spectromètre Raman permet d'effectuer des analyses ponctuelles. L'utilisation de détecteurs CCD et de filtres de réjection pour remplacer les deux ou trois étages de monochromateurs a grandement amélioré l'accessibilité de la technique.

II.1.1 Principe

Quand on soumet un échantillon à une onde électromagnétique monochromatique, une partie du faisceau incident est transmise, une autre est réfléchi, une troisième est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique).

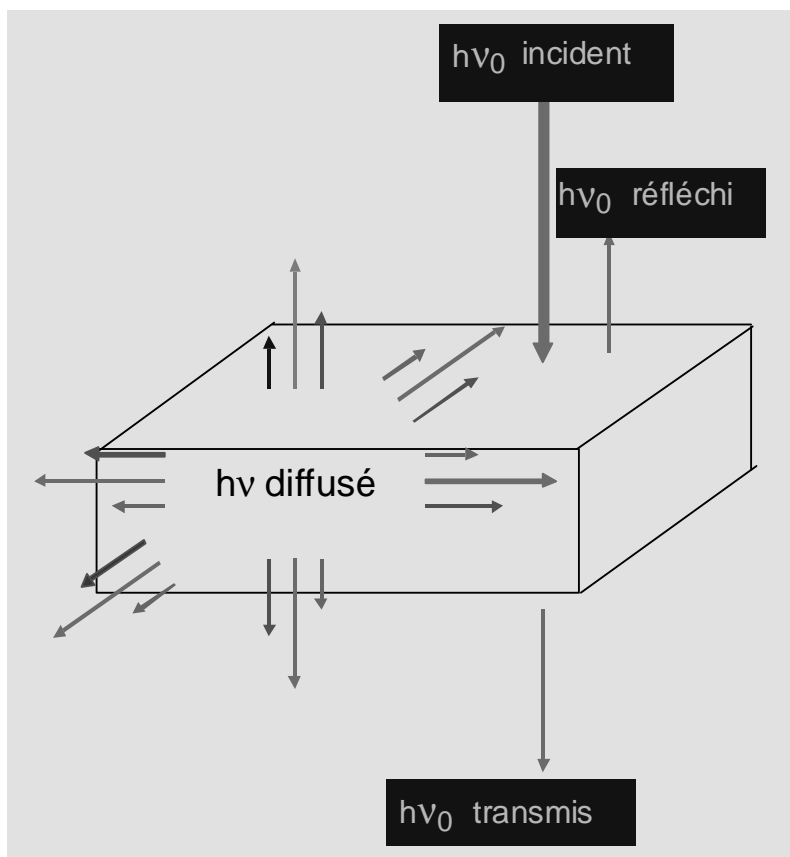


Figure 1 : Transmission, réflexion et diffusion de la lumière par un milieu matériel

L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- une composante de même longueur d'onde que celle du faisceau incident, diffusion élastique ou diffusion Rayleigh
- des composantes de longueurs d'onde différentes de celle du faisceau incident, diffusion inélastique ou diffusion Raman

Ce phénomène peut être décrit suivant deux approches : classique et quantique.

II.1.1.a Théorie classique

L'approche classique considère la molécule comme un ensemble d'atomes subissant des vibrations harmoniques simples et ne tient pas compte de la quantification de l'énergie vibrationnelle. Sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} , le nuage électronique

d'une molécule est déplacé par rapport au noyau. Il se crée alors un moment dipolaire électrique μ qui, pour une faible valeur de \vec{E} , peut se mettre sous la forme :

$$\mu = \alpha^* \vec{E} \quad (1)$$

La constante de proportionnalité α^* représente la polarisabilité de la molécule, elle exprime la facilité avec laquelle son nuage électronique peut se déformer. Si le champ exciteur est oscillant et s'écrit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2)$$

où \vec{E}_0 représente le champ à l'équilibre et ν_0 la fréquence de la radiation, le moment dipolaire μ créé est également oscillant.

Considérons le cas d'une molécule diatomique vibrant à la fréquence ν_0 . Si celle-ci effectue des vibrations harmoniques simples, sa coordonnée le long de l'axe de vibration q_v évolue périodiquement à la même fréquence et peut se mettre sous la forme :

$$q_v = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (3)$$

Si la polarisabilité change pendant la vibration, sa valeur pour une faible amplitude vibrationnelle est donnée par :

$$\alpha^* = \alpha_0^* + \left(\frac{\partial \alpha^*}{\partial q_v}\right) q_v \quad (4)$$

soit :

$$\alpha^* = \alpha_0^* + \left(\frac{\partial \alpha^*}{\partial q_v}\right) q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (5)$$

A partir de l'ensemble des équations (1) à (5), nous pouvons écrire μ sous la forme :

$$\mu = \alpha_0^* E_0 \cos(2\pi\nu_0 \cdot t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha^*}{\partial q_v} \right)_{q=0} q_0 E_0 [\cos(2\pi\{\nu_0 + \nu_v\} \cdot t) + \cos(2\pi\{\nu_0 - \nu_v\} \cdot t)] \quad (6)$$

Le premier terme de l'équation (6) décrit la diffusion élastique Rayleigh, à la même fréquence ν_0 que l'onde incidente. Les termes en $\cos(2\pi\{\nu_0 + \nu_v\} \cdot t)$ et $\cos(2\pi\{\nu_0 - \nu_v\} \cdot t)$ sont attribués respectivement à la diffusion inélastique Raman anti-Stokes et diffusion Raman Stokes. La condition nécessaire à l'activité Raman d'une

vibration est : $\left(\frac{\partial \alpha^*}{\partial q_v} \right)_{q=0} \neq 0$.

II.1.1.b Théorie quantique

A chacun des mouvements de vibration d'une molécule correspond une valeur particulière de l'énergie moléculaire V , somme des énergies cinétiques et potentielles des particules en mouvement. Il est possible de représenter sur un diagramme les états énergétiques V_0, V_1, V_2 etc. d'une molécule. Chaque niveau est repéré par une valeur entière du nombre quantique de vibration ($\nu = 0, 1, 2, \dots$).

L'interaction de cette molécule avec des photons peut donner lieu à plusieurs types de transitions. Si l'énergie des photons incidents est très supérieure à l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels, on observe un phénomène de diffusion. L'interaction du photon et de la molécule porte cette dernière à un niveau d'énergie plus élevé. Ce niveau intermédiaire ne correspond pas à un état énergétique stable et le système revient à l'un des niveaux permis en émettant un photon. Deux cas peuvent être envisagés :

- le niveau final est identique au niveau initial. Le photon diffusé aura même énergie que le photon incident, c'est la diffusion Rayleigh.

- le niveau final est différent du niveau initial. La molécule peut gagner ou perdre de l'énergie, et le photon diffusé aura une fréquence différente de celle du photon exciteur, c'est la diffusion Raman.

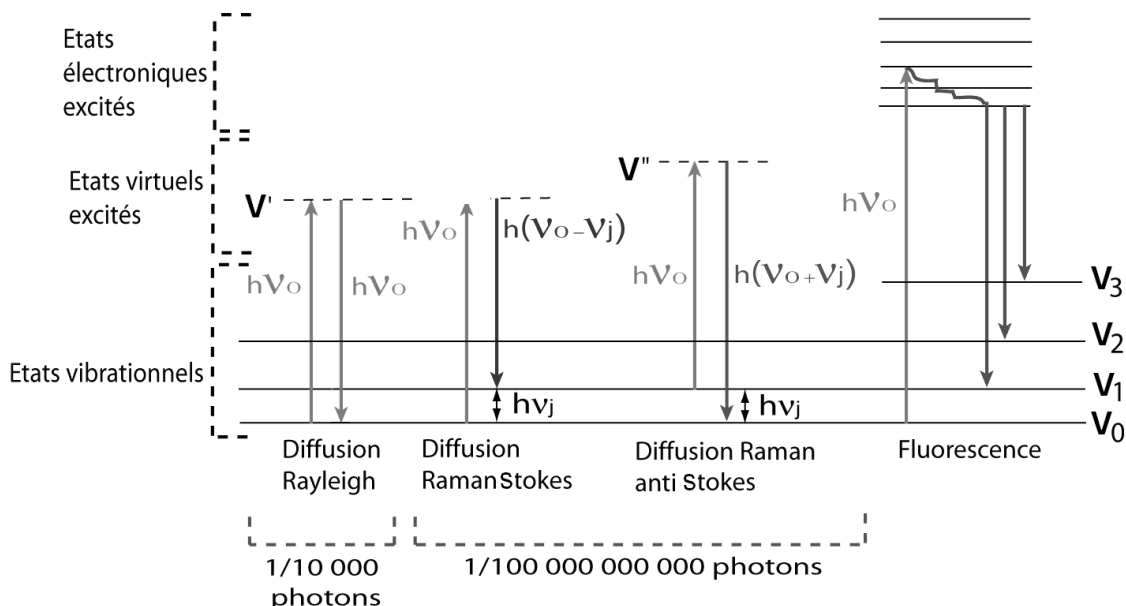


Figure 2 : phénomènes de diffusion et de fluorescence caractérisés à l'aide des niveaux d'énergie de vibration moléculaire

Si la molécule gagne de l'énergie ($v = 0 \rightarrow v = 1$), la fréquence du photon diffusé sera inférieure à la fréquence du photon exciteur. C'est la diffusion Raman Stokes. Si la molécule perd de l'énergie ($v = 1 \rightarrow v = 0$), la fréquence du photon diffusé sera supérieure à la fréquence du photon exciteur. C'est la diffusion Raman Anti-Stokes.

La Figure 3 représente schématiquement un spectre Raman. Le rayonnement dont la fréquence n'a pas été modifiée donne naissance à la raie Rayleigh. De part et d'autre de cette bande de diffusion élastique, on obtient les raies symétriques Raman Stokes et Anti-Stokes. Conventionnellement les raies Raman ne sont pas repérées par leur nombre d'onde absolu $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ exprimé en cm^{-1} , mais par le nombre d'onde relatif $\Delta\bar{\nu}$, caractéristique de la molécule et indépendant du choix de la radiation excitatrice.

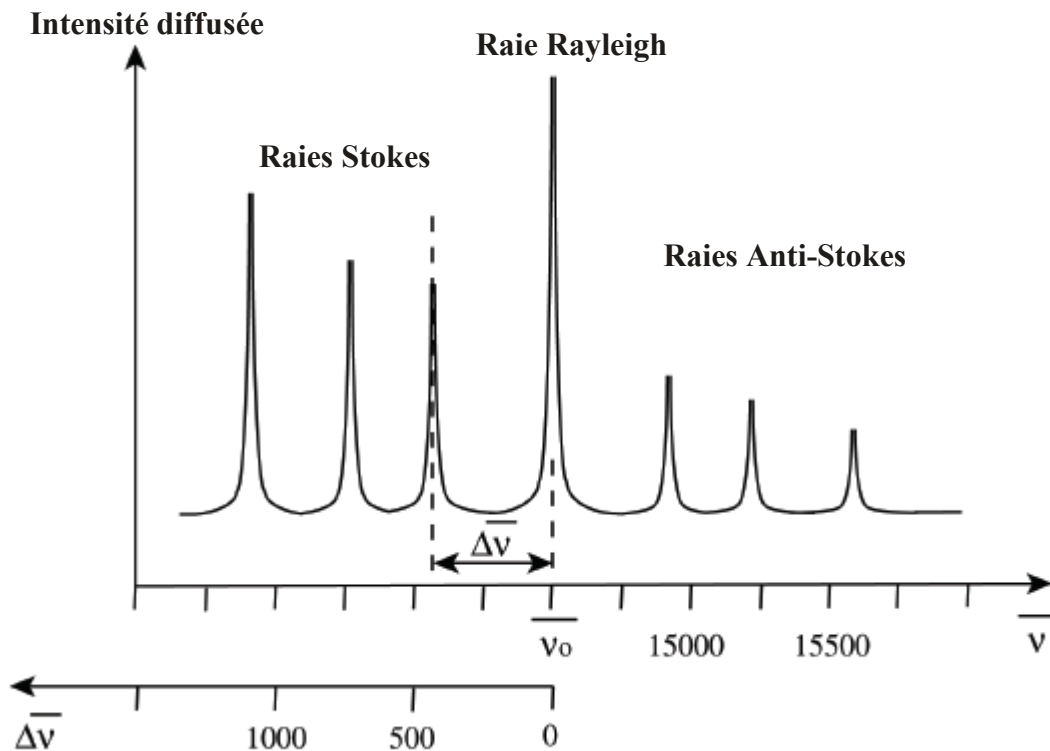


Figure 3 : Représentation schématique d'un spectre Raman

Si on suppose que le système est en équilibre thermique à température ambiante (300 K), alors la répartition des molécules sur différents états énergétiques s'exprime, selon la distribution de Boltzmann par :

$$\frac{N_{v+1}}{N_v} = \exp\left(\frac{-\Delta V}{kT}\right) \quad (7)$$

où N est le nombre de particules sur l'état considéré ; k la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) ; T la température absolue ; ΔV l'écart énergétique entre le niveau v et $v+1$.

On en déduit que le niveau inférieur est le plus peuplé et que la population décroît exponentiellement en fonction de l'énergie du niveau supérieur considéré. Ceci explique que la transition Stokes, généralement utilisée en pratique, a une plus grande probabilité d'être observée que la transition anti-Stokes et par conséquent explique aussi l'intensité des bandes correspondantes.

II.1.2 Intensité du signal Raman

Dans le cadre de l'approche classique l'intensité du signal Raman est définie par :

$$I_R = I_0 \sigma_j D \delta \quad (8)$$

où I_R et I_0 sont respectivement l'intensité Raman et l'intensité incidente (en watts), D la densité de dipôles émetteurs, δ le chemin optique du Laser dans le matériau et σ_j la section efficace de diffusion du dipôle à la fréquence ν_j .

En pratique, cette intensité va dépendre des caractéristiques du spectrophotomètre (angle solide de collection, trajet optique dans l'appareil, rendement quantique du CCD,...), de la longueur d'onde du Laser utilisé, de la nature du dipôle émetteur mais sera proportionnelle à la concentration de l'espèce si toutes ces données sont constantes pendant l'expérience.

II.1.3 Intérêt et inconvénients

Le grand intérêt de la spectroscopie Raman est la possibilité de mesures *in situ* sous polarisation en solution aqueuse, la présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman. De plus, en prenant certaines précautions, l'analyse Raman est non destructive.

Cette technique présente cependant deux inconvénients majeurs :

1. La faiblesse du signal Raman : on peut l'augmenter en accroissant le temps d'acquisition et/ou la puissance du Laser monochromatique, mais il faut éviter la dégradation de l'échantillon par échauffement.
2. L'effet de fluorescence qui n'est pas un phénomène de diffusion, mais d'émission et qui peut être beaucoup plus intense que l'effet Raman, lorsqu'elle se produit, et qui se traduit par un important bruit de fond se superposant et masquant le spectre de l'échantillon.

II.1.4 Appareillage de spectroscopie Raman

Les analyses sont réalisées avec un LABRAM de la société Jobin-Yvon Horiba. La configuration de travail associée à l'équipement nécessaire est décrite ci-dessous :

- Une lumière monochromatique intense (domaine du visible) délivrée par un Laser intégré Hélium-Néon rouge (13mW) permettant de travailler à 632,8 nm ou par un Laser Argon extérieur de la société Melles Griot possédant plusieurs raies, en particulier 514 et 488 nm. Un jeu de filtres neutres permet de limiter la puissance du faisceau incident. Dans ce travail, nous avons choisi un filtre D1 (densité optique 1) pour obtenir le signal Raman maximum dans la limite des effets thermiques.
- Un microscope confocal OLYMPUS BX40. Le microscope est équipé d'une platine motorisée micrométrique XY (90×60mm) permettant l'analyse ponctuelle ou en ligne. Le rayonnement diffusé est collecté à 180° (rétrodiffusion) favorisant le rapport d'intensité pour les échantillons absorbants. L'objectif utilisé pour les mesures *in situ* est un objectif à immersion dans la solution avec une ouverture numérique de 0.8, qui permet de s'affranchir du dioptre eau/air, et collecte le maximum de signal Raman, il possède une distance de travail de 3 mm. Une caméra vidéo couleur permet l'observation de la surface de l'échantillon.
- Un filtre optique coupe bande (filtre notch). Il sert à filtrer à la fois l'émettrice et le signal de diffusion Rayleigh. Le spectre est accessible à partir de 150 cm⁻¹.
- Un système d'analyse dispersive et de détection, composé des éléments suivants :
 - o Un spectromètre à simple étage (assurant une collecte optimale du signal Raman) de distance focale 300mm
 - o Une fente d'entrée réglable selon la résolution spectrale souhaitée (conservée à 100µm). La résolution spectrale est d'environ 3 cm⁻¹ à 632.81 nm.
 - o Un collimateur constitué de deux lentilles achromatiques permettant d'éclairer le réseau en faisceaux parallèles.

- o Un réseau de diffraction 1800/tr/mm qui sépare les différentes composantes de la lumière diffusée.

- o Une optique de focalisation qui projette le spectre dispersé sur le détecteur.

- o Un détecteur CCD (Charge Coupled Device (1024×256 pixels) refroidi par effet Peltier à l'air. Sa plage de détection est de 900 cm^{-1} pour la raie 632.8 nm et de 1500 cm^{-1} pour la raie 514.5 nm, pour un spectre centré à 1300 cm^{-1} .

- L'acquisition et l'exploitation des spectres stationnaires sont effectuées avec le logiciel Labspec.

II.2 Transmittance Optique

Dans notre travail, un spectrophotomètre HITACHI U-4001 à double faisceau est utilisé pour les mesures optiques. Il est équipé d'une sphère intégratrice qui permet d'effectuer des mesures de transmission ou de réflexion totale ou spéculaire dans une gamme spectrale entre 240 nm et 2600 nm.

Le spectrophotomètre possède deux sources lumineuses, une lampe à décharge de deutérium qui fournit la lumière dans la région de l'ultraviolet (240 nm-340 nm), et une lampe à iodure de tungstène dans celle du visible et du proche infrarouge (340 nm-2600 nm).

Le spectrophotomètre est équipé d'un double monochromateur. Le premier est à prisme du type Littrow, le deuxième monochromateur utilise deux réseaux de diffraction pour disperser la lumière, un premier réseau à 1200 traits/mm pour la région de l'ultraviolet et du visible, et un deuxième réseau à 480 traits/mm pour la région du proche infrarouge.

Le spectrophotomètre est équipé de deux détecteurs avec recouvrement des plages de mesure et lissage entre les zones de recouvrement. Dans le domaine du proche infrarouge (850 nm – 2600 nm) le détecteur est du type PbS refroidi, et dans le domaine UV – Visible (240 nm – 850 nm) il s'agit d'un photomultiplicateur.

L'acquisition et le traitement numérique des spectres stationnaires sont réalisés par un micro-ordinateur équipé d'un logiciel approprié.

II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.3.1 Appareillage pour la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées avec un potentiostat Autolab[®] PGSTAT 30 (Eco Chemie B.V) équipé d'un module pour mesure d'impédance, capable de fonctionner dans la gamme de fréquence 10^{-3} Hz - 1 MHz et de délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 300 mV ; il est piloté par le logiciel FRA (Frequency Response Analyser).

Les paramètres expérimentaux sont les suivants :

Fréquence initiale	10^5 Hz
Fréquence finale	10^{-2} Hz
Amplitude rms de la perturbation en potentiel $ \Delta V $	5 mV
Echantillonnage lors du balayage en fréquence	5 points/décade

II.3.2 Circuit électrique équivalent

Le circuit électrique équivalent développé à partir du modèle de Vorotynev et coll. (103), développé dans le chapitre I est schématisé sur la Figure 4. Ce modèle tient compte non seulement du processus de dopage/dédopage et de la diffusion, mais également de la conduction du film et de la contribution de l'interface film/métal. La contribution des trois zones identifiées dans la Figure 7 du chapitre I se présente comme la mise en série de trois circuits élémentaires. Le premier circuit représente l'interface électrolyte/film, le deuxième circuit représente le film, le troisième circuit représente l'interface film/métal.

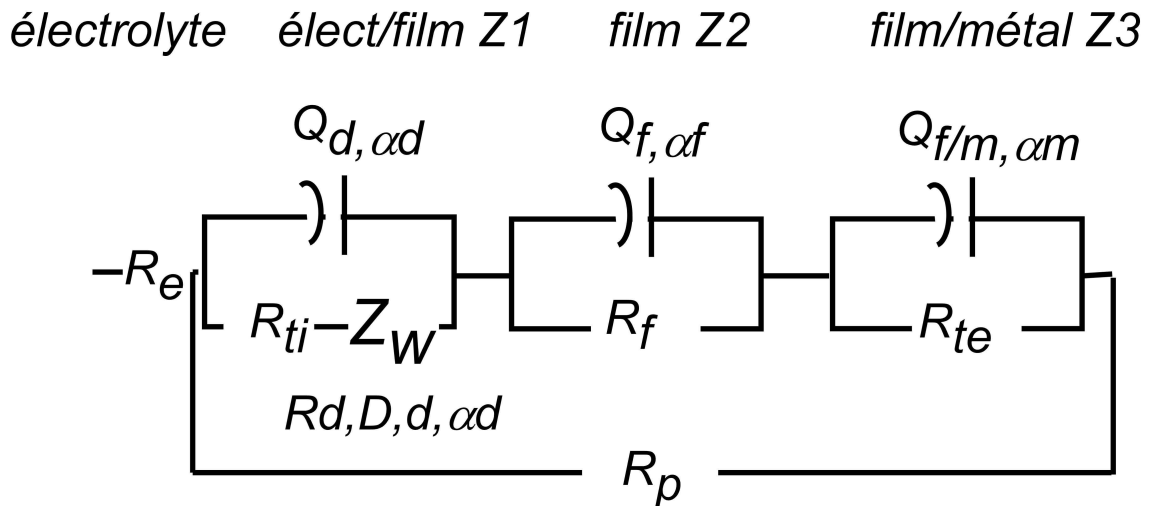


Figure 4 : Circuit électrique équivalent utilisé pour simuler les résultats de SIE

Dans ce modèle :

R_e : est la résistance d'électrolyte entre l'électrode de référence et la surface du polymère.

R_{ti} : la résistance ionique due au transfert des contre ions à l'interface solution/polymère.

R_f : la résistance associée au processus de transport de charge électronique dans le film.

R_{te} : la résistance associée au processus de transfert de charge électronique (à l'interface du film polymère / métal)

R_p : la résistance correspondant au processus électrochimique parasite en parallèle avec le comportement bloquant du polymère

Z_w : l'impédance de diffusion à travers le film polymère (Warburg), définie par :

$$Z_w = Rd \times \frac{\coth \sqrt{(j\omega d^2/D)^{\alpha d}}}{\sqrt{(j\omega d^2/D)^{\alpha d}}} \quad \text{où } d \text{ est l'épaisseur du film, } D \text{ le coefficient de diffusion}$$

mixte dans le film.

Pour conserver une généralité aux situations rencontrées avec un film réel, les capacités ont été remplacées par des éléments à phase constante (en anglais CPE pour « constant phase element ») qui sont responsables de la dispersion en fréquence observée et que l'on attribue généralement à des facteurs géométriques (rugosité, distribution de sites isolants ou conducteurs, milieu désordonné), électriques (distribution spatiale des courants et des potentiels) ou chimiques (hétérogénéité de composition à la surface de l'électrode). De même, pour tenir compte d'une distribution des chemins diffusionnels dans le film, un exposant de même nature que les CPE (αd) a été introduit.

Dans ces conditions, une impédance de nature capacitive s'écrit :

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$$

où Q représente l'élément à phase constante (unité $F.m^{-2}.s^{\alpha-1}$) et α l'exposant CPE.

Les valeurs des différents paramètres sont ajustées selon la méthode du programme simplexe (108).

II.4 Préparation des échantillons

II.4.1 Substrat : couche mince d'or/mica

Dans ce travail, une couche mince d'or déposée sur mica a été choisie comme substrat conducteur pour déposer le film de polyaniline. Le mica est utilisé pour ses propriétés d'isolant électrique, sa grande résistance à la chaleur et sa stabilité chimique. Nous avons choisi ce type de substrat afin de garantir un dépôt de polyaniline sur une surface propre et reproductible. Les couches minces d'or/mica ont été réalisées dans notre laboratoire par une technique d'« évaporation sous vide » (109). Nous décrirons ici rapidement cette méthode.

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couche mince (généralement métallique), utilisée notamment dans la fabrication microélectronique. Le matériau à déposer est évaporé sous vide dans une enceinte hermétique, le vide permettant aux particules d'atteindre directement le support où elles se recondensent à l'état solide.

L'évaporation sous vide repose sur deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat. Le dépôt s'effectue sous un bon vide (en général 10^{-3} à 10^{-4} Pa) ce qui fait que les atomes évaporés ne subissent pratiquement pas de collision et se déplacent en ligne droite entre la source d'évaporation et leur condensation sur les substrats.

Le montage expérimental est présenté sur la Figure 5.



Figure 5 : Vue générale du montage d'évaporation sous vide

II.4.1.a Conditions de dépôt

Les dépôts ont été effectués sur les micas fraîchement clivés qui présentent une surface ultra plate et propre ; les pièces clivées sont fixées sur un support d'acier et transférées immédiatement dans la chambre de dépôt pour éviter toute pollution par l'atmosphère ambiante ; le pompage est ensuite déclenché.

Pour améliorer l'adhérence entre le film d'or et le mica (110, 111, 112, 113, 114, 115), nous avons chauffé les micas à l'aide de lampes halogènes jusqu'à une température d'environ 450 °C. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple fixé dans le support métallique des micas.

L'or à évaporer est placé dans une nacelle en tungstène, fixée à la verticale du support de mica à une distance de 27 cm, et chauffée par le passage d'un fort courant (par effet Joule). Nous avons fait varier la puissance de chauffage pour contrôler la vitesse de dépôt. Une microbalance à quartz placée sur le support des micas nous donne après calibration, la vitesse d'évaporation et l'épaisseur du film d'or.

II.4.1.b Mesure de l'épaisseur des couches minces

Pour établir la courbe d'étalonnage de l'épaisseur des dépôts or/mica, nous avons utilisé la méthode nucléaire de rétrodiffusion élastique Rutherford (RBS) ainsi que des mesures optiques.

La rétrodiffusion élastique de Rutherford (RBS) est une méthode d'analyse de la composition des régions proches de la surface des solides (de $x=0$ à quelques microns de profondeur) basée sur l'observation des pertes d'énergie d'un faisceau incident de particules chargées au cours de son interaction (collisions élastiques) avec les atomes constituant la cible à analyser. Le spectre énergétique des particules rétrodiffusées va permettre d'identifier les masses des atomes de la cible, leur position en profondeur ainsi que leur concentration.

L'épaisseur de film peut être obtenue par la formule suivante :

$$d = \frac{n(\text{atome/cm}^2)}{N(\text{atome/cm}^3)}$$

où n (atome/cm²) est le nombre d'atomes par unité de surface, obtenu par la mesure de RBS, et où N (atome/cm³) est la densité atomique, obtenue soit à partir de la densité du matériau (g/cm³), soit à partir du nombre d'atome de l'élément dans la maille, divisé par le volume de la maille.

Les mesures ont été réalisées sur l'accélérateur Van de Graaff SAFIR (Système d'Analyse par Faisceaux d'Ions Rapides) de l'Institut des Nanosciences de Paris.

Des mesures d'absorption optique ont été réalisées. La Figure 6 présente les spectres d'absorption de films d'or d'épaisseurs 65, 50 et 47 nm respectivement. La calibration de l'épaisseur des films a été réalisée en comparant l'absorbance à 498 nm à l'épaisseur déduite par mesure RBS (Figure 7).

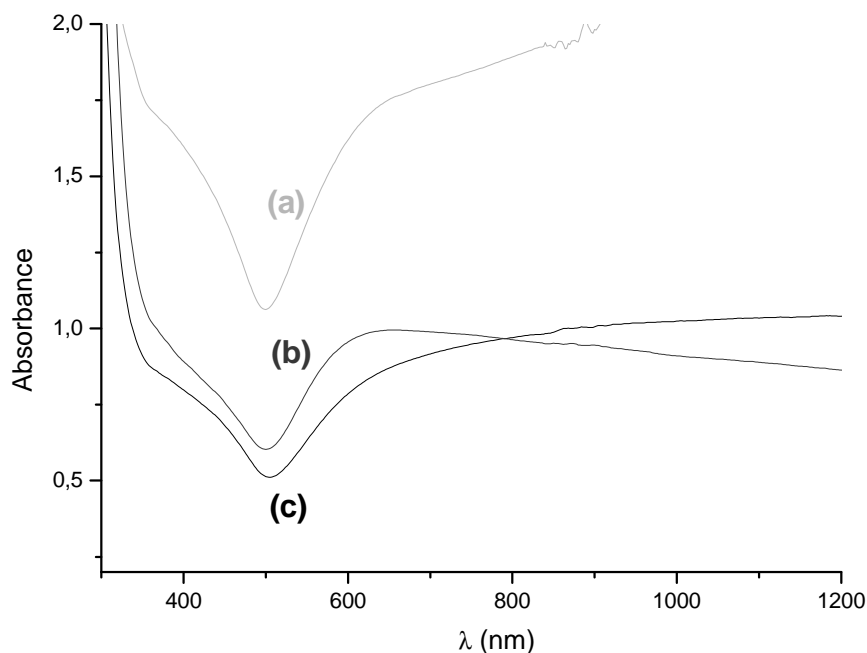


Figure 6 : Spectres d'absorption du film d'or en fonction de l'épaisseur (a) 65 nm (b) 50 nm (c) 47 nm

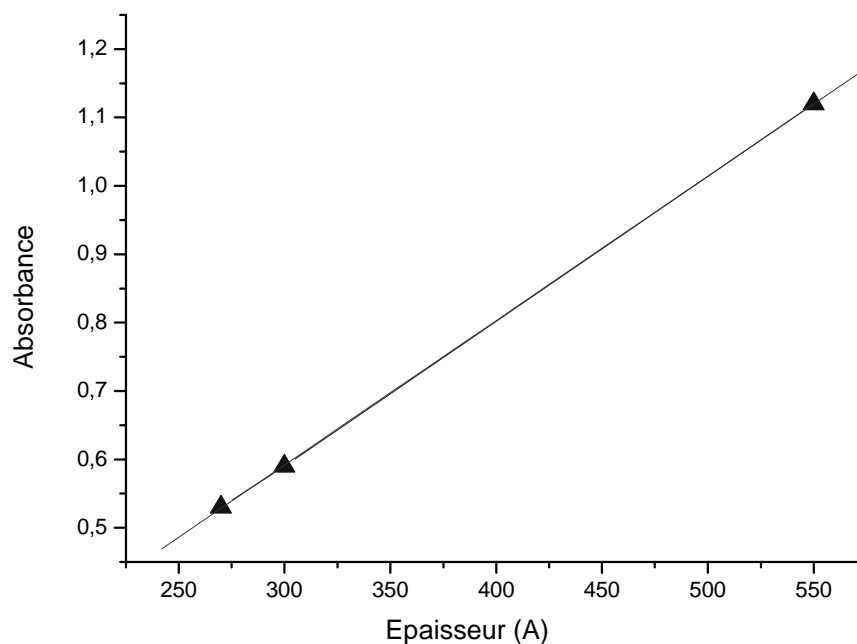


Figure 7 : Courbe d'étalonnage de l'épaisseur du film d'or

L'absorbance des films suit la loi de Beer-Lambert pour les épaisseurs que nous utilisons. Ceci nous a également permis d'étalonner la microbalance à quartz du dépôt sous vide.

II.4.2 Préparation du film de polyaniline sur le substrat or/mica

Nous avons adopté la méthode potentiodynamique pour la préparation du film de polyaniline, l'avantage de cette méthode est donné dans le chapitre I.2.1.

Electrode de référence et contre électrode :

Nous utiliserons une électrode au sulfate mercurieux dans une solution de K_2SO_4 saturée (ESS). Tous les potentiels indiqués dans ce travail sont donnés par rapport à cette électrode. Son potentiel à 25 °C est de + 658 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène. La contre électrode est constitué d'une grille de platine. Sa superficie est élevée pour que la chute ohmique soit localisée au voisinage immédiat de l'électrode de travail, assurant la reproductibilité des mesures.

Electrode de travail :

Le substrat or/mica est recuit à la flamme (116) jusqu'à ce que la surface d'or soit parfaitement hydrophile ; le substrat est introduit dans la solution de dépôt, le contact électrique étant assuré par une pince en cuivre. Un film de vernis Lacomit® isole une surface active constante et en situant le niveau d'immersion de l'électrode au milieu du film de vernis, nous évitons un dépôt inhomogène dû à l'interface solution/air.

L'ensemble du montage du dépôt électrochimique est présenté sur la figure 8 :

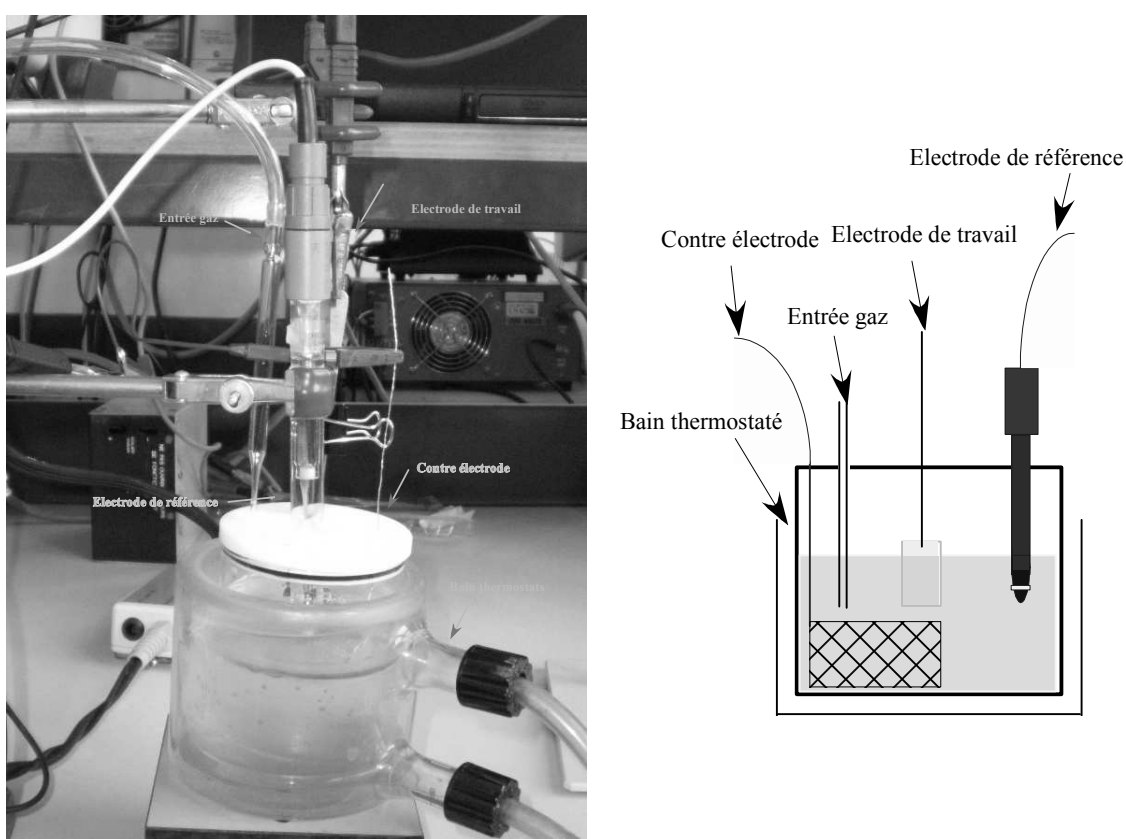


Figure 8 : Cellule électrochimique pour le dépôt de la polyaniline

L'électropolymérisation est effectuée dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M et d'aniline 0.15 M (distillée avant utilisation pour éliminer les impuretés), par voltammétrie cyclique avec une vitesse de balayage de 50 mV/s, entre -600 et +245 mV/ESS sous atmosphère d'argon. La solution est thermostatée à 10 °C tout au long du dépôt, de façon à assurer des conditions reproductibles. Le film obtenu, de couleur bleu-vert, est ensuite rincé dans l'acide sulfurique 0.5 M, afin d'éliminer l'aniline monomère.

Les micrographies des films de polyaniline sur or ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage à canon à émission de champ de marque ZEISS modèle Ultra 55.

La figure 9 présente la morphologie du film de polyaniline obtenue par microscopie électronique à balayage, cette figure peut être comparée à celle d'un film d'or avant dépôt de polyaniline. À l'échelle du SEM-FEG, le film de polyaniline est homogène, les trous qui subsistent après le dépôt du film de polymère correspondent aux parties du mica non recouvertes d'or.

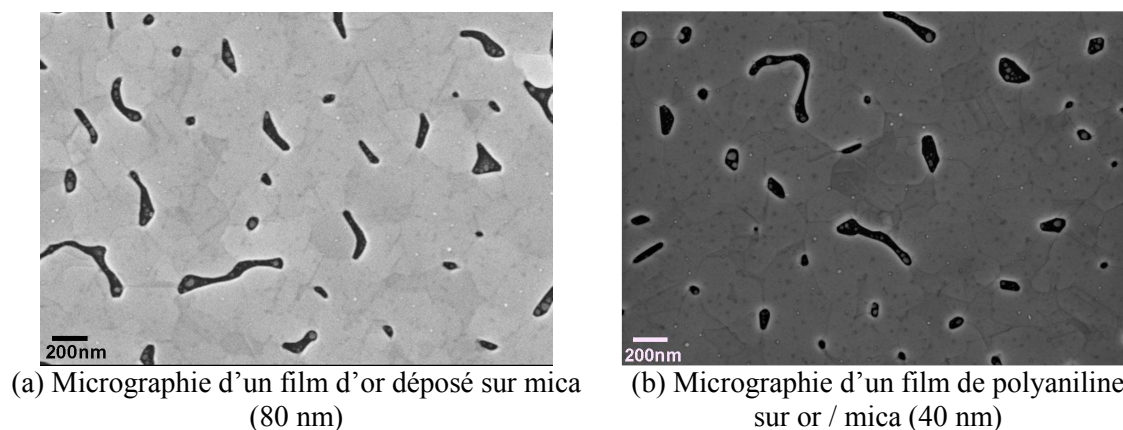


Figure 9 : Micrographie d'un film d'or et d'un film de polyaniline

L'épaisseur du film est obtenue par la mesure de la charge positive lors d'un cycle dans l'acide sulfurique 0.5 M sans aniline, en considérant que $1 \text{ mC} \times \text{cm}^{-2}$ correspond à 10 nanomètres (117). Le voltammogramme caractéristique de l'électrodéposition est présenté sur la Figure 10.

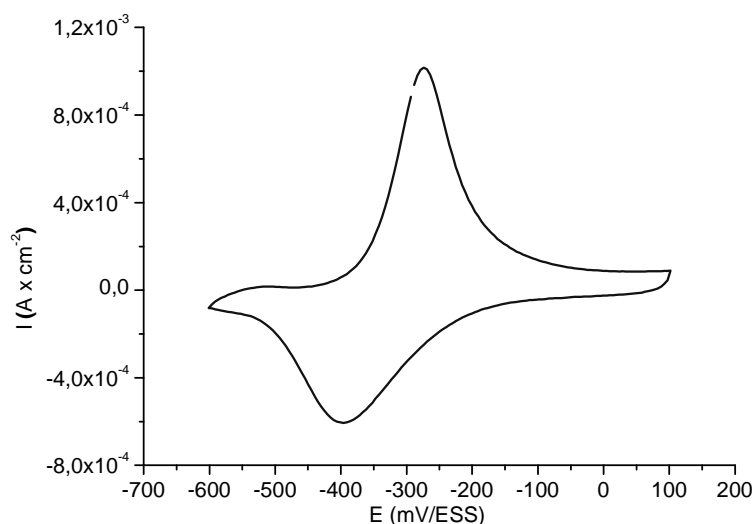


Figure 10 : Voltammogramme d'un film de polyaniline de 40 nm déposé sur or, milieu H_2SO_4 0.5 M, vitesse de balayage 50 mV/s

Cellule spectro-électrochimique

La cellule spectro-électrochimique, placée sous le microscope du spectromètre Raman, permet d'observer la surface de l'échantillon et d'en faire l'analyse Raman *in situ* en fonction du potentiel. Le montage est représenté sur la Figure 11.

L'électrode de travail est posée horizontalement ; une surface active de 0.2 cm^2 est délimitée par un joint torique assurant l'étanchéité de l'ensemble; la contre électrode est placée autour de l'électrode de travail ; un couvercle adapté permet de réaliser l'étude en milieu désaéré.

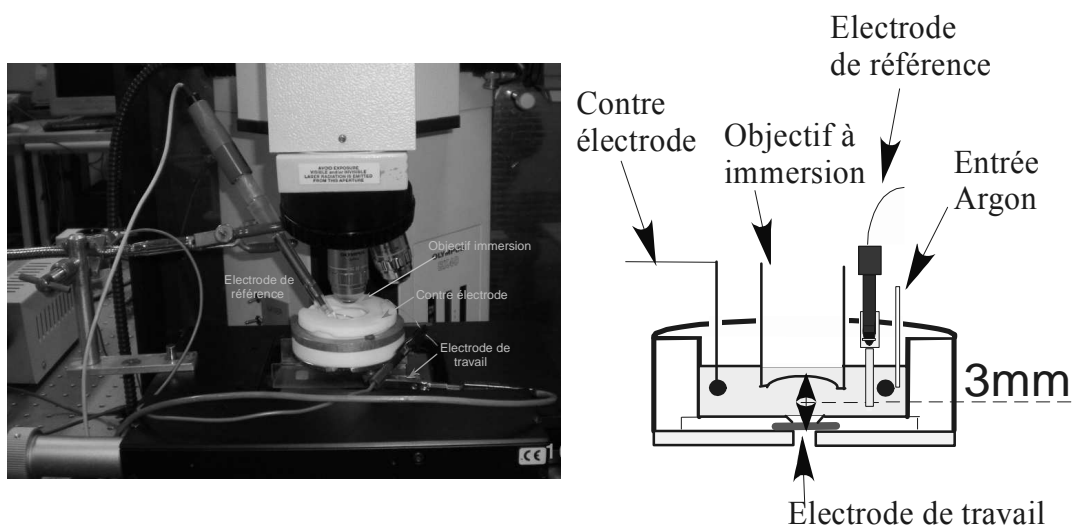


Figure 11 : cellule spectro - électrochimique

CHAPITRE III

Couplage Raman/Impédance : son principe et étalonnage

III.1 Schéma de principe

Le montage permettant le couplage Raman/Impédance est schématisé par la Figure 1 ci-dessous.

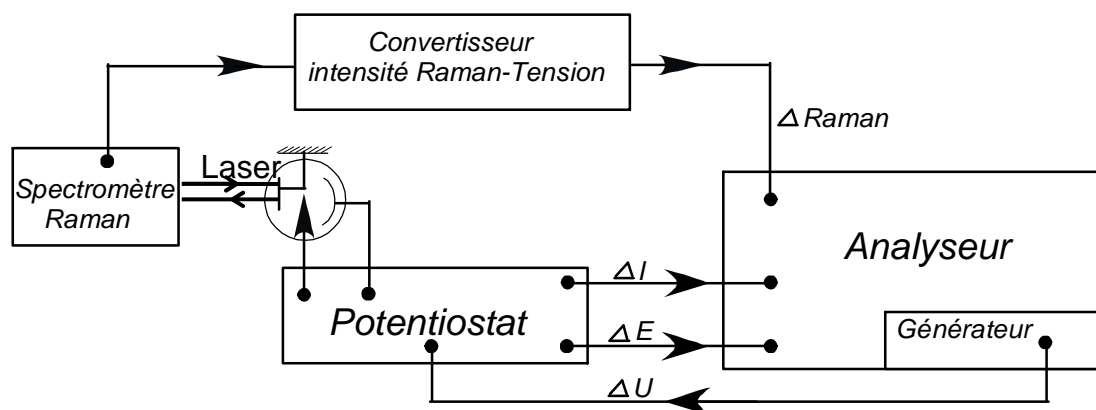


Figure 1 : Schéma du montage pour le couplage Raman/Impédance

L'analyseur génère un signal de perturbation $\Delta U(t)$ qui est envoyé vers le potentiostat ; celui-ci délivre le signal de perturbation $\Delta E(t)$ et, en régulation potentiostatique, la réponse $\Delta I(t)$.

Par ailleurs, un faisceau Laser éclaire l'électrode de travail ; la variation de l'intensité d'une bande Raman modulée par le potentiel est détectée à l'aide d'un CCD. On suppose que la variation de l'intensité de chaque bande Raman est proportionnelle à la concentration de l'espèce diffusante. L'intégration de cette bande est convertie en tension et envoyée vers l'analyseur de fonction de transfert.

L'analyseur de fonction de transfert peut ainsi mesurer simultanément l'impédance électrochimique $\Delta E/\Delta I$, ainsi que les fonctions de transfert Raman/potentiel et Raman/intensité données respectivement par $\Delta Raman/\Delta E$ et $\Delta Raman/\Delta I$.

III.2 Signal Raman analysé : Considérations générales

III.2.1 Acquisition du spectre Raman en mode ligne

De façon à minimiser l'échauffement de l'échantillon par le Laser, nous avons adopté la configuration mode ligne disponible sur le spectromètre Labram pour l'acquisition des spectres Raman. Son principe consiste à intercaler un miroir vibrant et une lentille de champ dans le trajet optique du faisceau Laser incident. Par suite, le Laser balaye une ligne d'environ $30\ \mu\text{m}$ (objectif x50 à immersion) à la surface de l'échantillon au lieu d'une tache. La lumière émise par cette ligne est ensuite projetée sur la fente d'entrée du spectrographe, puis sur la direction y du CCD.

La Figure 2 présente deux images du CCD prises en mode point et en mode de ligne sur le silicium.

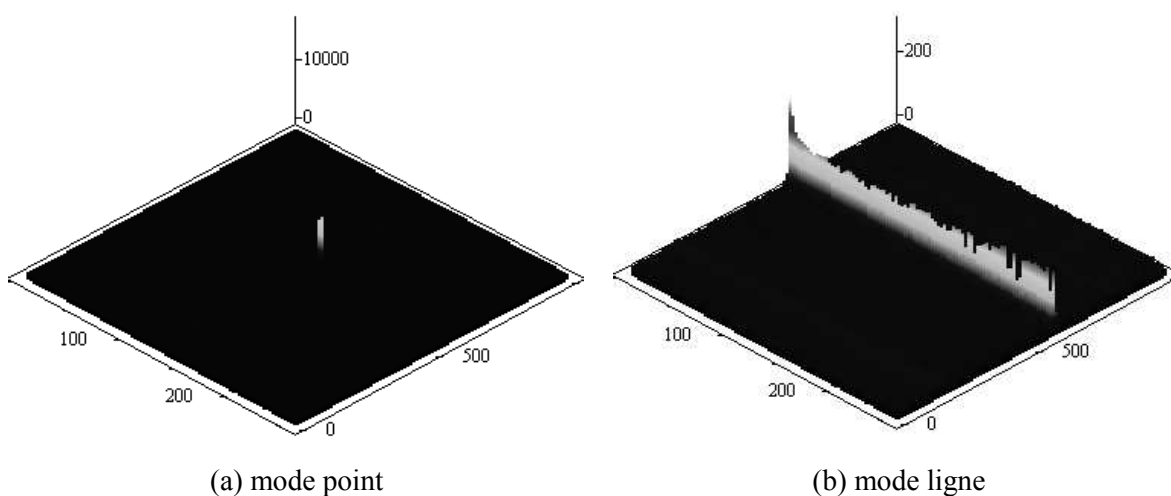


Figure 2 : Image CCD du silicium en mode point (a) et en mode ligne (b)

En mode point, la bande du silicium à $520\ \text{cm}^{-1}$ est située entre les pixels 120 et 140 de l'axe y (Figure 2a). En mode ligne, la bande apparaît sur tous les pixels de l'axe y (Figure 2b).

La sommation des intensités entre les pixels 1 et 256 (axe y) conduit à une intensité de la bande Raman quasi-égale à celle du mode point si on néglige la perte de photons due

à la modification du trajet optique. Nous réalisons ainsi une moyenne des possibles inhomogénéités locales de la surface.

III.2.2 Définition de l'intensité d'une bande Raman

Nous avons défini l'intensité de la bande Raman par la somme des pixels compris entre deux valeurs choisies après soustraction de la ligne de base passant par deux points également choisis dans le spectre (affectés des valeurs moyennes de N pixels voisins) ainsi que montré sur la figure 3.

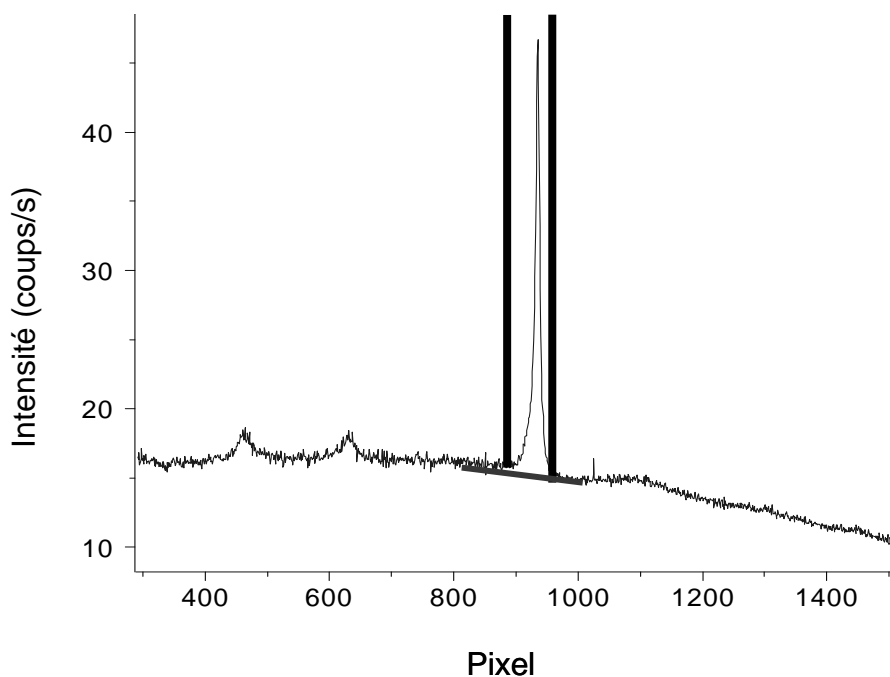


Figure 3 : Définition de l'intensité d'une bande Raman (somme des valeurs entre les deux traits verticaux, ligne oblique soustraite)

Cette définition ne pose pas de problème dans le cas de bandes bien isolées ; par contre, si le spectre Raman se présente sous la forme d'un massif de bandes superposées, comme dans le cas de la polyaniline, nous allons introduire une erreur de mesure.

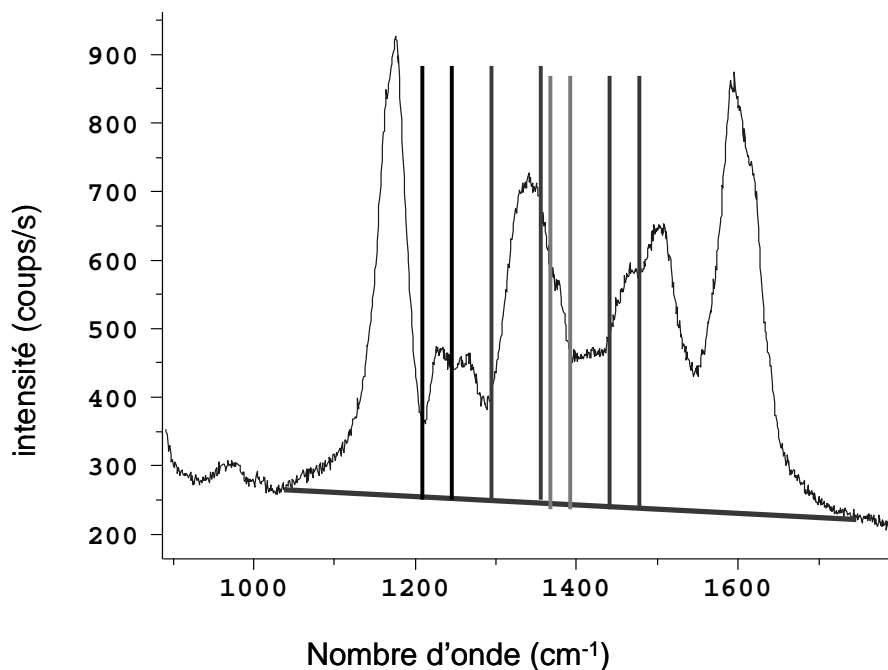


Figure 4 : Définition de l'intensité des bandes à 1220 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} des bandes Raman de la polyaniline (spectre enregistré à -100mV , $\text{pH } 3.7$, temps d'exposition 5s)

Nous avons estimé cette erreur en prenant 25 spectres représentatifs de notre expérience et en les traitants soit par nos définitions des bandes Raman analysées représentées sur la figure 4, soit par deux procédures de déconvolution.

Nous avons tout d'abord enregistré une série de spectres de 5 secondes chacun pendant que le polymère était soumis à une variation sinusoïdale du potentiel entre -120 et -80 mV/ESS , fréquence 100mHz , à $\text{pH } 3.7$ en milieu sulfurique et déconvolué le spectre correspondant au potentiel médian (-100 mV).

Dans le premier cas de déconvolution (type 1), le pourcentage gaussien/lorentzien était laissé libre.

Dans le deuxième cas toutes les bandes étaient lorentzienne sauf la bande à 1330 cm^{-1} qui a un profil gaussien pur (type 2). Le résultat de ces deux déconvolutions est donné sur la Figure 5.

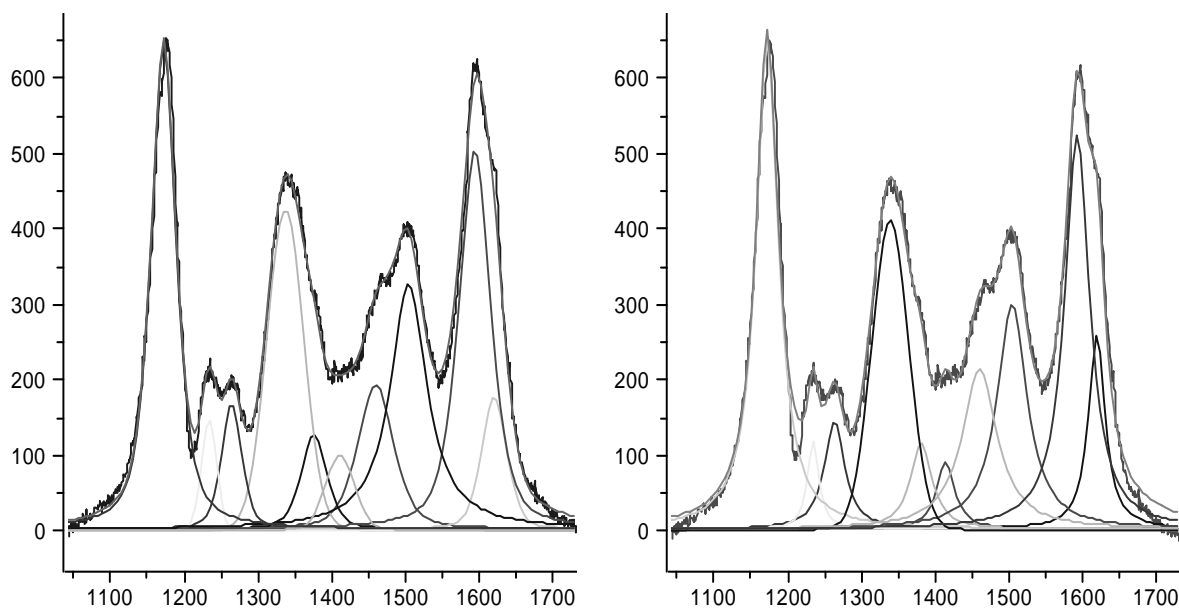
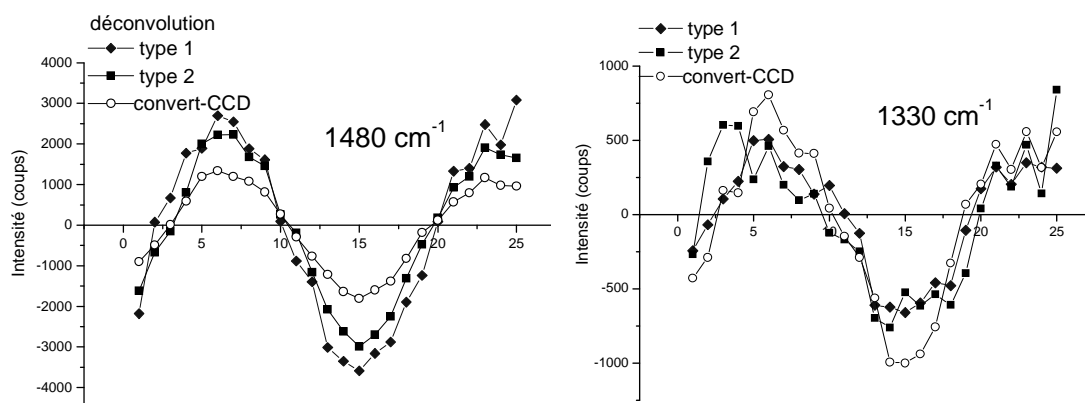


Figure 5 : Traitement d'un spectre de polyaniline par deux procédures de déconvolution type 1 et type 2

Nous avons ensuite déconvolué les 25 spectres obtenus sur un cycle de potentiel en gardant fixe la largeur à mi-hauteur et le pourcentage gaussien/lorentzien pour chacune des bandes. Les seuls paramètres libres sont la position de la bande et son intensité. Les variations d'intensité ainsi obtenues ont été comparées avec celles de notre définition de la bande. La figure 6 représente le résultat obtenu par les trois méthodes sur les variations d'intensité des bandes à 1490, 1330, 1220 et 1370 cm^{-1} .



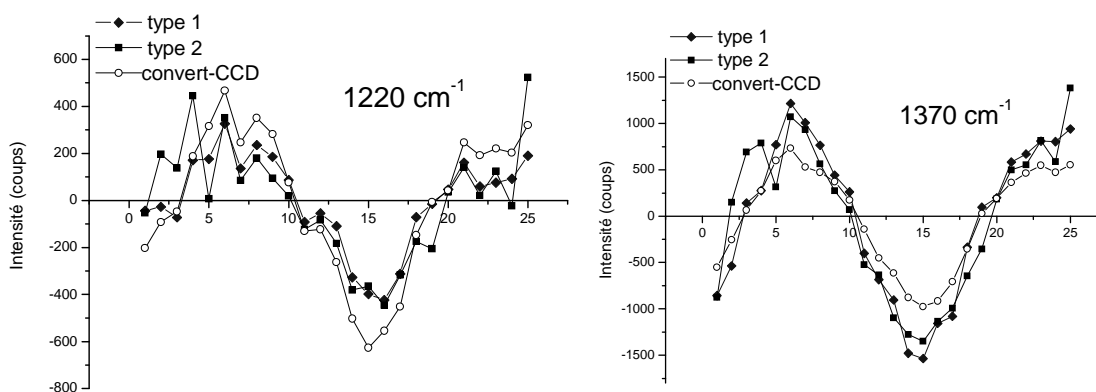


Figure 6 : Evaluation sur 25 spectres des variations d'intensité des bandes à 1480, 1330, 1220 et 1370 cm^{-1} selon trois méthodes différentes

Nous observons des différences non négligeables dans les intensités, par contre les trois signaux sont en phase. Il est à remarquer que deux déconvolutions, pourtant voisines, montrent également des variations notables d'intensité de bande. Nous assumerons donc notre définition d'intensité de bande Raman comme représentative des variations du signal.

III.2.3 Conversion intensité Raman/ tension

Notre expérience de couplage dynamique nécessite une lecture en "temps réel" des images obtenues sur le CCD, ce qui n'est pas possible à partir du logiciel Labspec fourni avec le spectromètre. Nous avons donc utilisé le logiciel fourni par le fabricant du CCD (Wright Instr. Ltd) afin d'accéder aux différents paramètres qui nous permettront de lire directement les images du CCD.

o Paramètres de lecture

La zone de lecture dépend de la dimension physique du CCD, dans notre cas 1024x256 pixels maximum. Les bords d'image dans la dimension du nombre d'onde sont éliminés (9 premiers et 19 derniers pixels). Par contre dans la dimension y tous les pixels sont utilisés.

Le "binning" (sommation de plusieurs pixels) est utilisé sur l'ensemble des pixels de l'axe y du CCD.

La vitesse de lecture lente minimise le bruit de lecture.

Le gain de lecture, coefficient multiplicatif appliqué aux valeurs lues, (high = 4) minimise le bruit d'électronique.

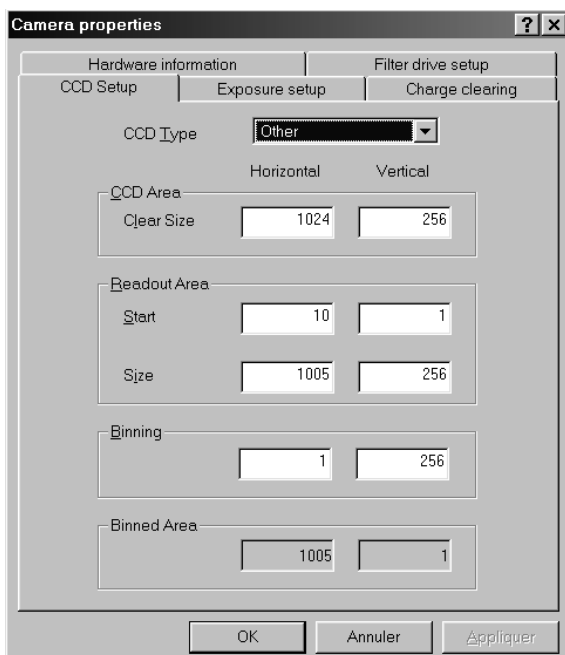
o *Nettoyage des pixels (clear)*

Cette opération vide tous les pixels de leurs charges et les réinitialise pour l'opération suivante. C'est l'intégralité des pixels du détecteur qui sont vidés. Le nettoyage des pixels s'effectue dans le noir (intercalation d'un volet sur le trajet lumineux), pixel par pixel, avec deux cycles de nettoyage.

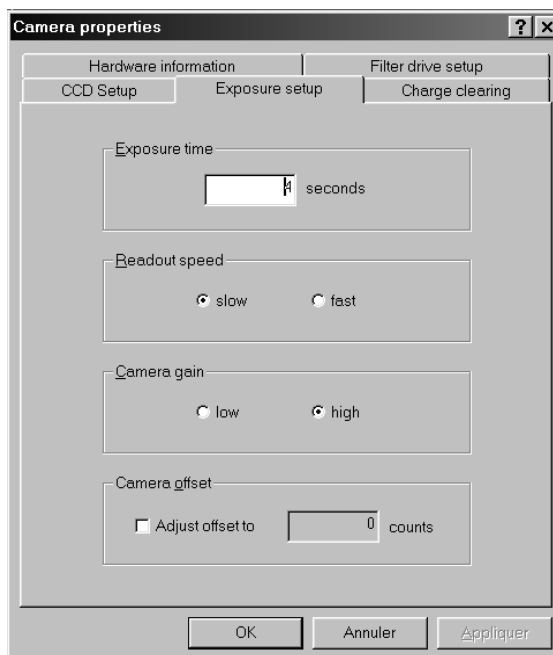
o *Le temps d'exposition*

Il correspond au temps pendant lequel les charges s'accroissent dans les pixels.

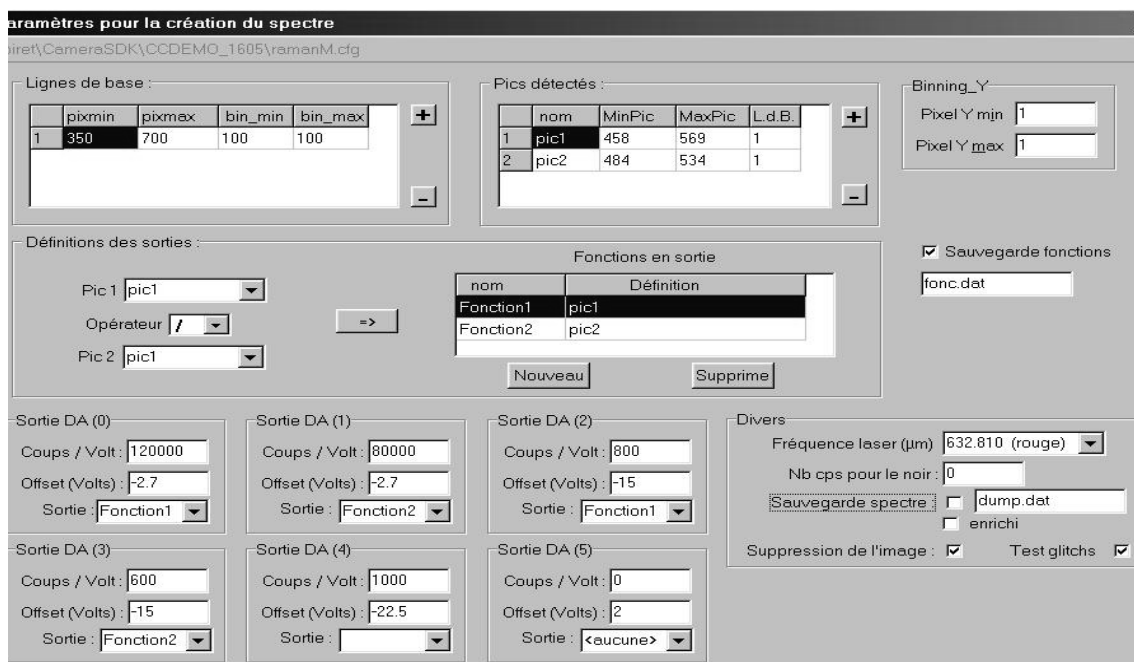
Les différents paramètres du CCD sont accessibles dans les fenêtres de départ de l'expérience, reproduites sur la Figure 7.



(a) Paramètres de pixel



(b) Paramètres de temps d'exposition



(c) Paramètres pour la conversion du spectre

Figure 7 : Logiciel convert-CCD (a) Paramètres de pixel (b) Paramètres de lecture (c) Paramètres pour la conversion du spectre

III.2.4 Logiciel convert-CCD

A partir de la lecture des 996 valeurs représentant l'intensité Raman lue par chaque pixel de l'axe x (le spectre), un logiciel appelé "convert-CCD" a été développé au laboratoire par P. Rousseau. Il permet de définir une bande Raman et de convertir son intensité en tension.

Il comprend trois fonctions principales :

- Définition d'une ligne de base

Une droite est définie entre deux pixels choisis dans le spectre, affectés de l'intensité moyenne d'un nombre choisi de pixels voisins, puis elle est soustraite du spectre

- Définition de la bande Raman analysée

Sommation des intensités des pixels entre deux valeurs définies, chaque bande pouvant être affectée de sa propre ligne de base (ainsi que discuté précédemment).

- Programmation de la carte DA

A chacune des 6 sorties de la carte est affectée une fonction prédéfinie à partir de l'intensité des bandes Raman . Dans la suite de ce travail nous n'avons utilisé que la sortie directe de l'intensité de la bande analysée. Deux paramètres sont nécessaires pour la conversion en tension : l'offset en volts et le nombre de coups par volt :

$$VRaman = (Intensité/nombre\ de\ coups\ par\ volt) - offset$$

L'offset et le nombre de coups sont choisis pour que la tension de sortie vérifie $VRaman = \pm 1V$ à 10mHz

La fenêtre permettant d'entrer les paramètres nécessaires à la création du spectre et à sa conversion en tension est reproduite sur la Figure 7c.

III.2.5 Correction des pics parasites (spikes)

Un phénomène bien connu lors la capture d'images sur CCD est la présence de pics parasites attribués à l'impact sur les capteurs en silicium de radiations d'origine cosmique ou encore dus à l'environnement électromagnétique dans lequel on travaille. Il se traduit par des pixels très intenses, voire saturés, sur l'image. Un exemple de spectre présentant ce problème est donné sur la Figure 8. Un enregistrement temporel de la tension représentant l'intensité sommée sur l'intégralité du détecteur, Laser coupé, est donné sur la Figure 9. Nous pouvons voir qu'il serait très difficile d'analyser correctement notre signal en présence de ces bruits très intenses et totalement aléatoires. La procédure habituelle de retrait de ces pics parasites est soit manuelle, soit automatique si plusieurs spectres identiques sont enregistrés à la suite et comparés entre eux. Ces deux méthodes n'étant pas adaptées à notre problématique, nous avons défini un critère de présence de pic parasite par la variation brutale de pente entre pixels voisins, et attribué au pixel ainsi repéré la valeur moyenne de ses voisins. Cette procédure empirique n'est pas parfaite, mais nous arrivons ainsi à éliminer la plupart de ces pics parasites sur la durée de notre temps de mesure sans modifier le signal Raman.

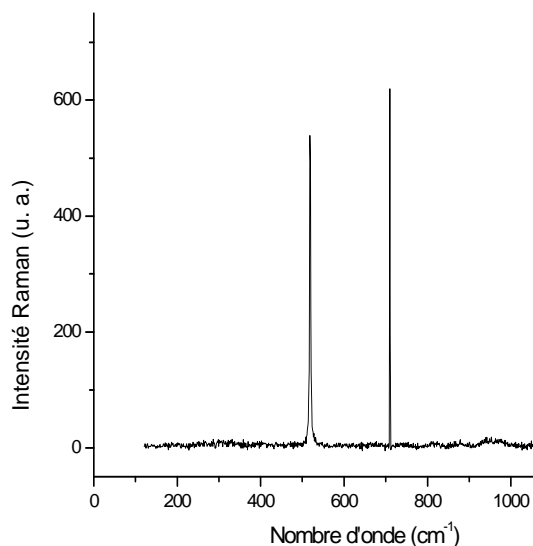


Figure 8 : Un exemple de spectre sur le silicium avec pic parasite

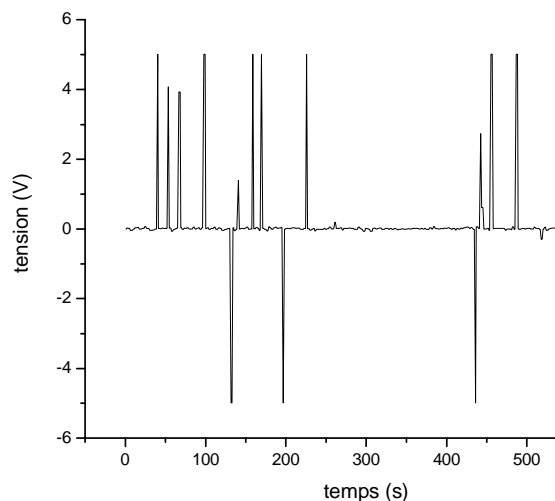


Figure 9 : Enregistrement temporel de la tension correspondant à la sommation de l'intégralité du CCD (sans photons)

III.2.6 Evaluation du bruit de mesure

III.2.6.a Bruit statistique

En spectroscopie, le bruit de comptage provient du signal (parasite et objet observé), il est dû à la nature discrète des photons et électrons. Il est régi par la loi de Poisson : le niveau moyen de bruit est proportionnel à la racine carrée du signal. C'est le minimum qu'il est possible d'atteindre lors d'une mesure optimale.

III.2.6.b Bruit de mesure de l'intensité d'une bande Raman

La Figure 10a présente l'intensité lumineuse émise par une diode électroluminescente, filtrée par un filtre interférentiel de 5 nm de bande passante, enregistrée par convert-CCD. L'axe x est gradué en pixel entre 1 et 995, l'axe y est en nombre de coups. Cette lumière, stable dans le temps, va nous permettre d'évaluer notre bruit de mesure car il est facile de moduler la lumière émise par la diode sans modifier

les conditions d'acquisition de cette lumière, donc sans intervenir sur le spectrophotomètre. Sur la figure sont précisés les paramètres de définition de la bande (pixels de bornes, et zones utilisées pour la détermination de la ligne de base).

La même expérience est réalisée sur la bande à 520 cm^{-1} du silicium (Figure 10b) en interposant des filtres neutres pour moduler l'intensité du signal Raman. Dans cette expérience, le bruit supplémentaire, à signal comparable, sera dû aux fluctuations du Laser.

Pour évaluer ce bruit, un enregistrement temporel de la tension délivrée par convert-CCD est effectué pendant 1 heure, donnant 1700 valeurs environ ; de cet enregistrement sont déterminées la valeur moyenne et l'écart type reconvertis en coups. Le rapport bruit/signal est reporté dans le Tableau 1 sous la forme :

$$(B/S)\% = (\text{écart type} / \text{valeur moyenne})\%$$

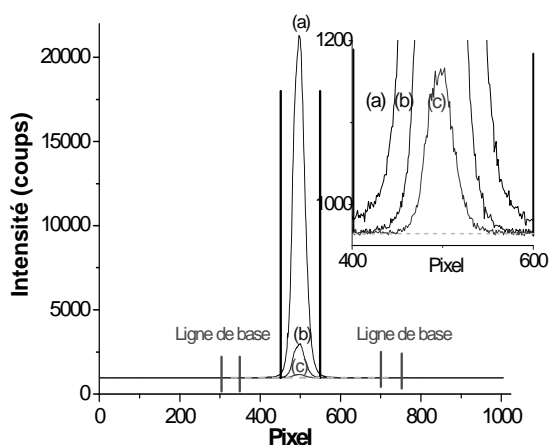


Figure 10a : Réponse de la diode à différentes intensités lumineuses

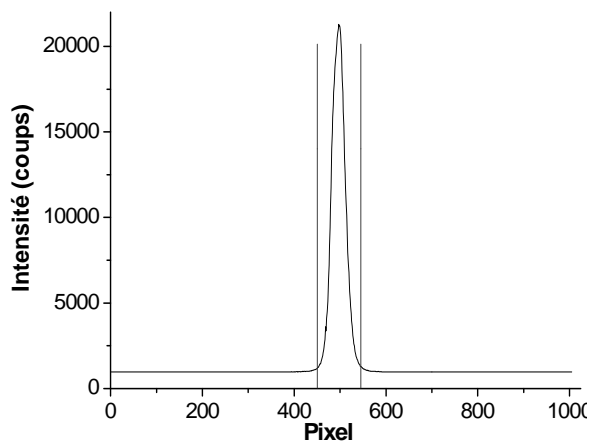


Figure 10b : Spectre Raman du Silicium

Dans le cas le plus optimiste d'acquisition d'un vrai spectre, la ligne de base est quasi horizontale (pas de lumière en dehors de la bande) et la bande Raman est isolée dans le spectre. Le plus souvent toutefois, sur des électrodes métalliques il existe une lumière non négligeable qui s'étend jusqu'à des nombres d'onde de l'ordre de 2000 cm^{-1} .

En admettant une lumière blanche supplémentaire à l'entrée du spectromètre nous introduisons un fond continu qui va reproduire ce phénomène et créer un bruit de mesure supplémentaire par la définition de la ligne de base. (Figure 11)

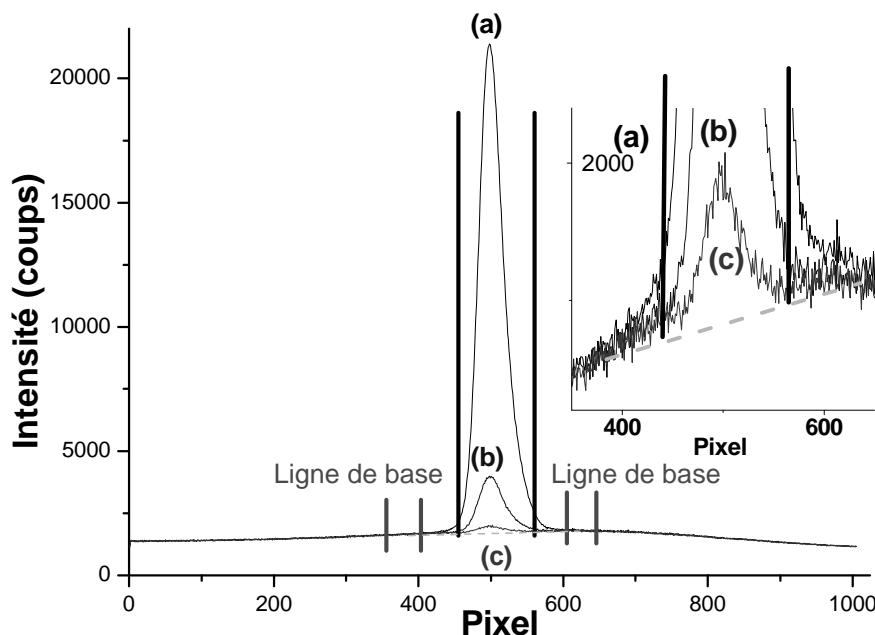


Figure 11 : Spectre Raman du silicium avec fond continu pour trois intensités
 (a) 799000 coups (b) 94000 coups (c) 9400 coups

Le Tableau 1 résume les résultats des expériences visant à évaluer le bruit de mesure pour différentes intensités du signal.

Pour des signaux intenses l'erreur est négligeable, mais pour des signaux faibles (que nous retrouverons lorsque nous essaierons de travailler avec des temps d'exposition très courts) l'erreur devient largement supérieure à 1%.

Comptage Diode	7 340	71 370	728 000
Bruit/signal%	1,30%	0,20%	0,06%
Comptage Diode + fond continu	9 400	93 970	799 000
Bruit/signal%	1,70%	0,30%	0,07%
Comptage Signal Si	2050	38 300	140 500
Bruit/signal%	2,4%	0,45%	0,38%

Tableau 1 : Erreur de mesure (%) en fonction de l'intensité du signal

III.3 La mesure dynamique Raman/Impédance

III.3.1 Dispositif expérimental

Les variations des intensités des bandes choisies pour l'étude dans le spectre Raman émis par l'électrode sont converties en tension par le logiciel convert-CCD mentionné ci-dessus. Ces valeurs de tension sont envoyées sur les entrées de la carte AD (NI PCI 6014) dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- 2 sorties analogiques
- 8 entrées/sorties numériques
- fréquence d'échantillonnage 200 kHz
- 8 entrées analogiques
- 2 compteurs 24 bits

Une des sorties analogiques est utilisée pour générer l'excitation sinusoïdale du potentiostat (de marque Sotalem).

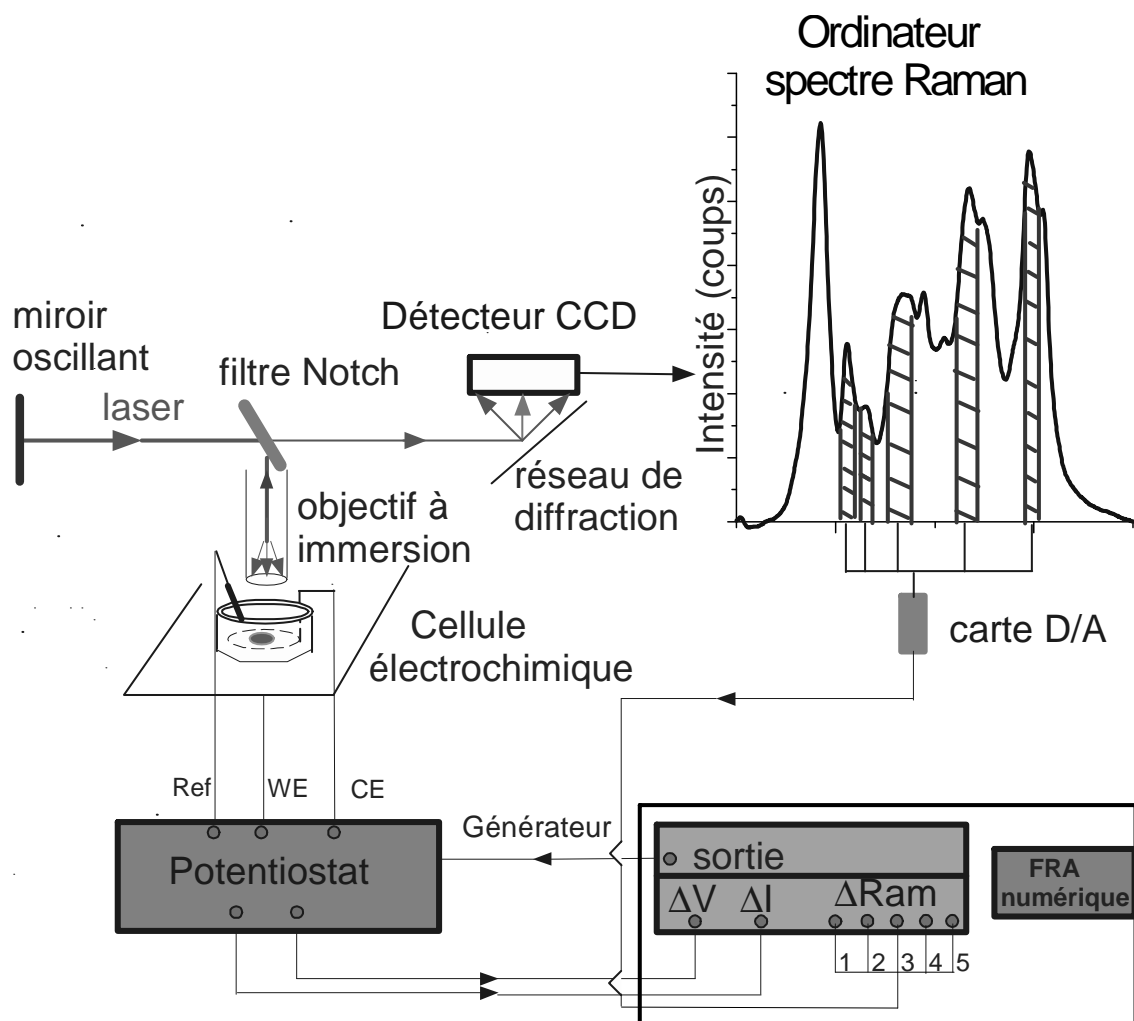


Figure 12 : Dispositif expérimental de mesure de fonction de transfert Raman/impédance

III.3.2 Logiciel développé pour la mesure de la fonction de transfert 7 voies

Pour effectuer des mesures de fonction de transfert simultanément (sur 7 voies dans notre expérience, correspondant à 5 bandes Raman, au courant et au potentiel) un logiciel, Franum, a été développé au laboratoire par P. Rousseau.

III.3.2.a Le principe

Le principe du fonctionnement de l'analyseur est schématisé sur la Figure 13 (118).

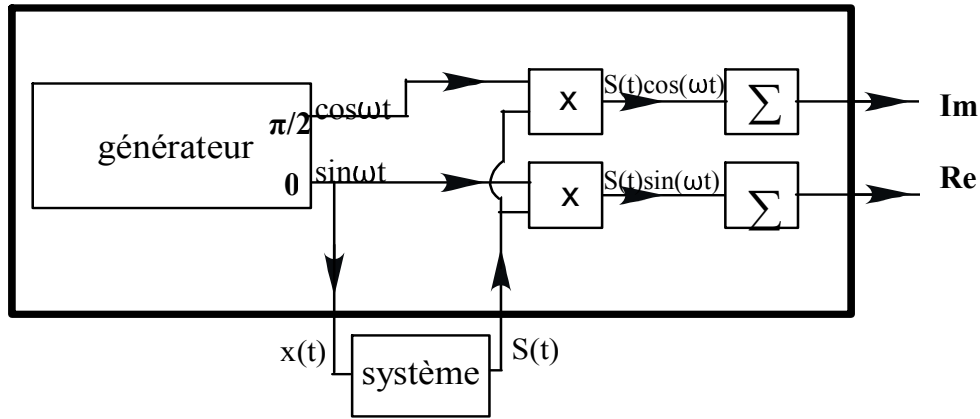


Figure 13 : Principe de fonctionnement d'un analyseur de fonction de transfert.

Un générateur fournit un signal sinusoïdal $x(t) = x_0 \sin(\omega t)$. La réponse du système étudié est un signal $S(t)$ qui diffère de $x(t)$ par sa phase et son amplitude. L'analyseur multiplie $S(t)$ avec un signal de référence, en phase avec $x(t)$ ou décalé de $\pi/2$. La sommation entre 0 et T , T étant un multiple de la période du signal, fournit la partie réelle Re et imaginaire Im de la fonction de transfert $x(t) \rightarrow S(t)$.

$$Re = \frac{2}{T} \int_0^T S(t) \times \sin(\omega t) \times dt$$

$$Im = \frac{2}{T} \int_0^T S(t) \times \cos(\omega t) \times dt$$

III.3.2.b Avantages du logiciel développé au laboratoire

Le logiciel Franum est développé à base de LabVIEW[®] (119) (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench), qui est un logiciel de développement d'applications d'instrumentation. Il est plus particulièrement destiné à l'acquisition de données et au traitement du signal. En effet, ce logiciel offre de larges possibilités de communication entre l'ordinateur et le monde physique.

Un seul ordinateur muni d'une carte d'acquisition analogique et de LabVIEW est capable de remplacer un analyseur de fonction de transfert, un générateur et un oscilloscope. De plus on pourra traiter, analyser et archiver automatiquement sur disque les mesures effectuées.

III.4 Correction de la réponse de l'appareillage

III.4.1 Fonctionnement du CCD

Le principe de fonctionnement d'un CCD est rappelé dans l'annexe de ce manuscrit. La commande d'exposition déclenche l'ouverture du volet mécanique qui maintient le système à l'abri des photons lorsque l'appareil ne travaille pas.

Le fonctionnement du CCD est présenté sur la Figure 14 :

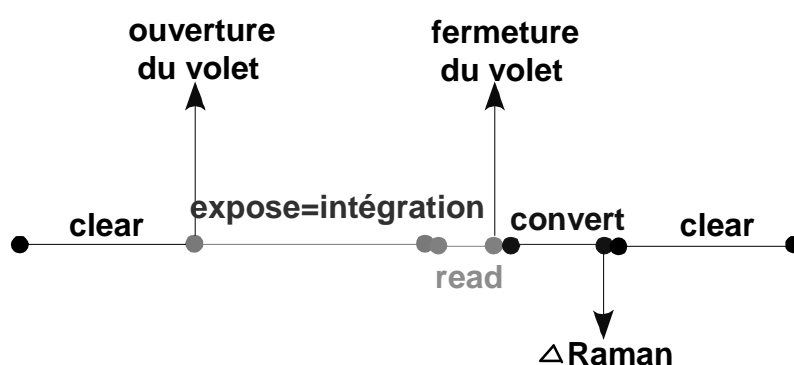


Figure 14 : Principe de fonctionnement de l'acquisition sur CCD

Il comprend quatre temps d'action en série :

- clear : les pixels sont vidés de leurs charges;
- expose : cumul des charges;
- read : temps de lecture;
- convert : calcul

Les temps de clear et read sont fixés par le nombre de pixels actifs et par les vitesses de clear et de lecture. Nous n'avons pas d'accès direct à ces temps mais, une évaluation peut être effectuée par l'enregistrement de la commande du volet (TTL +/- 5 V sur la sortie de la carte de commande).

III.4.2 Temps d'action du volet

Nous avons mesuré le temps entre deux actions du volet pour un temps d'exposition donné, avec une erreur de 10 ms (Tableau 2). Si la durée de fermeture est fixe (0.17s +/-0.01s) pour des paramètres de CCD constants, la différence entre la durée d'ouverture et la durée d'exposition croît avec cette dernière.

Durée d'exposition affichée	Durée d'ouverture	Durée de fermeture
0,5 s	0,55 s	0.17 s
1 s	1,05 s	0.17 s
2 s	2,07 s	0.17 s
4 s	4,09 s	0.17 s
20 s	20.25 s	0.17s

Tableau 2 : La différence entre les temps d'ouverture et les temps d'exposition

La relation entre la durée d'ouverture et la durée d'exposition s'écrit :

$$T_{\text{ouverture}} = 1.01 \times T_{\text{exposition}} + 0.05$$

Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce coefficient 1.01 .

La présence d'un temps (« read » + « convert » + « clear ») pendant lequel le signal n'est pas mesuré et l'existence d'un temps inconnu entre le départ de la génératrice et le départ de l'intégration du CCD, que nous appellerons temps d'attente, vont créer une réponse particulière de la chaîne de mesure.

III.4.3 Simulation de la fonction de transfert du CCD

La réponse transmise par le CCD à partir d'un signal d'entrée sinusoïdal peut être visualisée comme suit :

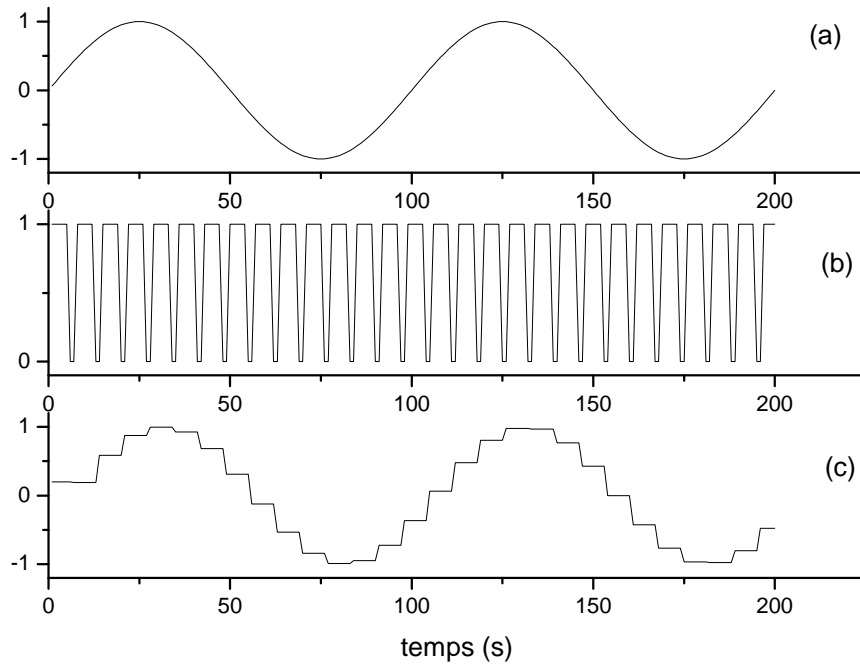


Figure 15 : Influence de la chaîne de mesure sur le signal. (a) signal d'entrée (b) mesure par le CCD $T_{\text{expose}}=5\text{s}$, $T(\text{read+convert})=1\text{s}$, $T_{\text{clear}}=1\text{s}$, $T_{\text{attente}}=0\text{s}$ (c) signal de sortie de convert CCD

A partir d'un logiciel de simulation, SimFT, créé au laboratoire par P. Rousseau, nous pouvons évaluer l'influence des différents paramètres intervenant dans notre expérience: nombre de cycles d'intégration, temps d'intégration, temps de calcul et temps de clear, temps d'attente sur le module et la phase de la fonction de transfert, calculée selon le principe défini au chapitre III.3.2.1., en fonction de la fréquence du signal d'entrée.

Dans l'exemple donné ci-après, nous avons fixé le temps de clear à 0,2 s et le temps de calcul à 0,05 s, le temps intégration à 2 s, le nombre de périodes moyennées est de 2; le domaine de fréquence est compris entre 0,02 Hz et 0,5 Hz avec 100 points/décade. Nous avons ainsi accès à l'influence du temps d'attente sur la fonction de transfert de l'expérience.

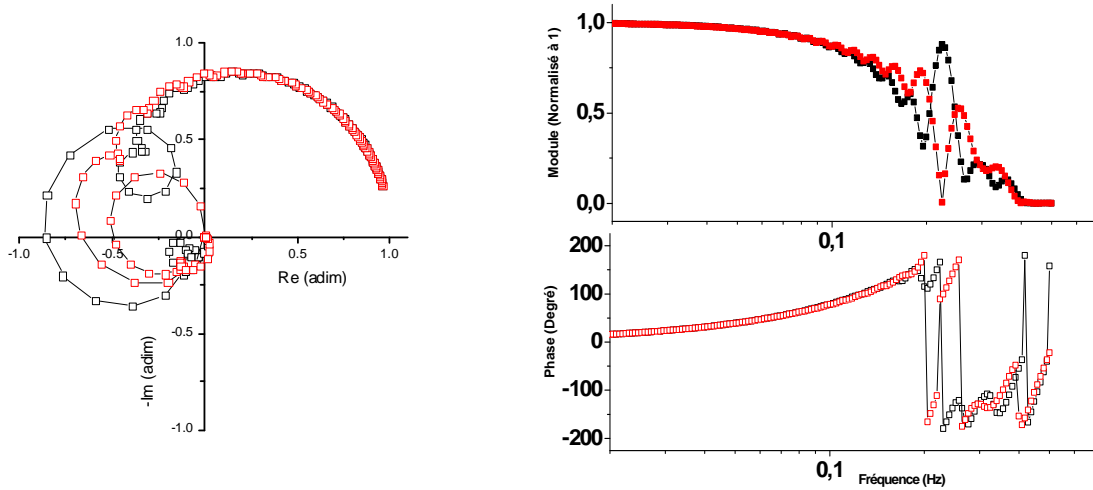


Figure 16 : Simulation de la fonction de transfert avec 0,5 s de temps d'attente (courbe rouge), et 2 s de temps d'attente (courbe noire) dans le plan complexe et le plan de Bode pour 2 périodes mesurées

La Figure 16 nous montre la fonction de transfert théorique de notre expérience avec deux temps d'attente différents (correspondant au décalage entre la génération du signal de perturbation et la réponse du CCD) : 0,5 et 2 s. Un large domaine de fréquence n'est pas accessible dans ces conditions.

Par contre une augmentation du nombre de périodes de mesure va moyenniser ces effets. Avec un nombre de périodes moyennées de 100, tous paramètres égaux par ailleurs, nous obtenons la fonction de transfert de la Figure 17 :

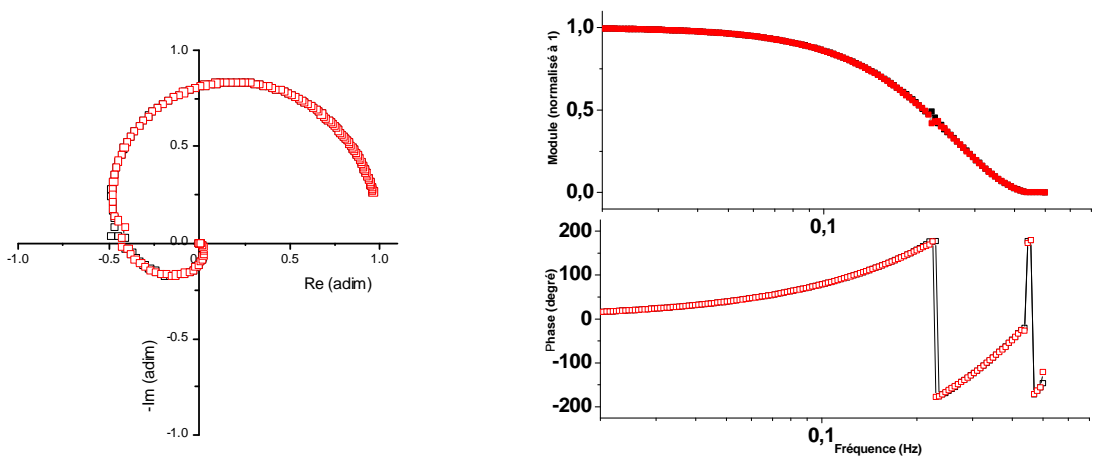


Figure 17 : Simulation de la fonction de transfert avec 0,5 s de temps d'attente (courbe rouge) et 2 s de temps d'attente (courbe noire) dans le plan complexe et le plan de Bode, pour 100 périodes mesurées

Seul le domaine de fréquence proche de $1/(2 \times T)$ (« clear + calcul + expose ») est inaccessible.

Pour chaque temps d'intégration sur le CCD nous pouvons définir un domaine de fréquences mesurables et un nombre de périodes pendant lequel le signal de sortie doit être moyenné pour s'affranchir des conséquences d'une mesure discontinue.

En pratique, le temps de mesure par fréquence est fixé à 5 minutes pour établir un compromis raisonnable entre la durée de la mesure et sa précision, mais dans le cas de la polyaniline où les intensités Raman sont faibles, il a été fixé à 10 minutes, ce qui correspond à 3 heures et demi de temps total d'expérience pour couvrir la gamme de fréquence.

III.4.4 Mesure de la fonction de transfert du CCD

Afin de mesurer la fonction de transfert de notre appareillage nous avons utilisé la diode électroluminescente décrite précédemment.

III.4.4 a Zone de linéarité de la diode

Nous avons tout d'abord tracé la réponse en volts de l'intensité lumineuse et du courant en fonction de la tension appliquée. La courbe est présentée sur la Figure 18; cette étape nous permet de déterminer la zone (entre 1.9 et 2.05 V pour notre diode) où l'intensité lumineuse varie linéairement avec la tension.

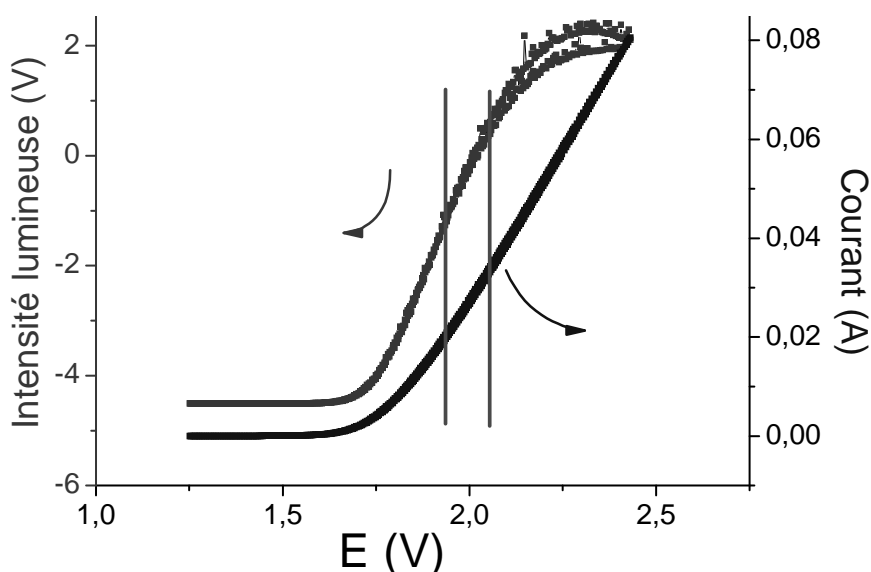


Figure 18 : Intensité lumineuse et réponse courant-tension de la diode, la zone de linéarité du signal se situe entre les deux lignes verticales.

III.4.4 b Simultanéité de l'émission lumineuse avec le potentiel

Nous avons vérifié l'indépendance de la réponse de cette diode en fonction de la fréquence dans notre gamme d'exploration en utilisant une photodiode comme détecteur.

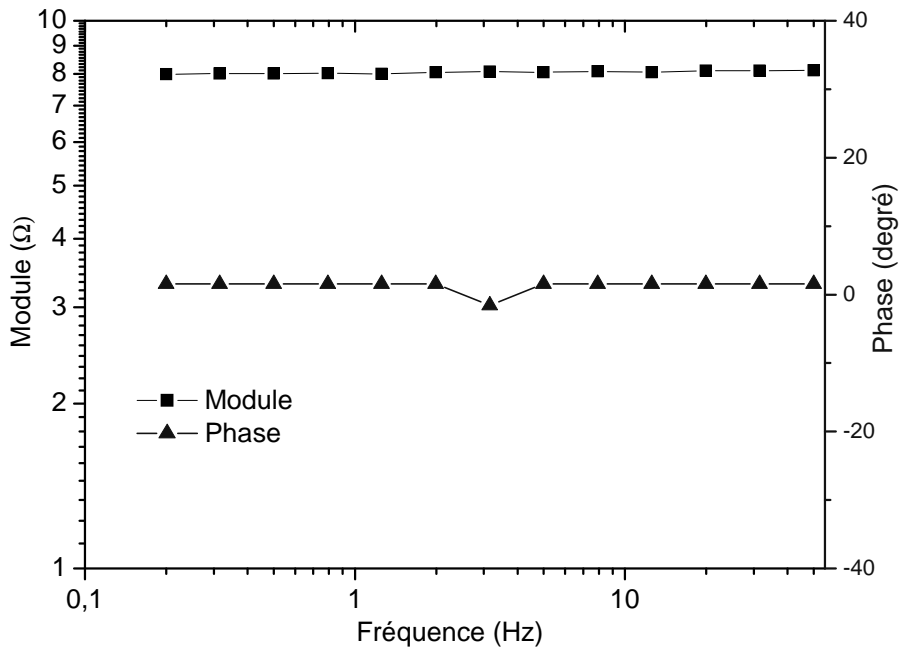


Figure 19 : Réponse de la diode électroluminescente dans le plan de Bode (fréquence maximum 50 Hz)

La Figure 19 montre que la lumière émise par la diode électroluminescente est en phase avec le potentiel appliqué au moins jusqu'à 50 Hz, ce qui couvre largement notre domaine de fréquence accessibles.

III.4.4 c Résultats expérimentaux

Puis nous avons mesuré la fonction de transfert de l'appareillage en fonction de la fréquence en polarisant la diode à 2V sous une amplitude de tension alternative de +/- 50 mV en utilisant différents temps d'intégration du CCD.

La Figure 20 présente les résultats expérimentaux obtenus avec la diode pour 4 temps d'intégration de 0,5 s à 4 s, comparés aux valeurs obtenues avec SimFT dans le plan de Nyquist. Les points représentés par les carrés noirs sont obtenus expérimentalement à chaque fréquence indiquée, les points représentés par les ronds rouges proviennent de la simulation à la même fréquence.

Le domaine de fréquences accessibles s'étend de 1 Hz à 0.008 Hz séparé en quatre parties correspondant à quatre temps d'intégration. Les expériences de couplage Raman/Impédance seront effectuées dans les mêmes conditions et corrigées systématiquement par cette réponse d'instrument.

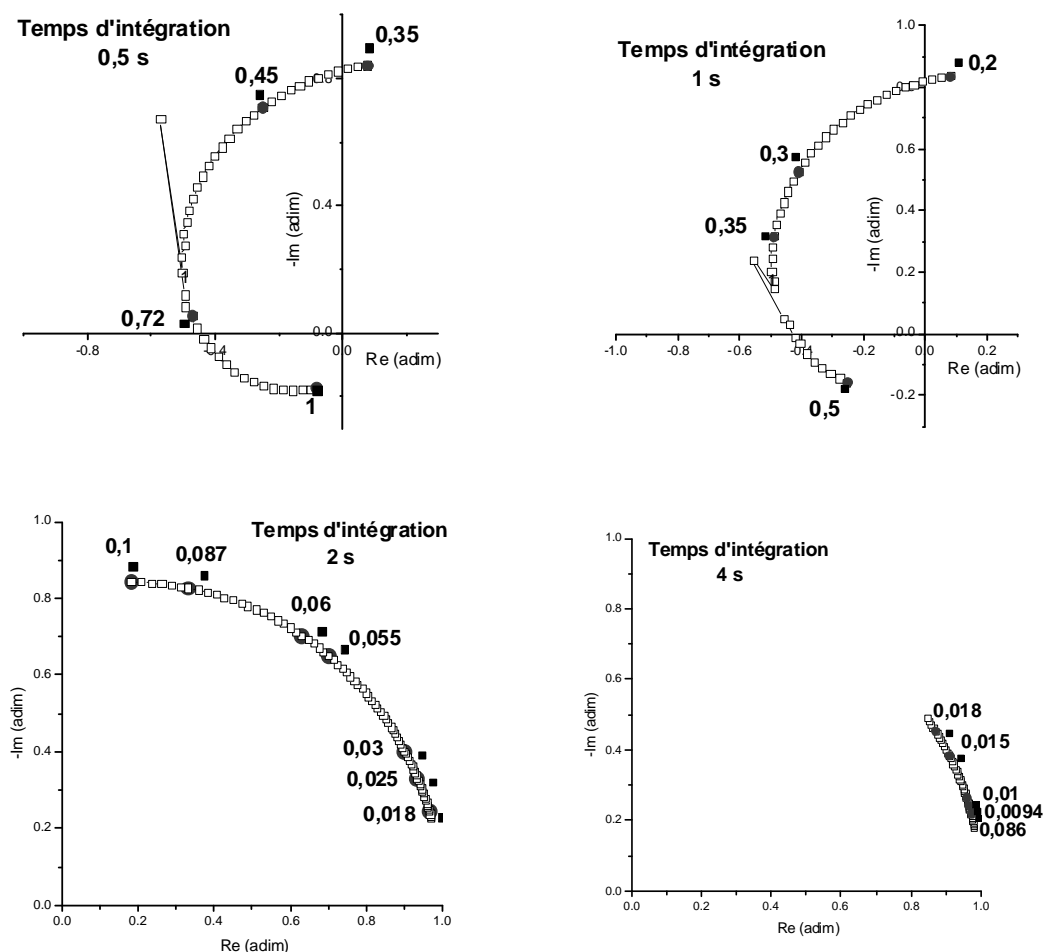


Figure 20 : Diagramme de Nyquist de la fonction de transfert de notre expérience pour quatre temps d'intégration 0,5, 1, 2 et 4 secondes, module normalisé à 1, fréquence en Hz.

Nous pouvons maintenant établir les tableaux suivants qui résument, pour chaque temps d'intégration adopté, le nombre de cycles d'intégration nécessaire à une mesure de couplage Raman/ Impédance en fonction de la fréquence.

4s	Fréquence (Hz)	Nombre de cycles d'intégration
	0,01836	6
	0,01531	3
	0,01025	3
	0,00939	3
	0,00867	3

2s	Fréquence (Hz)	Nombre de cycles d'intégration
	0,10201	25
	0,08725	25
	0,06123	20
	0,05528	20
	0,03075	10
	0,025	6
	0,01836	6

1s	Fréquence (Hz)	Nombre de cycles d'intégration
	0,5012	150
	0,35009	70
	0,30008	70
	0,20003	70
	0,15002	50
	0.102	30

0,5s	Fréquence (Hz)	Nombre de cycles d'intégration
	1,001	300
	0,72046	300
	0,45013	150
	0,35009	150

Tableau 3 : Nombre de cycles en fonction de la fréquence pour quatre temps d'intégration.

CHAPITRE IV
Applications

La technique de couplage Raman/impédance a tout d'abord été appliquée à l'étude d'un processus d'adsorption/désorption. Toutefois comme nous le verrons, cette étude n'a pu être menée à bien dans le cadre de cette thèse. Nous en parlerons néanmoins en première partie de ce quatrième chapitre, avant d'aborder l'application de notre technique à l'étude d'un processus d'insertion d'ions dans un polymère conducteur, la polyaniline.

IV.I Etude d'un processus d'adsorption/désorption

La première application qui a été envisagée est l'étude du taux de recouvrement d'une surface d'or par une molécule adsorbée.

IV.I.1 La 4-cyanopyridine (4-CnPy)

Le système 4-CnPy (120-125) adsorbé à la surface de l'or a été très étudié en tant que modèle d'adsorption avec retournement de configuration, mais la littérature signale également une possible hydrolyse du groupement CN en CONH₂ (Figure 1) (126), pour donner l'isonicotinamide.

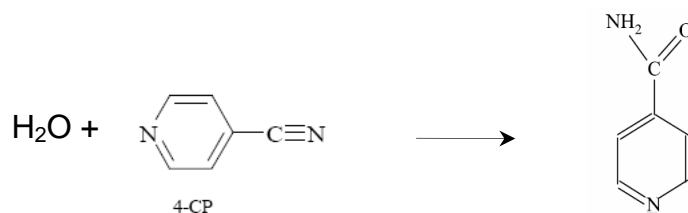


Figure 1 : Hydrolyse de la fonction cyanure en amide CONH₂

Les premières expériences ont montré que la molécule 4-CnPy s'adsorbait sur l'électrode mais les maintiens longs en potentiel (voire en circuit ouvert) conduisent à son hydrolyse révélée par l'apparition de la bande caractéristique de l'isonicotinamide à 1417 cm⁻¹ (Figure 2).

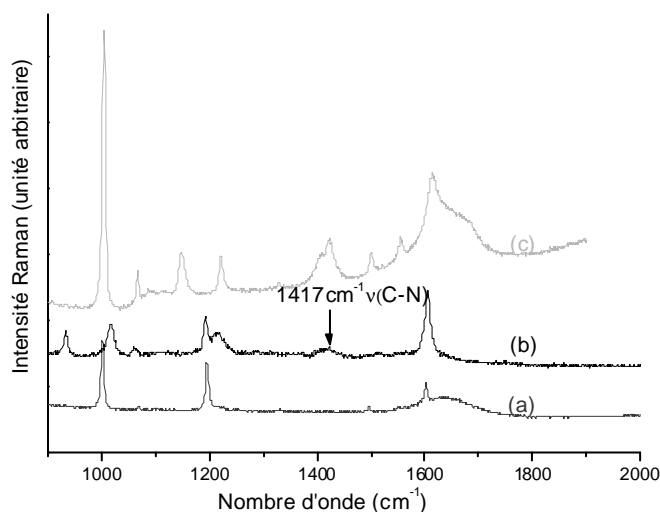


Figure 2 : Spectres Raman, (a) solution CnPy saturée (b) solution CnPy 10^{-3} M, NaClO_4 0.1 M après 2 heures (c) solution d'isonicotinamide saturée à $\text{pH} = 9$ les spectres sont décalés en hauteur pour une meilleure lisibilité

Pour la raison ci-dessus, nous avons abandonné la molécule 4-CnPy et continué le travail avec un système non susceptible d'hydrolyse mais conservant des intensités de bandes Raman similaires. Le choix s'est alors porté sur l'acide isonicotinique.

IV.1.2 L'acide isonicotinique (INA)

L'INA a deux pK ($\text{pK}_1 = 1.84$, $\text{pK}_2 = 4.86$), donc trois formes possibles suivant le pH (Figure 3). Les spectres Raman (Figure 4) de la solution concentrée aux trois pH suivants, choisis pour n'avoir qu'une forme majoritaire, ont été enregistrés :

pH 0 : (0.05M INA + acide perchlorique (HClO_4))

pH 3.3 : (0.01M INA + H_2O)

pH 13 : (0.05M INA + soude (NaOH))

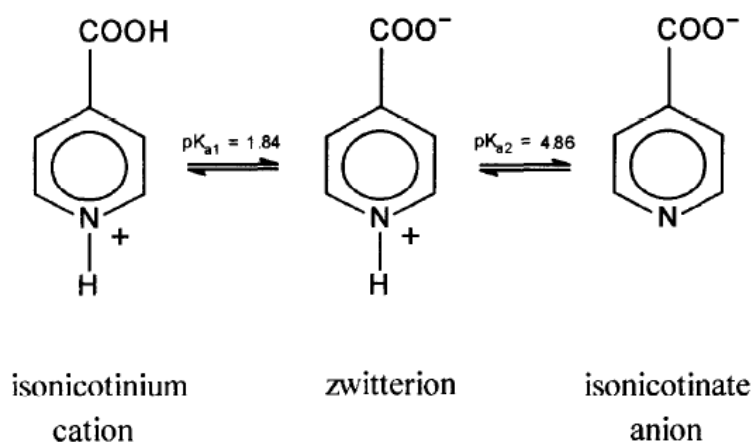


Figure 3 : Changements de forme de l'acide isonicotinique avec le pH

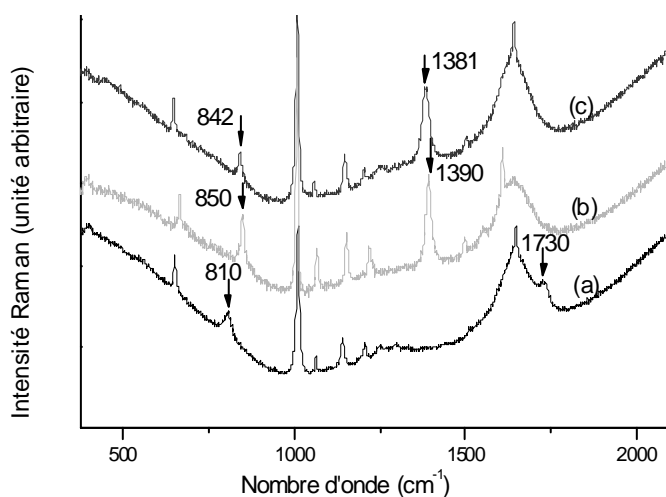


Figure 4 : Spectres Raman des trois formes de l'acide isonicotinique (a) pH = 0 (b) pH 3.3 (c) pH = 13, les flèches indiquent les principales modifications du spectre Raman (voir Tableau 1), les spectres sont décalés en hauteur pour une meilleure lisibilité

Cation (pH = 0)	Zwitterion (pH = 3.3)	Anion (pH = 13)	Attribution
810			CO ₂ ciseau (δ_c)
	842	850	COO ⁻ ciseau (δ_c)
	1381	1390	COO ⁻ élongation (ν_s)
1730			C=O élongation

 Tableau 1 : Attribution des bandes caractérisant les trois formes de l'acide isonicotinique (fréquence en cm⁻¹) (127).

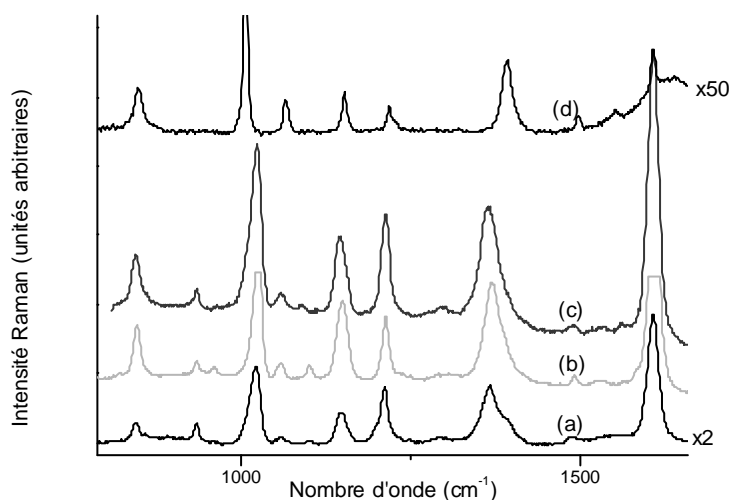


Figure 5 : Spectres Raman de l'espèce adsorbée au potentiel de circuit ouvert (O_{cp}) à différents pH (a) pH = 13, INA 10^{-3} M, O_{cp} = -386 mV/ESS (b) pH = 1, INA 10^{-3} M, O_{cp} = +100 mV/ESS (c) pH neutre, INA 10^{-3} M, O_{cp} = -46 mV/ESS (d) spectre de la solution INA saturée à pH = 13 les spectres sont décalés en hauteur pour une meilleure lisibilité

Nous avons enregistré les spectres Raman de l'espèce adsorbée à la surface de l'or à trois pH, (Figure 5), et nous avons observé dans tous les cas les bandes caractéristiques de l'espèce anionique. Nous pouvons donc conclure que l'acide isonicotinique s'adsorbe sous sa forme anionique même à pH acide.

IV.I.2.a Voltammétrie et Raman

Le voltammogramme de l'électrode d'or en milieu $HClO_4$ 0.1 M en l'absence et en présence d'INA (10^{-3} M) est donné Figure 6.

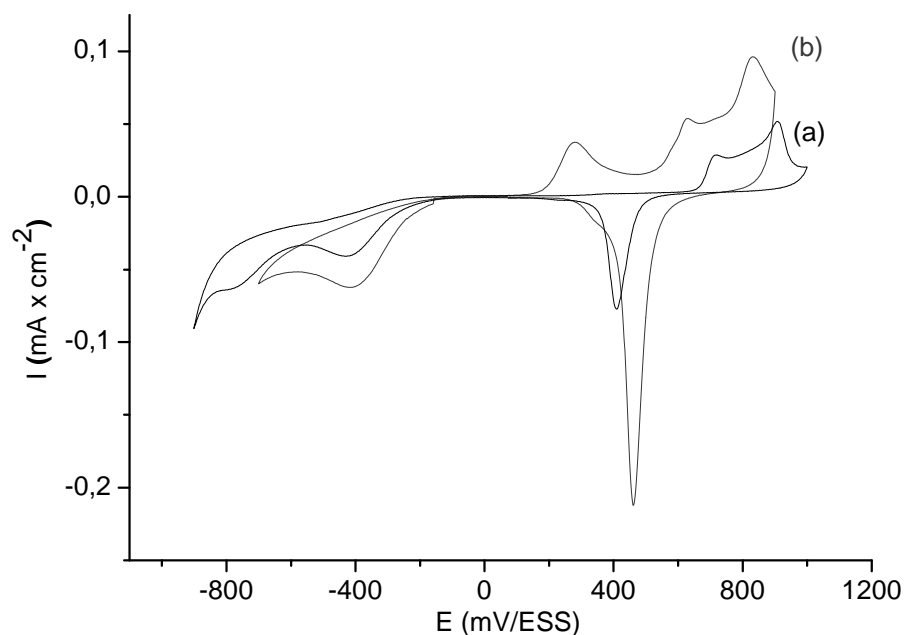


Figure 6 : Voltammétrie cyclique de l'or en milieu HClO_4 0.1 M (a) avec INA 10^{-3} M et (b) sans INA, pour une même vitesse de balayage de 5 mV/s

La vague d'oxydation vers +0.28 V/ESS dans le milieu HClO_4 disparaît en présence d'INA, ce qui montre l'adsorption de la molécule organique à la surface de l'électrode d'or.

Ensuite nous avons fait varier le potentiel dans les conditions où le spectre de la molécule organique n'est pas modifié de manière irréversible ($-450 \text{ mV} < E < +500 \text{ mV}$) et enregistré les spectres Raman stationnaires (Figure 7).

L'intensité des bandes à 1600 et 1390 cm^{-1} diminue quand le potentiel augmente entre -50 et $+50 \text{ mV/ESS}$. Par ailleurs, l'intensité relative des deux bandes à 1148 cm^{-1} et 1214 cm^{-1} attribuées respectivement à la déformation des CH dans le plan et à la vibration C-N (128) est modifiée lors de la variation anodique du potentiel.

L'interprétation de ces résultats est un possible retournement de la molécule d'une configuration plane à potentiel cathodique (adsorption par les fonctions carboxylate et amine) vers une configuration debout (adsorption par le carboxylate uniquement). Cette interprétation est en accord avec la littérature. Suh et coll. (129) ont indiqué que l'intensité relative de la bande $\delta_c(\text{COO}^-)$ à 850 cm^{-1} par rapport à celle de $\nu_s(\text{COO}^-)$ à 1390 cm^{-1} devient plus grande au fur et à mesure que la molécule d'acide

isonicotinique passe d'une configuration à plat sur la surface, à une configuration de plus en plus relevée. Par ailleurs, Wang et coll. (130) montrent par des calculs théoriques que la bande à 1220 cm^{-1} diminue d'intensité lorsque la molécule d'acide isonicotinique se relève.

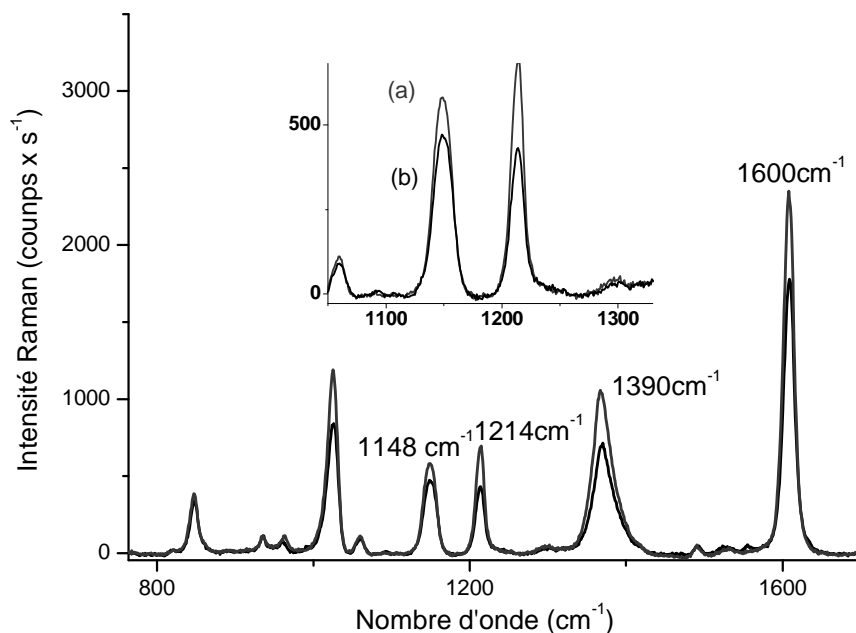


Figure 7 : Spectres Raman stationnaires de l'INA à deux potentiels, INA 10^{-3} M, pH = 1, (a) -50 mV/ESS, (b) +50 mV/ESS. Le cadre inséré correspond à l'élargissement de l'échelle entre 1100 et 1300 cm^{-1}

IV.I.2.b Expérience de couplage Raman/impédance

Le domaine de fréquence étudié va de 200 mHz à 3 mHz, le potentiel imposé est de +0 mV/ESS, la modulation de potentiel de 150 mV pic à pic et le temps d'intégration de 2 s. Seule la variation d'intensité de la bande à 1600 cm^{-1} est analysée en fonction du potentiel à l'aide d'un Solartron 1255 avec seulement deux voies de mesure disponibles. Deux expériences successives ont été réalisées dans les mêmes conditions.

L'impédance électrochimique du système INA/or mesurée à la suite de l'expérience Raman est donnée sur la Figure 8a. La réponse de la fonction de transfert Raman/potentiel est donnée sur la Figure 8b.

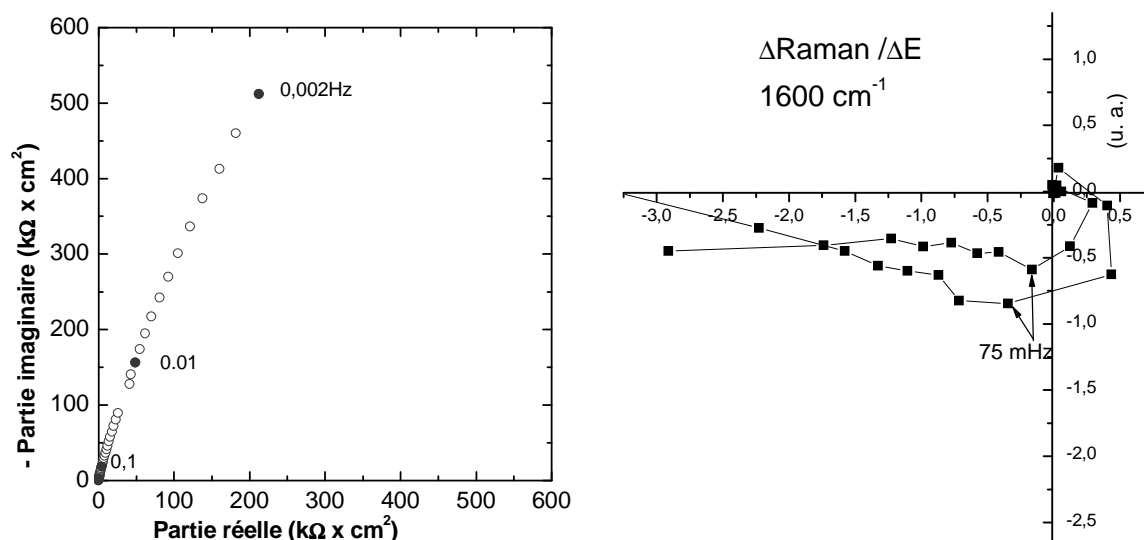


Figure 8 (a) : Impédance électrochimique au potentiel de 0 V/ESS, amplitude crête/crête = 75 mV, pH = 1, INA 10^{-3} M, (b) : réponse IntensitéRaman/potentielpour la bande à 1600 cm^{-1} (unités arbitraires)

La difficulté d'obtenir des résultats reproductibles avec un analyseur deux voies et la non possibilité d'augmenter le nombre de cycles d'intégration avec la fréquence de mesure a conduit au développement de l'analyseur numérique multivoies. Nous n'avons toutefois pas eu le temps de reprendre cette étude qui présentait d'autres difficultés expérimentales comme la nécessité de contrôler la pureté des solutions et du matériel pour éviter les adsorptions indésirables.

IV.II Etude d'un processus d'insertion : cas de la polyaniline

Le comportement électrochimique de la polyaniline est particulièrement complexe et les seules techniques électrochimiques ou les seuls spectres Raman ne permettent pas de l'élucider totalement. Nous avons utilisé les résultats acquis au sein du laboratoire dans l'interprétation des spectres Raman (74, 80, 82, 83, 131, 132, 133) et dans la modélisation du comportement électrochimique de ce polymère au voisinage de la transition émeraldine sel / base par des mesures d'impédances électrohydrodynamiques (94, 134). Toutefois, dans ce dernier cas, il avait fallu ajouter un couple rédox en solution de façon à disposer d'un système sensible au transport de matière par diffusion-convection. L'un des résultats de ce travail avait été de trouver une valeur voisine de 3 pour le pK de la réaction de protonation liée à l'émeraldine.

Dans notre travail, et afin de nous placer dans des conditions plus simples, nous avons repris l'étude du mécanisme d'oxydoréduction de ce polymère conducteur par des mesures d'impédance électrochimique couplées à des mesures de spectroscopie Raman en situation d'électrode bloquante, c'est-à-dire en l'absence de couple rédox. Il était nécessaire de réaliser au préalable une étude stationnaire avant d'effectuer les mesures de couplage Raman/impédance dans des conditions dynamiques de façon à définir les conditions de pH, de potentiels, de concentration d'électrolyte support et de choix du contre ion.

IV.II.1 Etude stationnaire

IV.II.1.1 Voltammétrie

IV.II.1.1.a Influence du pH

Soulignons qu'après une excursion aussi large de potentiel, dans le domaine de formation de la pernigraniline, il n'est pas possible d'utiliser une deuxième fois le même film.

A pH 3.7 (Figure 9b), le potentiel du premier système est identique à celui de pH 2.5, mais le deuxième pic est moins séparé du premier car les deux processus redox se recouvrent.

IV.II.1.1.b Influence de l'anion : milieu chlorure (Cl^-) et milieu nitrique (NO_3^-)

Les spectres Raman stationnaires enregistrés dans les milieux chlorure (Figure 10c) et nitrique (Figure 10b) montrent que la bande à 1480 cm^{-1} caractéristique des formes oxydées existe à -600 mV/ESS , potentiel où le film devrait être dans un état réduit. Une explication possible est qu'à ce potentiel, le film de polymère est devenu transparent et la partie suroxydée qui se forme à l'interface de l'or et du polymère pendant la polymérisation devient accessible au Laser. Pour le milieu chlorure, cette partie suroxydée de la polyaniline est probablement due à la réaction des ions $[\text{AuCl}_4]^-$ formés lors de la synthèse avec le polymère. Dans le cas du milieu nitrique, la réaction directe des ions nitrates sur le monomère aniline est une possibilité.

Pour la raison ci-dessus, nous avons abandonné les expériences dans les milieux chlorure et nitrique.

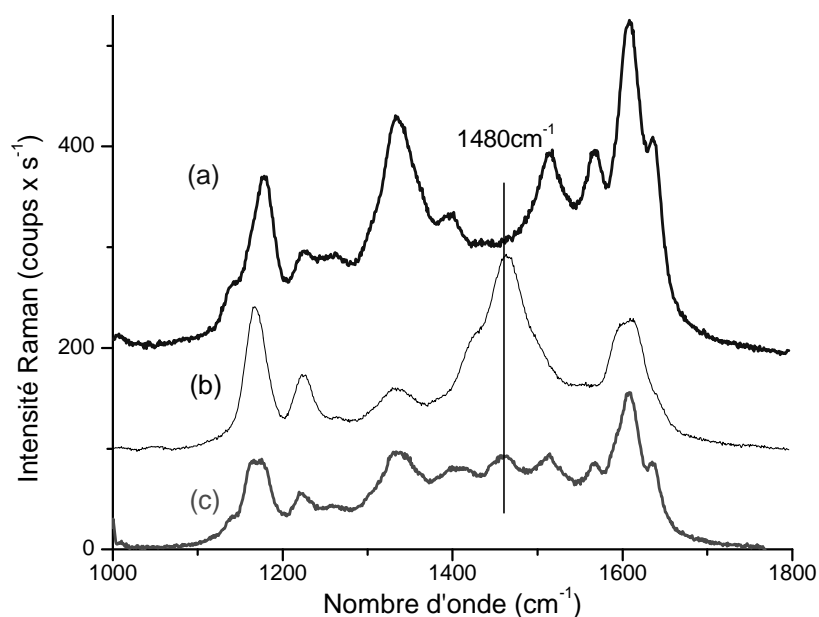


Figure 10 : Spectres Raman stationnaires de la polyaniline (a) spectre Raman à l'état réduit à pH = 2.5, 0.01M K_2SO_4 (b) spectre Raman à -600 mV/ESS dans le milieu pH = 3, 0.1M KNO_3 (c) spectre Raman à -50 mV/AgAgCl (état réduit) dans le milieu pH = 2.5, 0.1M KCl . La bande à 1480 cm^{-1} caractérise la formation d'éméraldine base.

IV.II.1.1.c Influence de l'oxygène dissous dans la solution à pH 3.7

A pH 0 la polyaniline est stable et son comportement électrochimique réversible dans un large domaine de potentiel. Quand le pH de la solution atteint 3.7, le domaine de réversibilité diminue considérablement, et le film de polyaniline est moins stable : il a tendance à s'oxyder spontanément, et la réduction de l'oxygène dissous dans la solution va encore augmenter le pH local à l'interface film/solution, ce qui va d'autant accélérer l'oxydation chimique.

La Figure 11 présente une étude sur le potentiel en circuit ouvert (Ocp) de la polyaniline à pH 3.7 en présence ou non d'oxygène.

Après avoir polarisé le film à un potentiel de -247 mV, la polarisation est coupée et l'évolution du potentiel en circuit ouvert (Ocp) est enregistrée. Au bout de 50 min, l'Ocp du système atteint -188 mV en présence d'oxygène dans la solution (Figure 11a). Quand nous éliminons l'oxygène de la solution par bullage avec de l'Argon, l'Ocp est de -213 mV au bout de 50 min (Figure 11b). Quand on arrête le bullage et que l'on répète la mesure, l'Ocp du système atteint à nouveau -190 mV au bout de 50 min. Nous

avons donc pris la précaution de faire buller de l'Argon dans la solution pendant nos mesures de couplage Raman/impédance électrochimique.

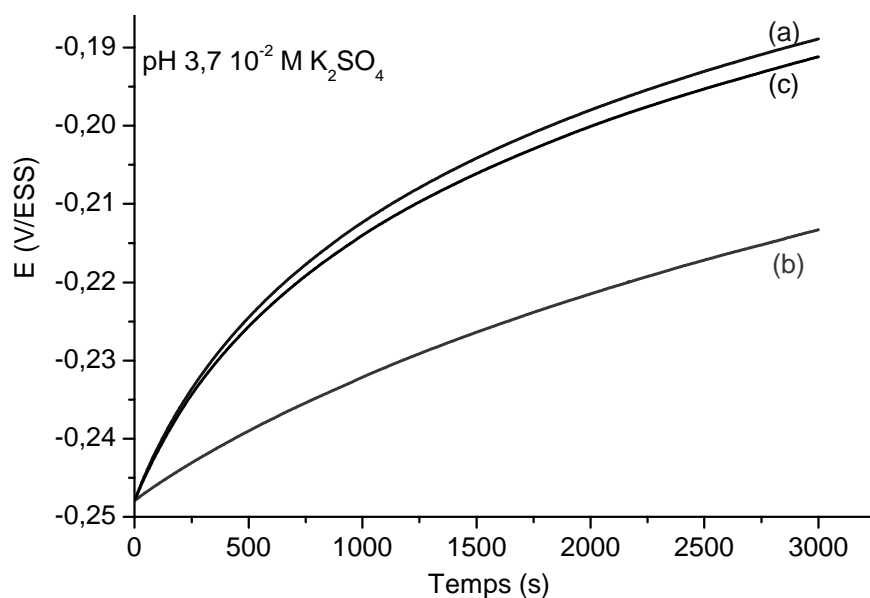


Figure 11 : Variation de l'Ocp en fonction du temps en milieu K_2SO_4 0.01 M à pH 3.7.
(a) sans Argon, (b) avec Argon, (c) sans Argon (2^{ème} fois)

IV.II.1.2 Spectres Raman stationnaires *in situ* à trois pH.

Une étude des spectres Raman stationnaires aux trois pH 2.5, 3 et 3.7 est également nécessaire avant d'aborder les mesures de Raman modulé en potentiel.

Nous rappellerons dans le Tableau 2 les attributions des bandes Raman dont on suivra les variations dans les mesures de couplage.


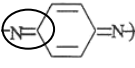
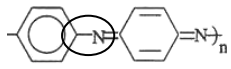
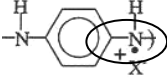
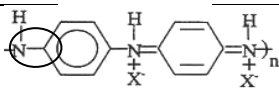
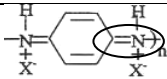
Espèces	Bande Raman/cm ⁻¹	Attribution
Leucoéméraldine	1620	
Emeraldine base	1480	
	1220	
Emeraldine sel 1	1330	
Emeraldine sel 2	1280	
	1515	

Tableau 2 : Attribution des bandes Raman mesurées dans la méthode de couplage

IV.II.1.2.a Spectres Raman stationnaires à pH 2.5

(a) Raie excitatrice 632.81 nm

La Figure 12 montre l'évolution du spectre Raman en fonction du potentiel de polarisation dans une solution de K₂SO₄ 0.01M ajustée à pH 2.5.

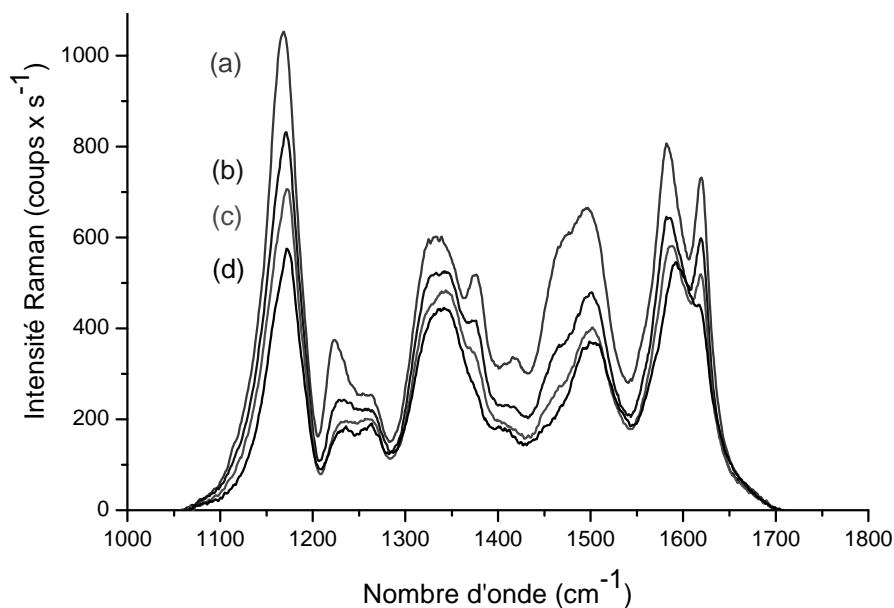


Figure 12 : Spectres Raman obtenus pendant la polarisation d'un film de polyaniline dans la solution de K_2SO_4 0.01 M à pH 2.5 aux potentiels de : (a) 50 mV, (b) 0 mV (c) -50 mV, (d) -150 mV/ESS. $\lambda = 632.81$ nm.

(b) Raie excitatrice 514.532 nm

La Figure 13 présente une série de spectres Raman stationnaires en fonction du potentiel

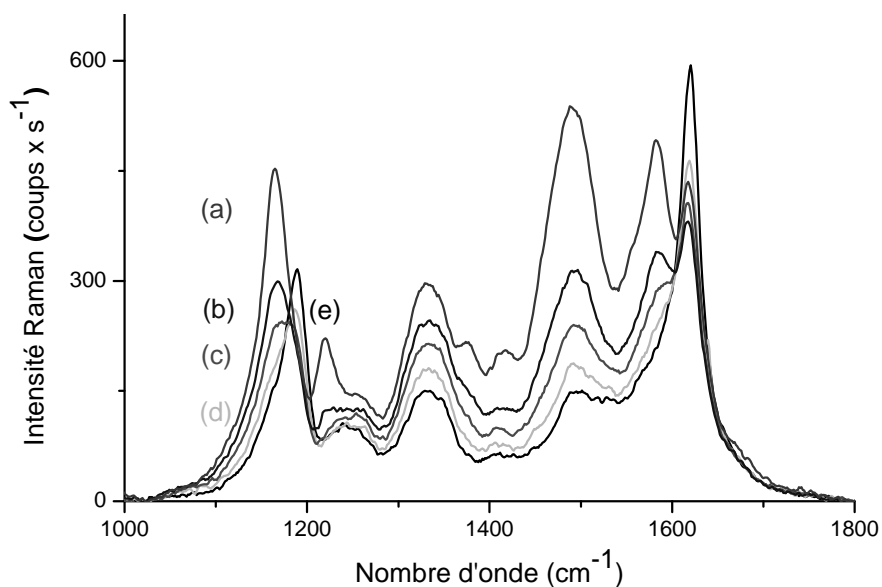


Figure 13 : Spectres Raman obtenus pendant la polarisation d'un film de polyaniline dans la solution de K_2SO_4 0.01 M à pH 2.5 aux potentiels de : (a) 50 mV, (b) 0 mV (c) -50 mV, (d) -100 mV, (e) -150 mV K_2SO_4 0.01M ; $\lambda=514.532$ nm

Après déconvolution des spectres à l'aide du logiciel Labspec, les intensités des bandes Raman à 1620, 1480 et 1330 cm^{-1} ont été représentées en fonction du potentiel sur la Figure 14. En intégrant la courbe correspondante de voltammétrie cyclique en fonction du temps, on peut aussi représenter sur la Figure 14 la charge passée dans le système en fonction du potentiel.

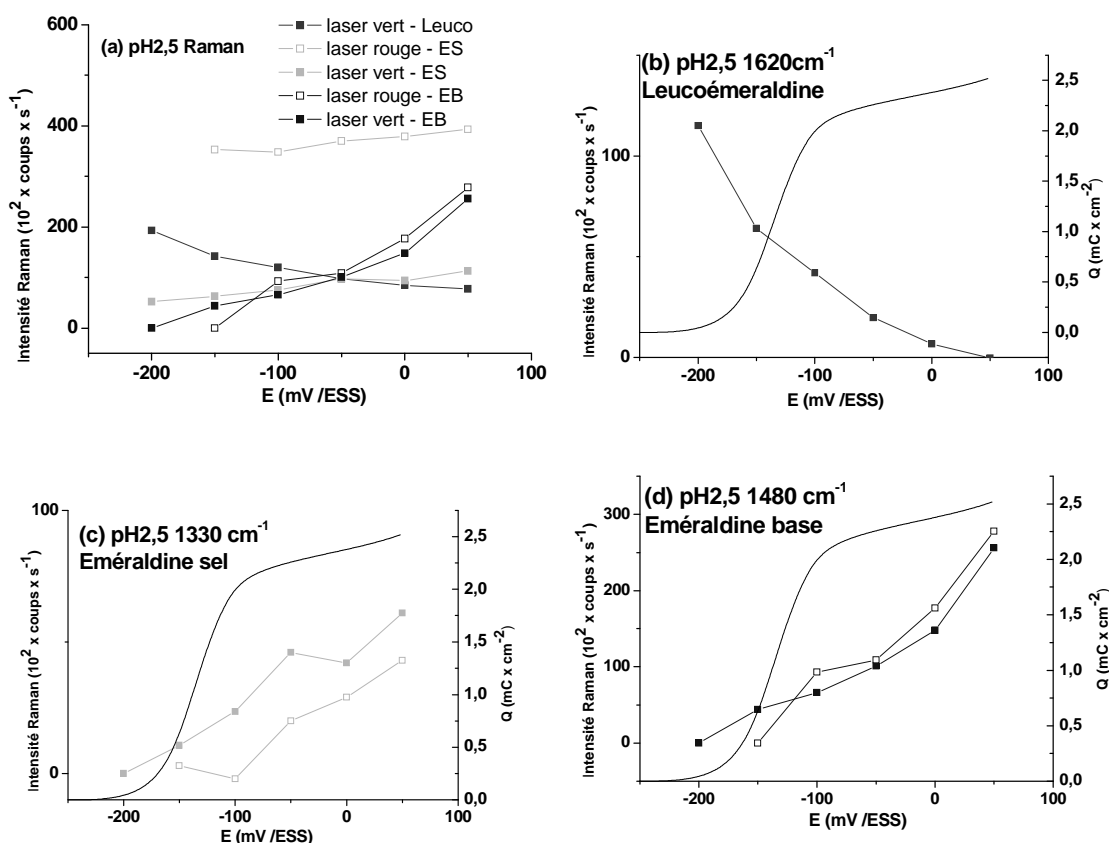


Figure 14 : (a) variation en fonction du potentiel de l'intensité des bandes Raman à 1620 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} à pH 2.5; (b), (c), (d) intensité des bandes soustraites de leur valeur "stationnaire" au potentiel -200 mV pour Leucoéméraldine (Figure b) et ES (Figure c) et +50 mV pour EB (Figure d), comparées à la charge du voltammogramme de la Figure 9a

Comme attendu, l'intensité de la bande à 1620 cm^{-1} caractéristique de la forme réduite leucoéméraldine diminue quand le potentiel augmente, et l'intensité des bandes à 1480 et 1330 cm^{-1} , associées aux formes oxydées éméraldine augmente avec le potentiel. La présence dans les spectres au potentiel d'existence de la leucoéméraldine seule (-600 mV) de la bande à 1330 cm^{-1} caractéristique de formes oxydées conductrices nous montre qu'une partie du polymère n'est pas électroactive (ce qui se traduit également dans la charge à partir du voltammogramme qui n'est que de 2 $\text{mC} \times \text{cm}^{-2}$ au lieu des 4 attendus). Il est donc difficile à partir des valeurs stationnaires

seules d'estimer les parts respectives des différentes formes. Seule l'intensité Raman de la leucoéméraldine reste inversement proportionnelle à la charge dans le domaine exploré.

IV.II.1.2.b Spectres Raman stationnaires à pH 3

(a) Raie excitatrice 632.81 nm

La Figure 15 montre l'évolution du spectre Raman en fonction du potentiel de polarisation dans une solution de K_2SO_4 0.01 M ajustée à pH 3.

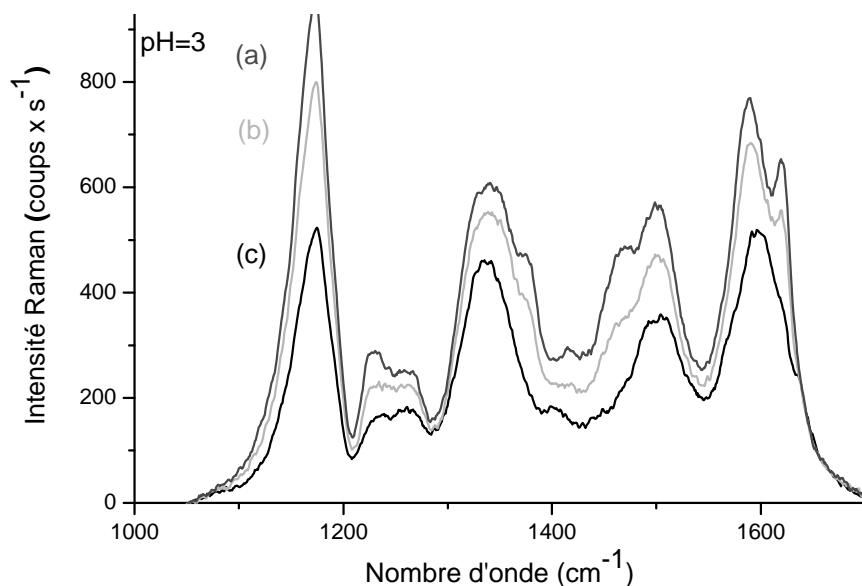


Figure 15 : Spectre Raman stationnaire de la polyaniline à trois potentiels (a) -50 mV (b) -100 mV (c) -200 mV/ESS, en milieu K_2SO_4 0.01 M, à pH = 3, $\lambda = 632.81$ nm

L'intensité en fonction du potentiel des deux bandes Raman à 1480 et 1330 cm^{-1} est représentée sur la Figure 16.

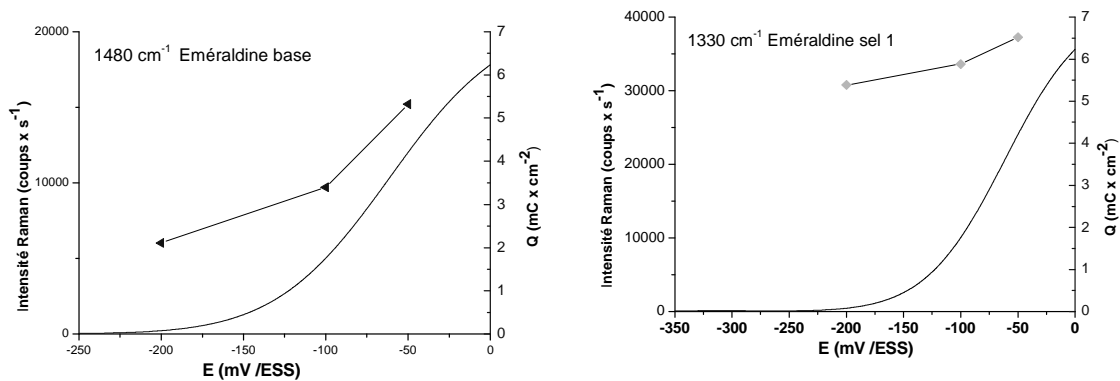


Figure 16 : Variation en fonction du potentiel de l'intensité des bandes Raman à 1480 et 1330 cm⁻¹; $\lambda=632.81$ nm

IV.II.1.2.c Spectres Raman stationnaires à pH 3.7

(a) Raie excitatrice 632.81 nm

La Figure 17 présente l'évolution du spectre Raman en fonction du potentiel de polarisation dans une solution de K₂SO₄ 0.01 M ajustée à pH 3.7.

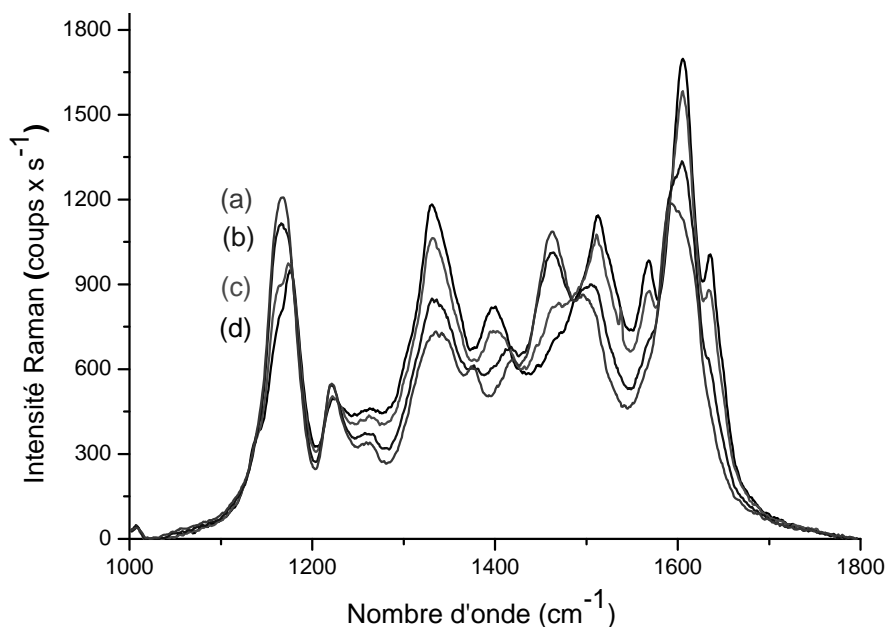


Figure 17 : Spectre Raman stationnaire de la polyaniline pour quatre potentiels : (a) -150 mV, (b) -200 mV (c) -250 mV, (d) -300 mV/ESS en milieu K₂SO₄ 0.01 M à pH = 3.7, $\lambda = 632.81$ nm

(b) Raie excitatrice 514.532 nm

La Figure 18 présente l'évolution du spectre Raman en fonction du potentiel de polarisation dans une solution de K_2SO_4 0.01 M ajustée à pH 3.7.

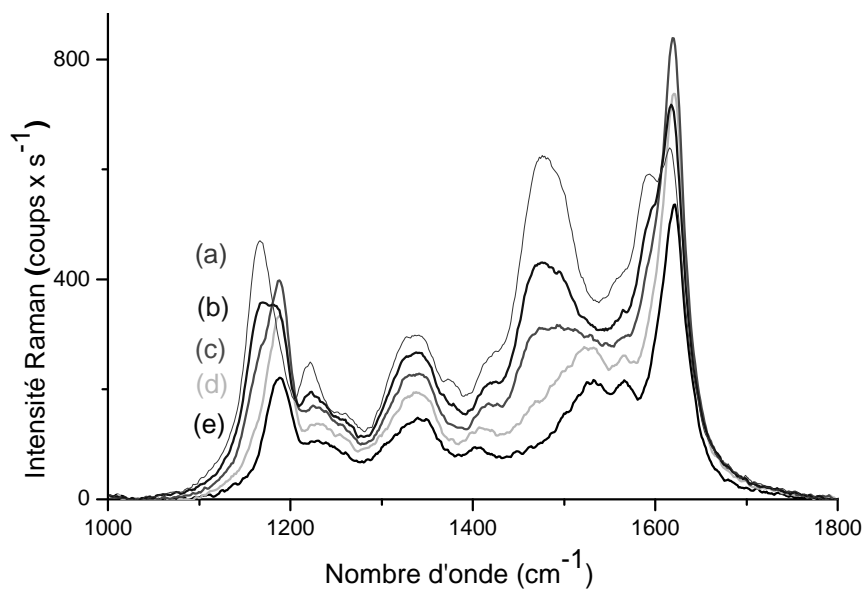


Figure 18 : Spectre Raman stationnaire de la polyaniline à cinq potentiels (a) -100 mV, (b) -150 mV (c) -200 mV, (d) -250 mV (e) -400 mV /ESS en milieu K_2SO_4 0.01 M à pH = 3.7, $\lambda = 514.532$ nm

L'intensité des bandes Raman à 1620, 1480 et 1330 cm^{-1} en fonction du potentiel est représentée sur la Figure 19.

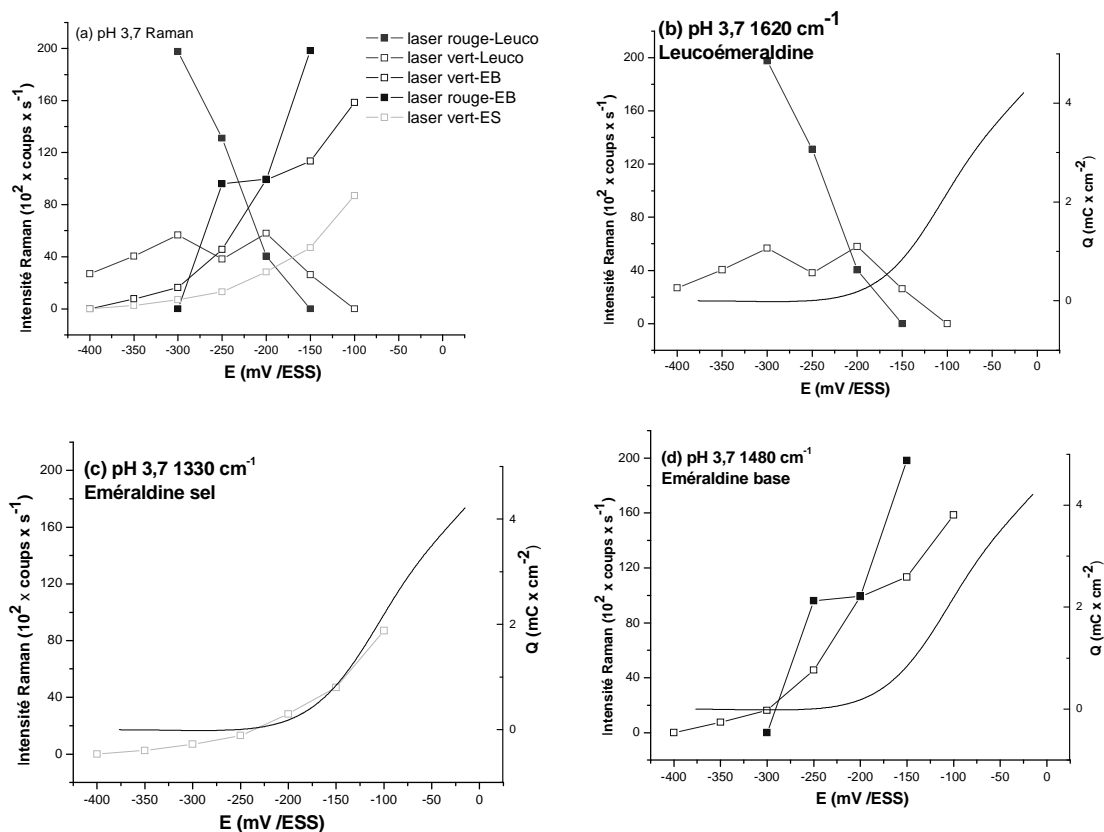


Figure 19 : (a) variation en fonction du potentiel de l'intensité des bandes Raman à 1620 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} à pH 3.7 ; (b), (c), (d) intensité des bandes soustraites de leur valeur "stationnaire" au potentiel +50 mV pour Leucoéméraldine (b) et -400 mV pour ES (c) et EB (d), comparées à la charge du voltammogramme de la Figure 9b

IV.II.1 .2.d Conclusion des études concernant les spectres Raman stationnaires

Ces études des spectres Raman stationnaires permettent de constater que lorsque le potentiel augmente, l'intensité des bandes associées aux espèces oxydées, à 1480 cm^{-1} et 1330 cm^{-1} , augmente, alors que l'intensité des bandes associées aux espèces réduites comme la bande à 1620 cm^{-1} , diminue. Par ailleurs, lorsque le pH de la solution augmente, le même état d'oxydoréduction du polymère est atteint à des potentiels décroissants.

A cause du phénomène de résonance, le spectre Raman de la polyaniline est très différent avec les deux raies excitatrices pour un même état oxydoréduction. Avec la raie à 514 nm on voit mieux les formes réduites et avec la raie à 633 nm les espèces oxydées. Les études suivantes de couplage Raman impédance seront réalisées avec les

deux raies excitatrices pour avoir le maximum d'information sur le comportement des espèces réduites et oxydées.

IV.II.1.3 Influence de l'équilibre acido-basique au sein du film à pH 3.7

Les spectres Raman stationnaires ont montré la coexistence des deux formes sel et base pour des potentiels de l'ordre de -100 mV à pH 3.7. Les formes base ne sont pas conductrices. Nous avons alors cherché à définir leur comportement lors de l'oxydation en étudiant les variations du spectre lors d'un saut de potentiel. Le film est initialement porté à un potentiel qui correspond à sa forme réduite (-600 mV/ESS), puis le potentiel est appliqué dans la zone du début de formation de l'éméraldine base. Les spectres Raman sont alors enregistrés toutes les 6 secondes pour 5 secondes d'exposition. La Figure 20a nous montre l'évolution de ces spectres. La Figure 20b montre l'évolution du rapport de la bande à 1330 cm^{-1} sur la bande à 1480 cm^{-1} , représentant la variation du rapport sel sur base à deux longueurs d'onde et deux potentiels, ainsi que l'intensité de la bande à 1620 cm^{-1} caractérisant la leucoéméraldine, avec la charge passée dans le système pendant le saut.

L'intensité constante de la bande de la leucoéméraldine et l'absence de variation de la charge montrent que le phénomène d'oxydoréduction est relativement rapide. Par contre le rapport sel sur base continue d'évoluer avec le temps pour atteindre une valeur constante au bout de 30 minutes environ. Ceci nous indique que d'une part cet équilibre devra être pris en compte lors de l'analyse de nos résultats, et d'autre part qu'il sera nécessaire après chaque changement de potentiel de mesure de vérifier l'obtention de la stationnarité du système.

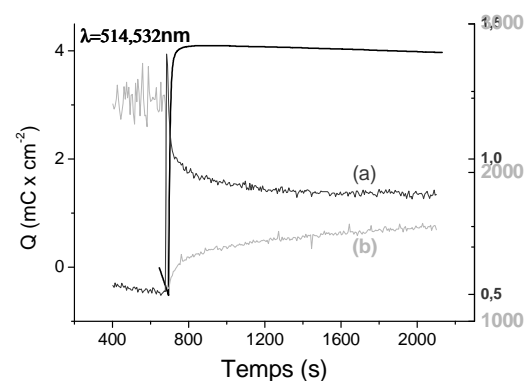
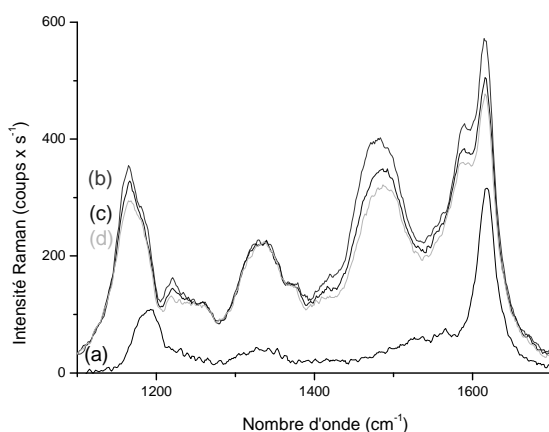
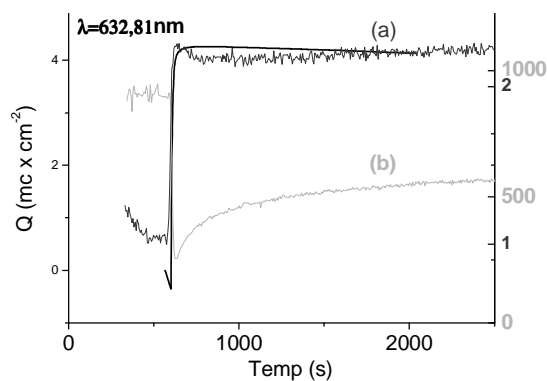
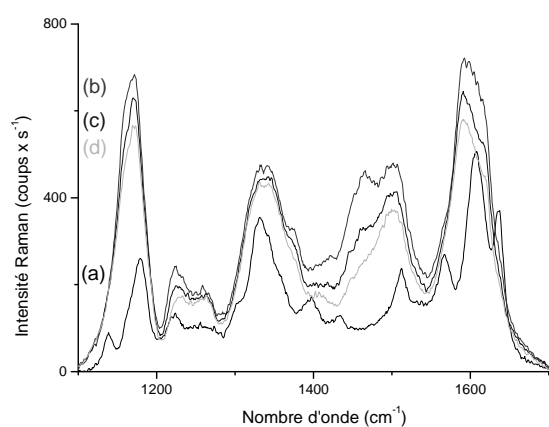


Figure 20a : Spectres Raman stationnaires à -180 mV/ESS ; $\lambda=632.81$ nm (en haut) et à -80 mV/ESS ; $\lambda=514.532$ nm (en bas) en fonction du temps à pH 3.7, 0.01 M K_2SO_4 (a) référence état réduit-600 mV/ESS, (b) 700 s, (c) 1000 s (d) 1800 s

Figure 20b : Variations d'intensité des bandes Raman et de la charge en fonction du temps
1620 (a) et 1330 /1480 cm^{-1} (b) à -180 mV/ESS ; $\lambda=632.81$ nm (en haut), 1620 et 1330 /1480 cm^{-1} à -80 mV/ESS ; $\lambda=514.532$ nm (en bas)

IV.II.2 Définition des conditions d'étude

IV.II.2.1 Influence de la concentration de l'électrolyte support

Les voltammogrammes d'un film de polyaniline de 40 nm d'épaisseur sont enregistrés pour deux concentrations K_2SO_4 0.1 M et 0.01 M à pH 3, et présentés sur la Figure 21. La vitesse de balayage est de 1 mV/s.

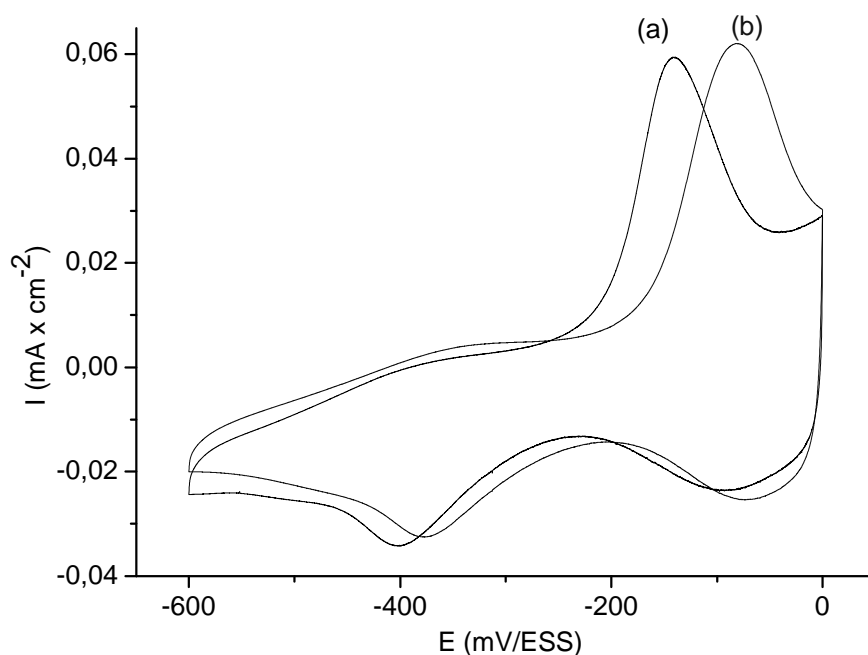
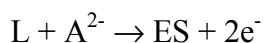
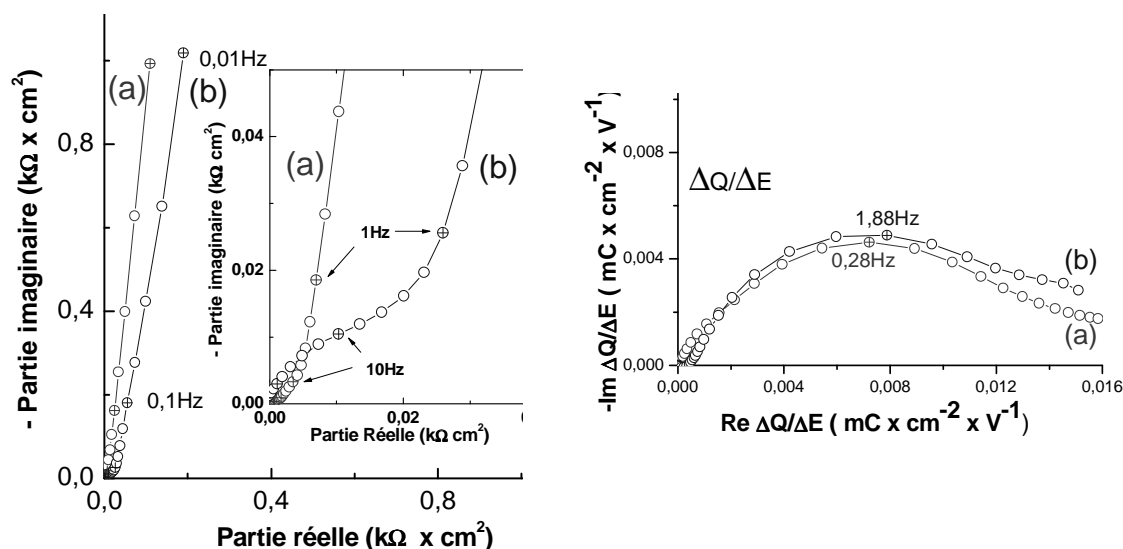


Figure 21 : Voltammogrammes cycliques d'un film de polyaniline de 40 nm d'épaisseur ; pH 3 ; Vitesse de balayage 1 mV/s (a) K_2SO_4 0.1 M ; (b) K_2SO_4 0.01 M

Quand la concentration de K_2SO_4 augmente de 0.01 M à 0.1 M, donc quand la force ionique de la solution augmente, le pic d'oxydation se déplace de -80 mV à -140 mV en accord avec la formule d'oxydation :



Nous avons complété les mesures de voltammétrie par des mesures d'impédance électrochimique. Les diagrammes d'impédance électrochimique dans les deux milieux sont présentés sur la Figure 22. On a soustrait la résistance de l'électrolyte de la partie réelle.



(a) Diagramme d'impédance à 0 mV/ESS

(b) Réponse $\Delta Q/\Delta E$ dont la formule est donnée par $(j\omega Z)^{-1}$

Figure 22 : Diagrammes d'impédance électrochimique à pH 3 et 0 mV/ESS

(a) K_2SO_4 0.01 M (b) K_2SO_4 0.1 M

Quand la concentration de l'électrolyte augmente de 0.01M à 0.1M, la fréquence correspondant au maximum de la réponse $\Delta Q/\Delta E$ dans le plan complexe passe de 0.28 Hz à 1.8 Hz, ce qui signifie que l'insertion/expulsion des ions est plus rapide dans l'électrolyte support concentré que dilué.

Nous avons complété ces données pour deux autres épaisseurs de film et les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3, la fréquence caractéristique est définie par le maximum dans la réponse de $\Delta Q/\Delta E$ dans le plan complexe (comme indiqué sur la Figure 22b), et ΔQ est obtenu par la limite basse fréquence de cette courbe.

Epaisseur du film (nm)	Concentration de K ₂ SO ₄ à pH = 3	f _{Carac} (Hz) à 0 mV(ESS)/ ΔQ(mC×cm ⁻²)
20	0,01 M	2,15/8.5
	0,1 M	11,2/8.5
40	0,01 M	0,28/15
	0,1 M	1,88/15
60	0,01 M	0,27/18.5
	0,1 M	0,94/18.5

Tableau 3 : Fréquence caractéristique de ΔQ/ΔE et variation de la charge à fréquence nulle en fonction de l'épaisseur et de la concentration d'électrolyte à pH 3

On vérifie que la variation de la charge est à peu près proportionnelle à l'épaisseur, passant de 8.5 mC à 18.5 mC quand l'épaisseur augmente de 20 nm à 60 nm.

La fréquence caractéristique pour la réponse ΔQ/ΔE est un paramètre qui indique la rapidité d'insertion/expulsion des ions au sein du film. Nous pouvons observer que pour un film plus mince, l'insertion/expulsion est plus rapide que pour un film épais, et pour une même épaisseur de film, cette fréquence est influencée par la concentration de l'électrolyte support, l'insertion/expulsion est plus rapide dans l'électrolyte support concentré que dilué.

IV.II.2.2 Epaisseur maximale admissible et intensité des bandes Raman en fonction de l'épaisseur pour deux raies excitatrices (λ=514.532 nm et λ=632.81 nm) ; domaine de linéarité

Des dépôts de polyaniline de différentes épaisseurs ont été obtenus par cyclage entre -600 mV et +245 mV/ESS, à la vitesse de 50 mV/s. La Figure 23 représente le dernier cycle de chacun des dépôts. L'intensité du pic anodique augmente avec l'épaisseur, mais pour une valeur de 80 nm (Figure 23c), il apparaît un deuxième pic d'oxydation vers +100 mV/ESS, indiquant selon la littérature une dégradation du film (135).

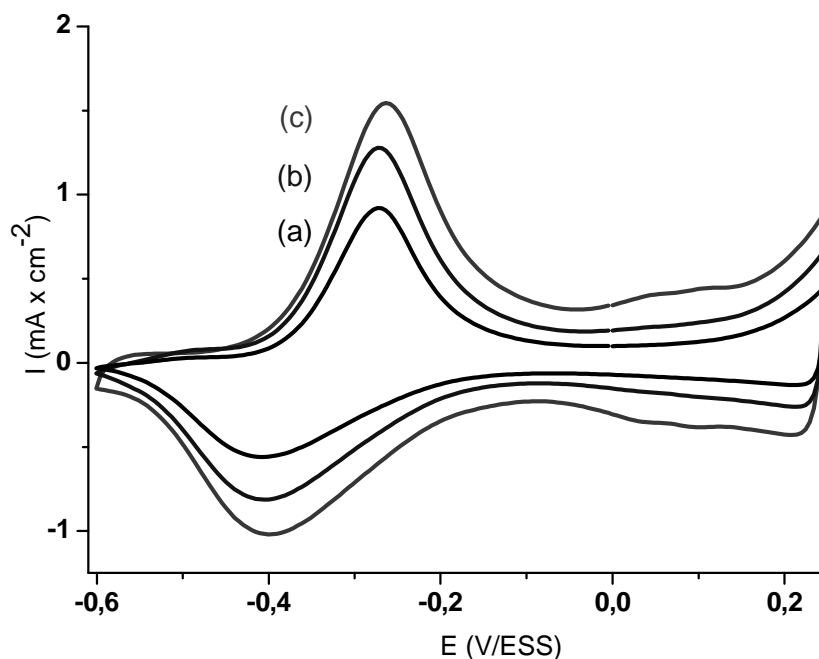


Figure 23 : Dernier cycle du dépôt sur l'or en milieu 0.5M H_2SO_4 / 0.15M aniline avec une vitesse de balayage de 50 mV/s, de films de polyaniline de différentes épaisseurs (a) 40 nm, (b) 60 nm, (c) 80 nm

Pour la reproductibilité de nos résultats de couplage Raman/impédance électrochimique, et parce que la technique de spectroscopie Raman est sensible aux défauts du polymère qui augmentent avec l'épaisseur du film, nous avons limité cette dernière à 60 nm.

Pour s'assurer que le Laser sonde toute l'épaisseur du film, nous avons effectué des mesures Raman stationnaires *in situ*, avec deux raies excitatrices 514.532 nm et 632.81 nm, pour différentes épaisseurs de film.

IV. II. 2.2.a Raie excitatrice 514.532 nm

Trois films de polyaniline d'épaisseur 40 nm, 60 nm et 80 nm ont été préparés. Les spectres Raman sont enregistrés dans le milieu, K_2SO_4 0.01 M de pH 3.7, avec un potentiel de polarisation de -200 mV/ESS. Les Figures 24 et 25 montrent que l'intensité de toutes les bandes Raman est proportionnelle à l'épaisseur jusqu'à 80 nm ; toutefois, à cause des problèmes de dégradation observés sur le voltammogramme de dépôt de la

polyaniline à partir d'une épaisseur de 80 nm, nous avons choisi l'épaisseur optimale de 60 nm pour les expériences de couplage dans le cas d'une excitation à 514.532 nm

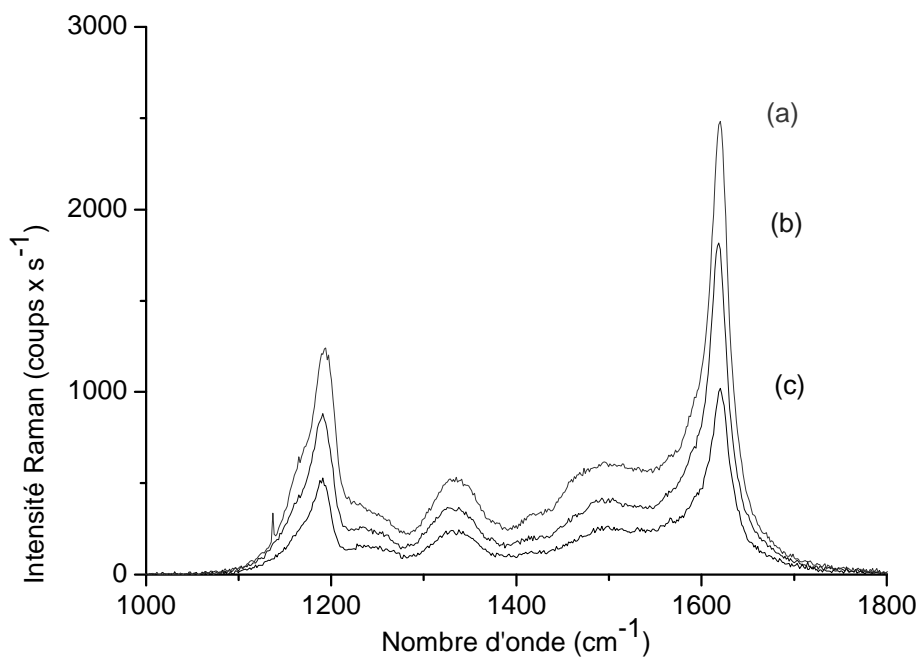


Figure 24 : Spectres Raman stationnaires à -200 mV en milieu K_2SO_4 0.01M de pH 3.7 pour des films de polyaniline d'épaisseurs (a) 80 nm, (b) 60 nm, (c) 40 nm ; $\lambda=514.532$ nm

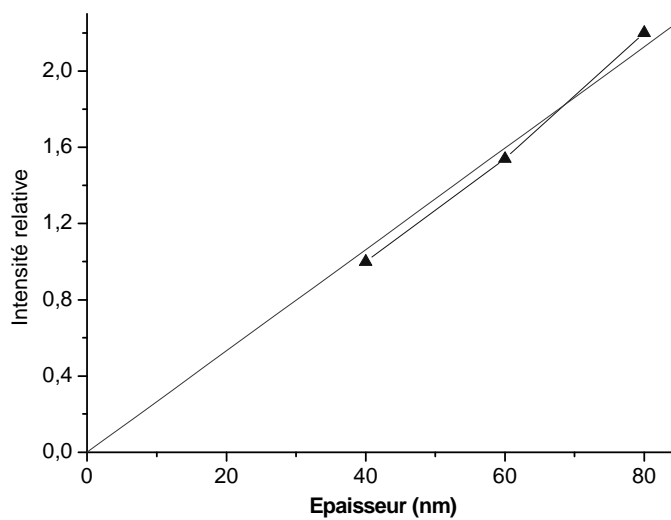


Figure 25 : Intensité relative (par rapport à 40 nm) des bandes Raman en fonction de l'épaisseur ; $\lambda=514.532$ nm

IV. II. 2.2.b Raie excitatrice 632.81 nm

Le film de polyaniline a des coefficients d'absorption différents vis-à-vis des raies Laser 514.532 et 632.81 nm, c'est-à-dire que la profondeur de pénétration du Laser dans le film est différente pour les deux longueurs d'onde.

Nous avons effectué des mesures Raman stationnaires à -130 mV/ESS en milieu K_2SO_4 0.01 M à pH 2.5, pour la raie excitatrice 632.81 nm et trois différentes épaisseurs 20 nm, 40 nm, et 60 nm. La Figure 26 montre que l'intensité de toutes les bandes Raman varie proportionnellement à l'épaisseur pour 20 nm à 40 nm ; quand l'épaisseur augmente à 60 nm, ce n'est plus le cas. En conséquence, pour les expériences de couplage utilisant la raie 632.81 nm, l'épaisseur optimale de film étudié a été fixée à 40 nm.

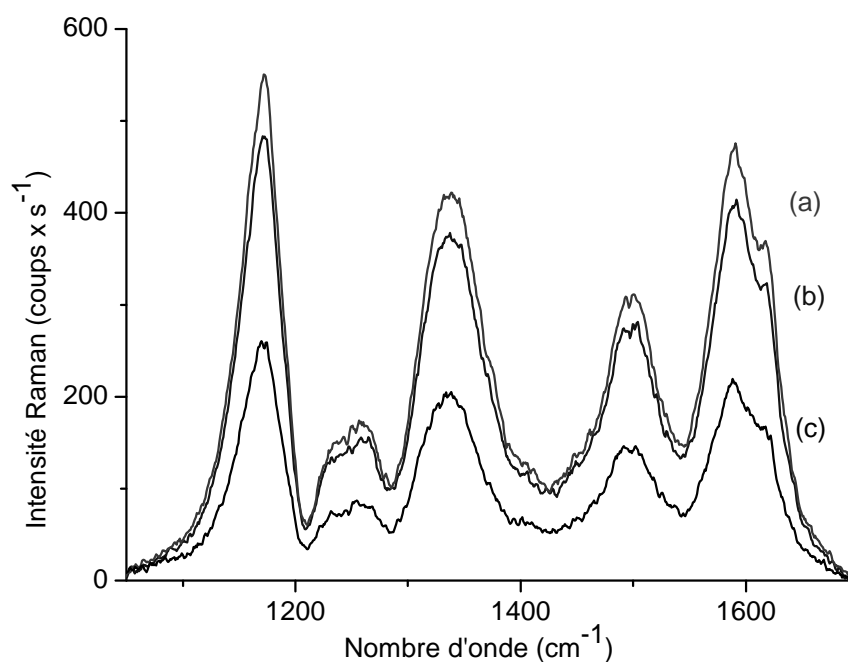


Figure 26 : Spectres Raman stationnaires à -130 mV en milieu K_2SO_4 0.01M de pH 2.5 pour des films de polyaniline d'épaisseurs (a) 60 nm, (b) 40 nm, (c) 20 nm ; $\lambda=632.81$ nm

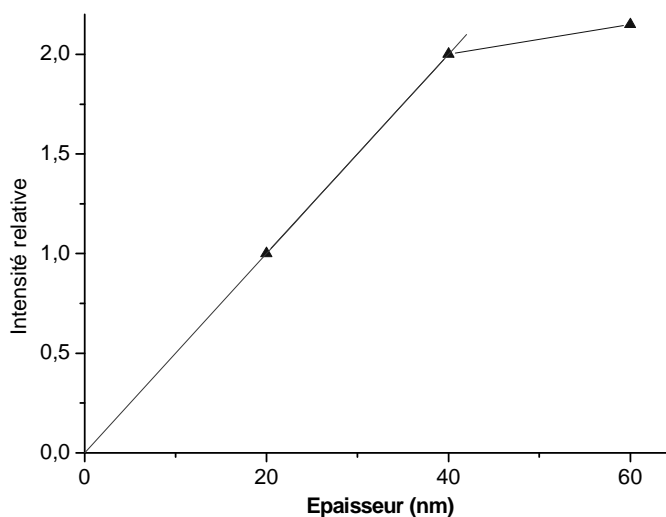


Figure 27 : Intensité relative (par rapport à 20 nm) des bandes Raman en fonction de l'épaisseur. $\lambda=632.81$ nm

IV.II.2.3 Linéarité - Influence de l'amplitude pour la mesure de couplage Raman/impédance électrochimique

Pour augmenter la précision des mesures de couplage $\Delta Raman/\Delta E$, on pourrait tout simplement augmenter l'amplitude de perturbation pour avoir plus de variation de signal Raman ; toutefois, les mesures doivent être réalisées dans des conditions quasi-linéaires, donc avec un signal de perturbation de faible amplitude.

Nous avons vérifié l'impédance électrochimique avec trois amplitudes zéro – crête du signal de perturbation de 5, 15 et 50 mV à partir d'un potentiel d'équilibre de -50 mV, en milieu K_2SO_4 0.01 M à pH 2.5. Le résultat est représenté sur la Figure 28.

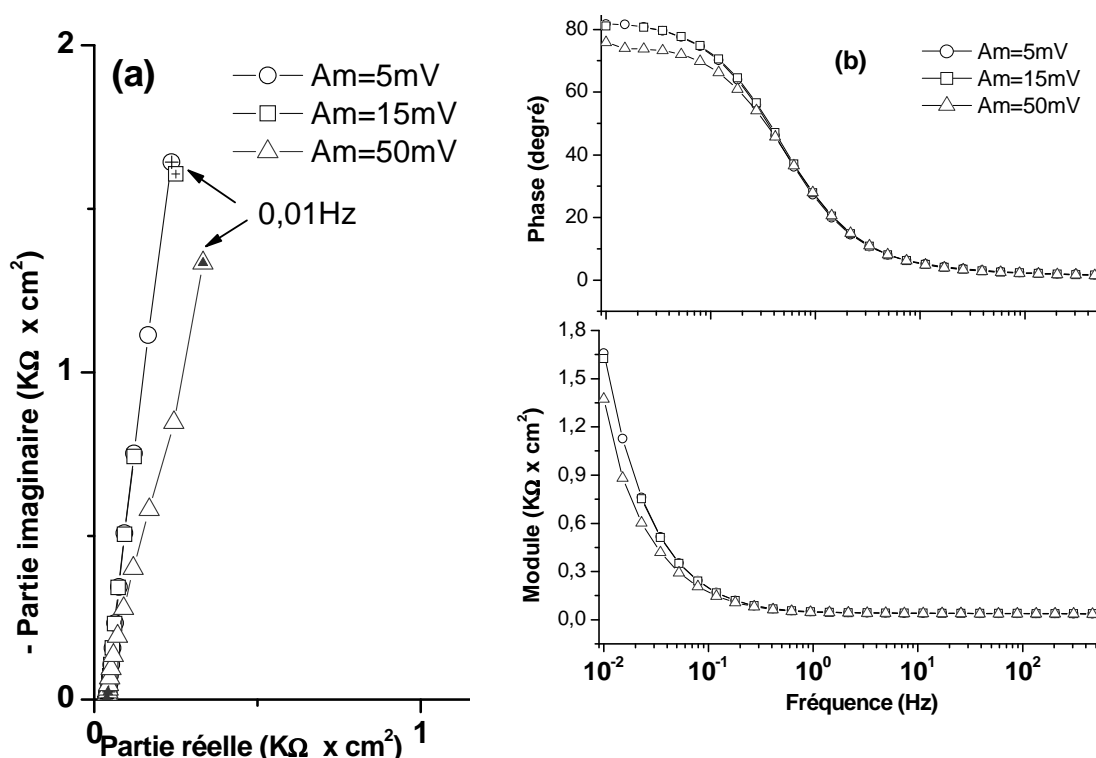


Figure 28 : Diagrammes d'impédance électrochimique en milieu K_2SO_4 0.01 M de pH 2.5 au potentiel de -50 mV avec trois amplitudes de perturbation de 5, 15 et 50 mV (zéro-crête) (a) plan de Nyquist (b) plan de Bode

Pour les amplitudes de 5 et 15 mV, le diagramme d'impédance est identique dans tous les domaines de fréquence, par contre quand l'amplitude augmente à 50 mV, la réponse du système dérive à partir de 0.1 Hz (Figure 28b). Pour notre couplage Raman/impédance électrochimique, nous avons choisi une amplitude de 15 mV (zéro-crête) pour avoir une variation du signal Raman maximum et en même temps remplir la condition de linéarité.

IV.II.2.4 Seuil de formation de la pernigraniline - Caractérisation optique UV-Visible d'un film de polyaniline à pH 3

Cette caractérisation optique a été réalisée dans le but de déterminer le potentiel anodique maximum à ne pas dépasser pour éviter la formation de formes pernigraniline irréversibles puisque les deux pics de potentiels ne sont plus discernables sur le voltammogramme.

Les mesures in-situ du spectre optique en transmission des formes à l'équilibre de la polyaniline ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre HITACHI U-4001.

En raison de la bande d'absorption de l'or vers 600 nm, le spectre optique est mesuré sur la polyaniline électrodéposée sur SnO₂ déposé sur verre. On démarre la mesure lorsque le courant s'est stabilisé après application du potentiel. La Figure 29 montre l'évolution de l'absorbance d'un film de polyaniline de 40 nm d'épaisseur en fonction du potentiel en milieu K₂SO₄ à pH 3.

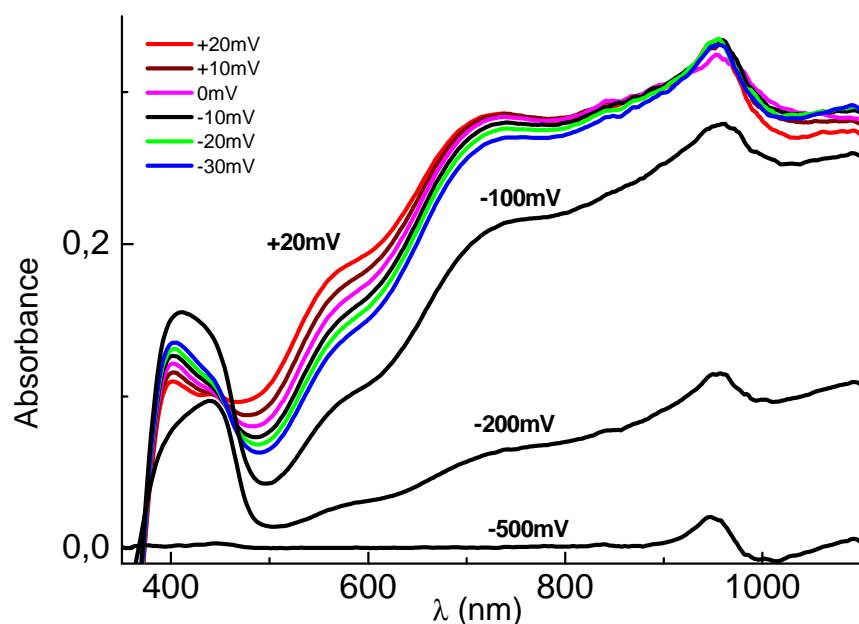


Figure 29(a) : Spectres optiques stationnaires du film de polyaniline en fonction du potentiel à pH 3. Les spectres résultent de la soustraction du spectre brut par le spectre enregistré à -500 mV/ESS.

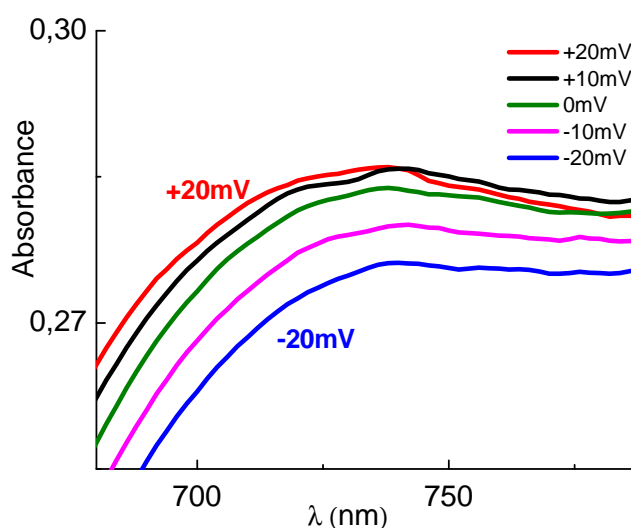


Figure 29(b) : Spectres optiques stationnaires du film de polyaniline en fonction du potentiel à pH 3, agrandissement d'une partie de la Figure 29(a).

Nous n'avons pas constaté sur notre spectre optique entre -30 mV et 20 mV de variation significative à 560 nm pouvant être attribuée à l'apparition de formes

pernigraniline (Figure 29a) ; par contre, vers les grandes longueurs d'onde à partir de 750 nm, l'absorbance diminue de façon significative lorsque le potentiel atteint 20 mV (Figure 29b), traduisant la diminution d'espèces conductrices.

En conclusion de cette étude optique, pour éviter la formation de pernigraniline irréversible, le couplage Raman/impédance électrochimique sera étudié à un potentiel inférieur à la valeur de 0 mV à pH 3 (-85 mV à pH 3.7).

IV.II.3 Impédances électrochimiques - Résultats d'impédance électrochimique en milieu acide à pH 2.5, 3 et 3.7

Avant d'aborder les mesures de couplage, nous avons étudié le comportement électrochimique du film de polyaniline à trois pH 2.5, 3 et 3.7 à l'aide de mesures d'impédance électrochimique.

IV.II.3.1 Résultats d'impédance électrochimique à pH 2.5

La Figure 30 présente les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist à pH 2.5 pour quatre potentiels, -300 mV, -200 mV, -100 mV et 0 mV. On peut constater que tous les diagrammes présentent les caractéristiques d'une électrode bloquante.

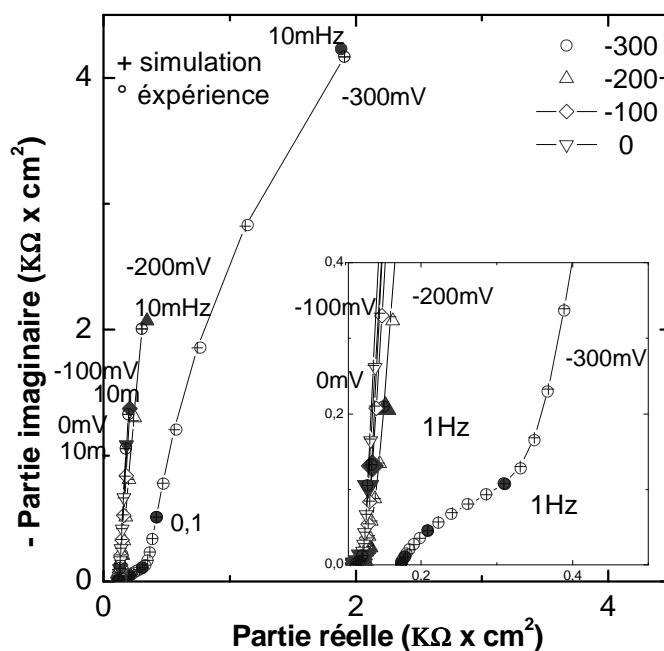


Figure 30 : Spectres d'impédance obtenus sur le film de polyaniline dans K_2SO_4 0.01M à pH 2.5 en fonction du potentiel

Le Tableau 4 donne les paramètres d'ajustement correspondant aux spectres d'impédance obtenus sur le film de polyaniline à pH 2.5 en fonction du potentiel, calculés par la méthode du programme simplexe, avec le modèle décrit dans le chapitre II.

E mV/ESS	R_{ii} ($\Omega \times cm^2$)	Q_d ($\mu F \times cm^2 \cdot s^{n-1}$)	R_d ($\Omega \times cm^2$)	D ($cm^2 \times s^{-n-1}$)	R_{te} ($\Omega \times cm^2$)	Q_m ($mF \times cm^2 \cdot s^{n-1}$)	R_p ($K\Omega \times cm^2$)
-300	3,74	349	23,04	1,11E-10	63,66	21.6	11,44
-250	6,20	449	15,99	1,61E-10	58,38	22.99	17,68
-200	5,97	505	14,66	1,55E-10	49,04	29.12	23,41
-150	5,28	673	11,95	1,57E-10	41,79	47.54	26,56
-100	4,36	801	11,79	1,24E-10	33,70	84.62	24,82
-50	4,09	938	10,40	1,20E-10	28,83	124.35	23,68
0	3,80	922	9,30	1,23E-10	29,26	135.71	22,05

Tableau 4 : Les paramètres d'impédance du film de polyaniline à pH 2.5

Les diagrammes ont été analysés en introduisant des éléments à phase constante, Q_d et Q_m correspondant aux charges d'espaces aux interfaces film/solution et film/métal respectivement. Pour toutes les conditions considérées, ainsi que pour celles des deux tableaux suivants, les exposants CPE sont en général compris entre 0,5 et 1 et n'ont pas été reportés. Les capacités équivalentes peuvent être calculées à l'aide la

formule de Brugg et coll. (136). Les valeurs correspondantes sont du même ordre de grandeur numérique que les valeurs de Q de départ. Elles sont donc beaucoup plus grandes que les valeurs trouvées habituellement. Une raison possible est que les films étudiés étant très minces, le recouvrement des zones de charge d'espace fait que la séparation des éléments de l'impédance en composants discrets n'est sans doute qu'une approximation.

La fonction de transfert $\Delta Q/\Delta E$ est représentée sur la Figure 31 ; sa formule est donnée par $1/(Z^* j\omega)$.

Le diamètre de cette réponse augmente avec le potentiel

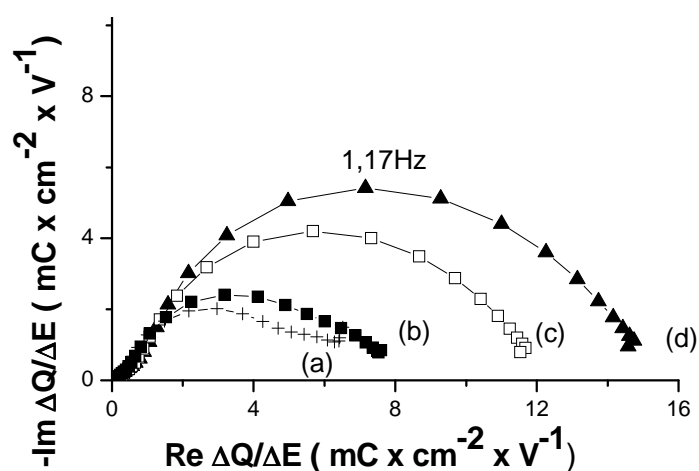


Figure 31 : Réponse $\Delta Q/\Delta E$ de la polyaniline à pH 2.5 pour quatre potentiels : (a) -300 mV (b) -200 mV (c) -100 mV (d) 0 mV

IV.II.3.2 Résultats d'impédance électrochimique à pH 3

La Figure 32 présente les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist à pH 3 pour quatre potentiels -300 mV, -200 mV, -100 mV et 0 mV.

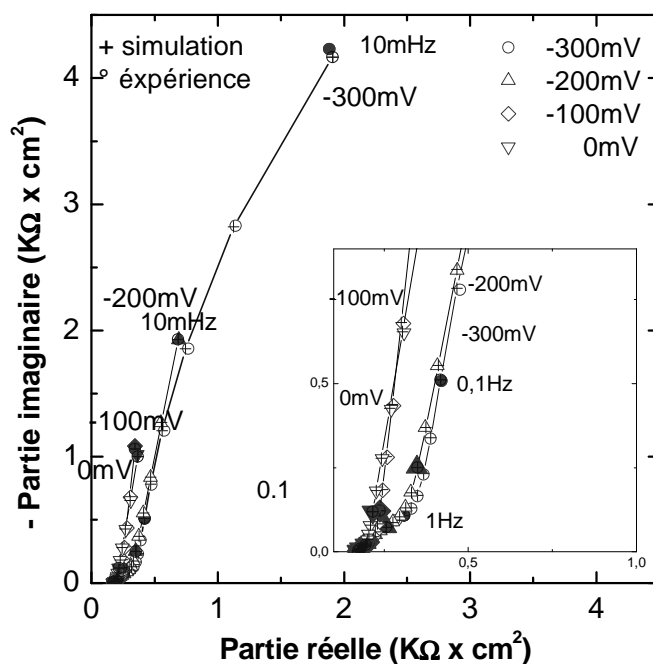


Figure 32 : Spectres d'impédance obtenus sur le film de polyaniline dans K_2SO_4 0.01M à pH 3 en fonction du potentiel

Le Tableau 5 présente les résultats des paramètres d'analyse des spectres d'impédance

E mV/ESS	R_{fi} ($\Omega \times cm^2$)	Q_d ($\mu F \times cm^2 \cdot s^{-n-1}$)	R_d ($\Omega \times cm^2$)	D ($cm^2 \times s^{-n-1}$)	R_{te} ($\Omega \times cm^2$)	Q_m ($mF \times cm^2 \cdot s^{-n-1}$)	R_p ($K\Omega \times cm^2$)
-300	34,03	180	172,98	3,98E-11	128,93	0.93	17,50
-250	25,70	180	61.9	9,14E-11	181	0.69	23,71
-200	21,46	335	41.1	8,48E-11	141	1,36	2200
-150	10,10	510	27.5	6,62E-11	86.3	3.15	62,46
-100	7,05	880	19.5	7,54E-11	57.8	4.63	30,77
-50	4,420	1220	20.1	8,00E-11	36	3.61	41,73
0	2,31	2070	18,60	1,22E-10	23	1.67	62,96

Tableau 5 : Les paramètres d'impédance du film de polyaniline à pH 3

La fonction de transfert $\Delta Q/\Delta E$ est représentée sur la Figure 33

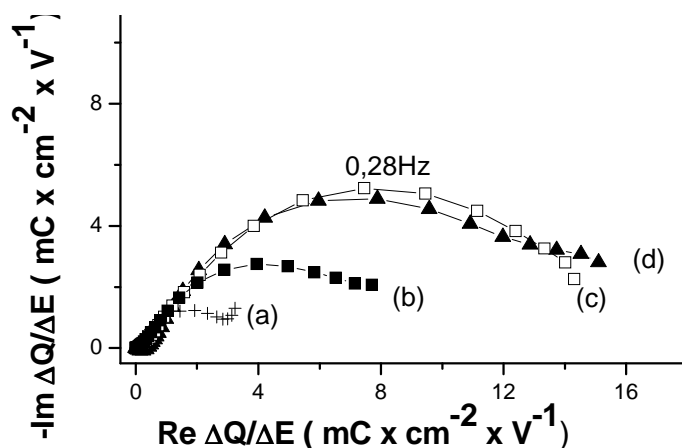


Figure 33 : La réponse $\Delta Q/\Delta E$ de la polyaniline à pH 3 pour quatre potentiels, (a) -300 mV (b) -200 mV (c) -100 mV (d) 0 mV

IV.II.3.3 Résultats d'impédance électrochimique à pH 3.7

Sur la Figure 34 sont représentés les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist à pH 3.7 pour les potentiels suivants : -250 mV, -200 mV, -150 mV.

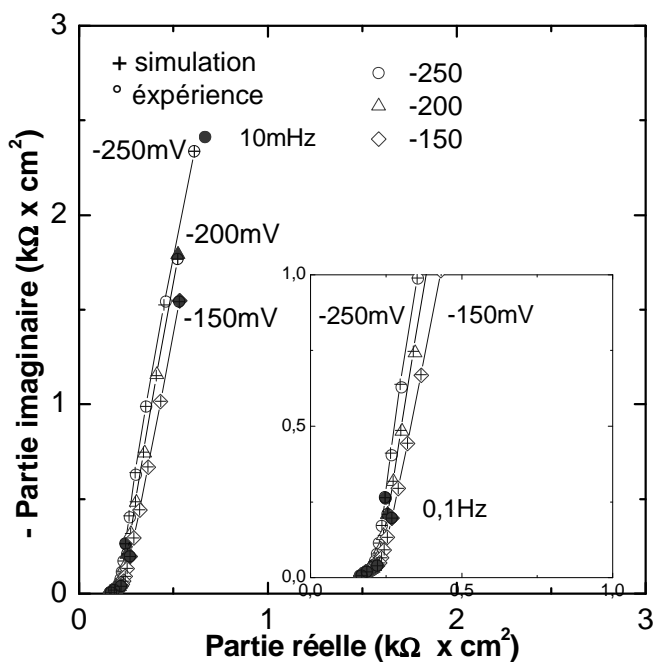


Figure 34 : Spectres d'impédance obtenus sur le film de polyaniline dans K_2SO_4 0.01M à pH 3.7 en fonction du potentiel

Le Tableau 6 donne les résultats des paramètres d'analyse des spectres d'impédance

E mV/ESS	R _{ti} (Ω×cm ²)	Q _d (μF×cm ² .s ⁿ⁻¹)	R _d (Ω×cm ²)	D (cm ² ×s ⁿ⁻¹)	R _{te} (Ω×cm ²)	Q _m (mF×cm ² .s ⁿ⁻¹)	R _p (KΩ×cm ²)
-250	38,36	327	50,13	6,80E-11	30,88	15.52	30,94
-200	27,81	445	38,56	6,52E-11	113,22	21.8	48,35
-150	20,74	685	44,09	7,19E-11	58,35	2.03	216,0

Tableau 6 : Les paramètres d'impédance du film de polyaniline à pH 3.7

La fonction de transfert ΔQ/ΔE est donnée sur la Figure 35.

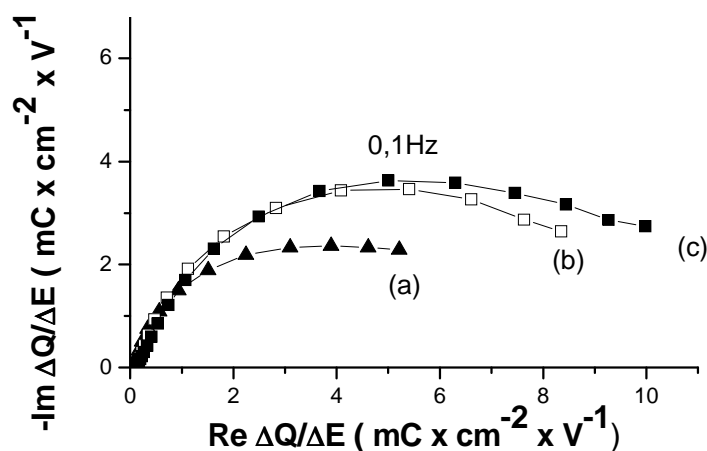


Figure 35 : Réponse ΔQ/ΔE de la polyaniline à pH 3.7 pour trois potentiels : (a) -250 mV (b) -200 mV (c) -150 mV

Sur les Tableaux 4, 5 et 6, en comparant les trois pH, on constate que :

$$R_{ti_{pH\ 2.5}} < R_{ti_{pH\ 3}} < R_{ti_{pH\ 3.7}}$$

$$D_{pH\ 2.5} > D_{pH\ 3} > D_{pH\ 3.7}$$

Le paragraphe suivant présente l'évolution de ces paramètres en fonction du pH.

IV.II.3.4 Evolution des données de spectroscopie d'impédance électrochimique en fonction du pH

La pertinence des ajustements effectués et le degré de fiabilité du modèle utilisé peuvent s'apprécier en analysant l'évolution de certains paramètres significatifs du

modèle en fonction de grandeurs physicochimiques caractérisant le système, comme le pH et le potentiel.

(a) Résistance ionique R_{ti}

La Figure 36 montre l'évolution de la résistance ionique R_{ti} à l'interface électrolyte/film en fonction du pH.

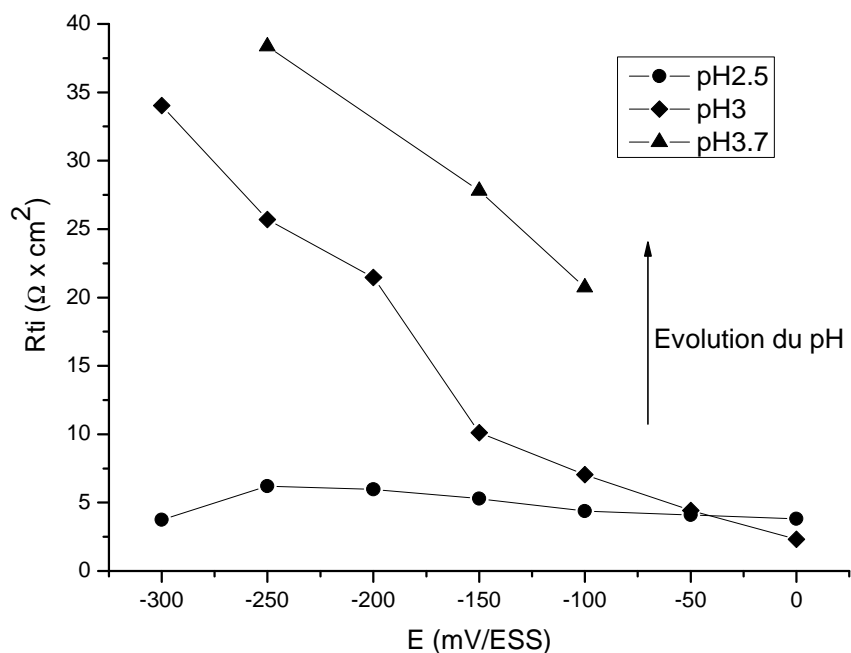


Figure 36 : Evolution de la résistance ionique R_{ti} à l'interface électrolyte/film en fonction du pH

R_{ti} correspond à la résistance ionique due aux contre ions à l'interface solution/polymère. Ce paramètre traduit la facilité avec laquelle les contre-ions sont transférés d'un milieu à l'autre. Ce transfert est d'autant plus facile que R_{ti} est petit. Pour les 3 pH pendant l'oxydation du film (processus de dopage au cours de l'augmentation de potentiel), R_{ti} diminue. De même, à un potentiel donné, le transfert est facilité lorsque le pH est plus acide.

(b) Coefficient de diffusion mixte D

La Figure 37 montre l'évolution du coefficient de diffusion mixte D dans le film de polyaniline. Le coefficient de diffusion mixte D diminue quand le pH de la solution augmente, sans doute parce que la conductivité du film diminue avec l'augmentation du pH et donc empêche le processus de transport d'ions à travers le film polymère.

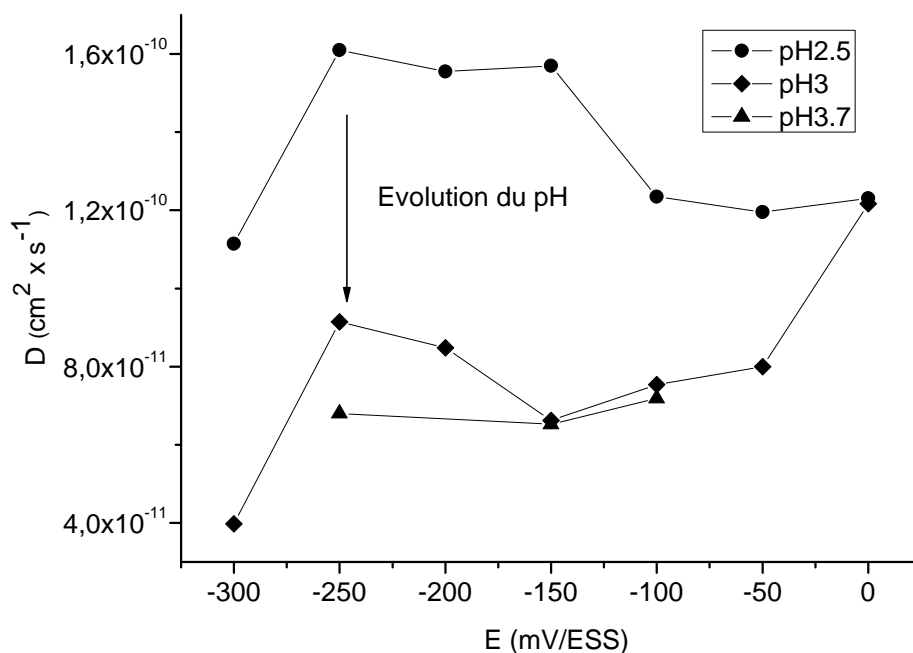


Figure 37 : Evolution du coefficient de diffusion mixte D dans le film de polyaniline en fonction du potentiel

IV.II.3.5 Conclusions sur les résultats d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédances classiques ont montré que le film de polyaniline a le comportement typique d'un PCE pour les trois différents pH dans la gamme de potentiels étudiés.

L'analyse des données d'impédance (selon le circuit équivalent défini dans le chapitre II), nous permet de constater que pour chaque pH, avec l'oxydation du film, R_{ti} diminue car l'insertion des ions devient plus facile et le film devient plus conducteur, donc le coefficient de diffusion augmente et R_d diminue.

Quand le pH de la solution augmente de 2.5 à 3.7, le paramètre R_{ti} augmente d'une valeur moyenne de $5 \Omega \times \text{cm}^2$ à $40 \Omega \times \text{cm}^2$ et le coefficient de diffusion diminue de $1.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $3.0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, traduisant une diminution de conductivité quand le pH augmente.

Par contre les valeurs des deux capacités C_d et C_m sont plus élevées que ce qu'on attend pour des capacités de double couche ordinaires. G. Lang et coll. ont expliqué les

deux valeurs de capacités inattendues par la contribution d'une capacité d'adsorption aux valeurs de C_d et C_m . (137)

IV.II.4 Résultats du couplage Raman/impédance

IV.II.4.1 Résultats du couplage à pH 2.5

IV.II.4.1 (a) Raie excitatrice 632.81 nm (bandes étudiées : 1330 et 1480 cm^{-1})

Les Figures 38 et 39 présentent les réponses des fonctions de transfert $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ et $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ dans le plan de Nyquist pour les bandes Raman à 1480 et 1330 cm^{-1} , à pH 2.5 et aux potentiels -50, et 0 mV.

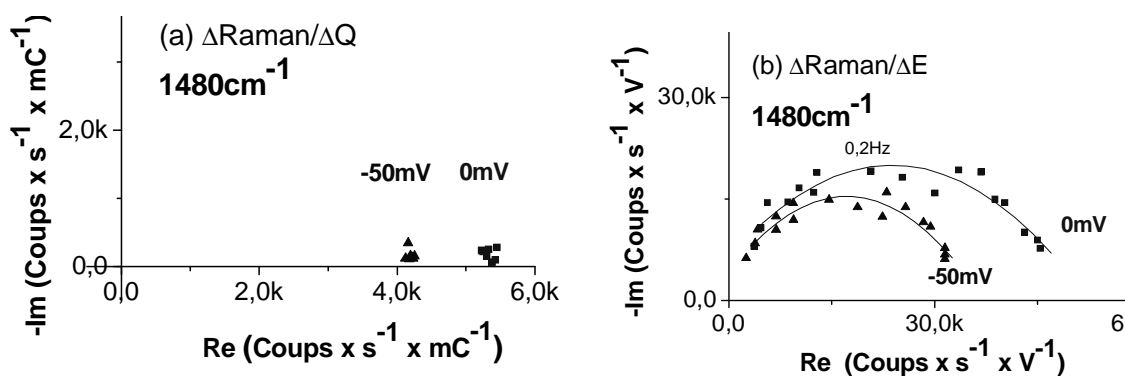


Figure 38 : Réponse des fonctions de transfert (a) $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ et (b) $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ pour la bande Raman à 1480 cm^{-1} , à pH 2.5 et aux potentiels 0 et -50 mV

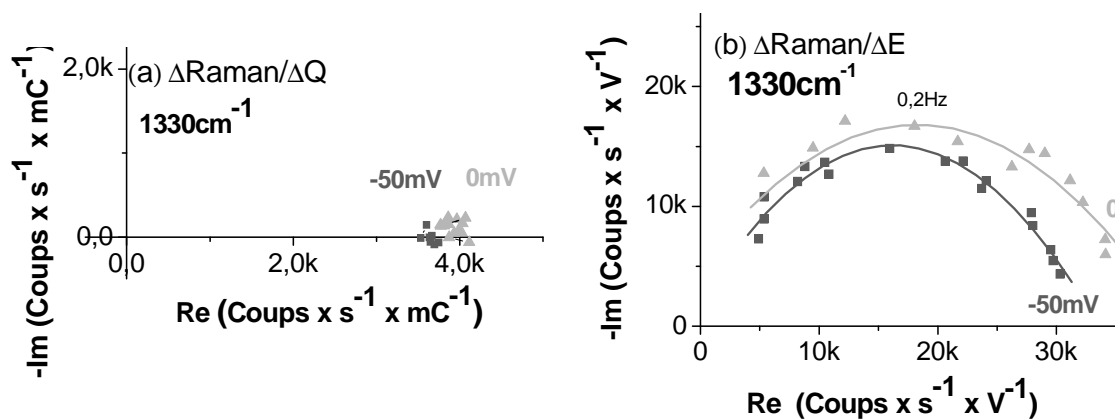


Figure 39 : Réponse des fonctions de transfert (a) $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ et (b) $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ pour la bande Raman à 1330 cm^{-1} , à pH 2.5 et aux potentiels 0 et -50 mV

La réponse $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ pour les deux bandes à 1480 et 1330 cm^{-1} (Figure 38a et 39a) correspondant respectivement aux formes émeraldine base et sel est regroupé en un point sur l'axe réel pour les deux potentiels, et cette valeur augmente avec potentiel ; la réponse $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ pour les deux bandes à 1480 et 1330 cm^{-1} (Figure 38b et 39b) a l'allure d'un demi-cercle avec une fréquence caractéristique à 0.2 Hz.

La fonction de transfert $\Delta Q/\Delta E$ à pH 2.5 est représentée sur la Figure 40 ; cette réponse a la même allure que la réponse $\Delta\text{Raman}/\Delta E$, avec une même fréquence caractéristique à 0.2 Hz.

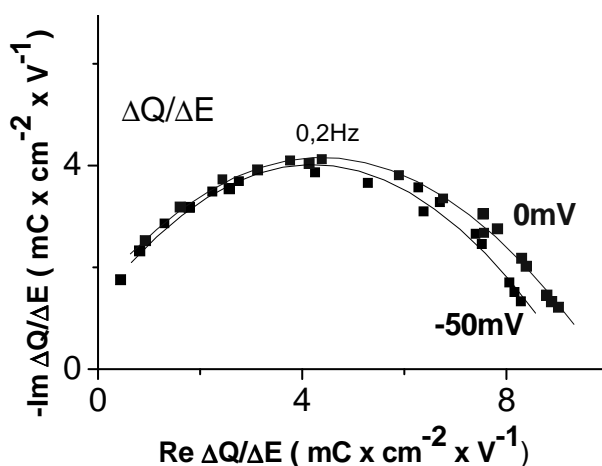


Figure 40 : $\Delta Q/\Delta E$ pour deux potentiels à pH 2.5

Nous avons effectué la même expérience de couplage sur un film de polyaniline d'épaisseur 20 nm pour étudier l'influence de l'épaisseur sur la réponse de

$\Delta Raman/\Delta Q$; nous présentons dans le Tableau 7 les résultats de couplage pour la bande à 1480 cm^{-1}

Epaisseur	40 nm		20 nm	
Potentiel/mV	$\Delta Raman/\Delta Q$	Q $\text{mC}\times\text{cm}^{-2}$	$\Delta Raman/\Delta Q$	Q $\text{mC}\times\text{cm}^{-2}$
-130	2280	7	2200	3,8
-50	4150	9	4500	5,1
0	5400	11	6300	6

Tableau 7 : Résultats de couplage pour la bande à 1480 cm^{-1} et deux différentes épaisseurs de film 20 et 40 nm

$\Delta Raman/\Delta Q$ en fonction du potentiel est comparable dans la limite de précision des mesures pour les deux épaisseurs 20 et 40 nm ; ceci s'explique par le fait que l'intensité de la bande Raman et la charge sont proportionnelles à l'épaisseur, et donc $\Delta Raman/\Delta Q$ ne change pas avec celle-ci.

IV.II.4.1 (b) Raie excitatrice 514.532 nm (bandes étudiées : $1330, 1480, 1510,$ et 1620 cm^{-1})

Les Figures 41 à 44 présentent les réponses des fonctions de transfert $\Delta Raman/\Delta Q$ et $\Delta Raman/\Delta E$ dans le plan de Nyquist pour les bandes Raman $1330, 1480, 1510$ et 1620 cm^{-1} à pH 2.5 et aux potentiels $-180, -100, -85$ et -50 mV .

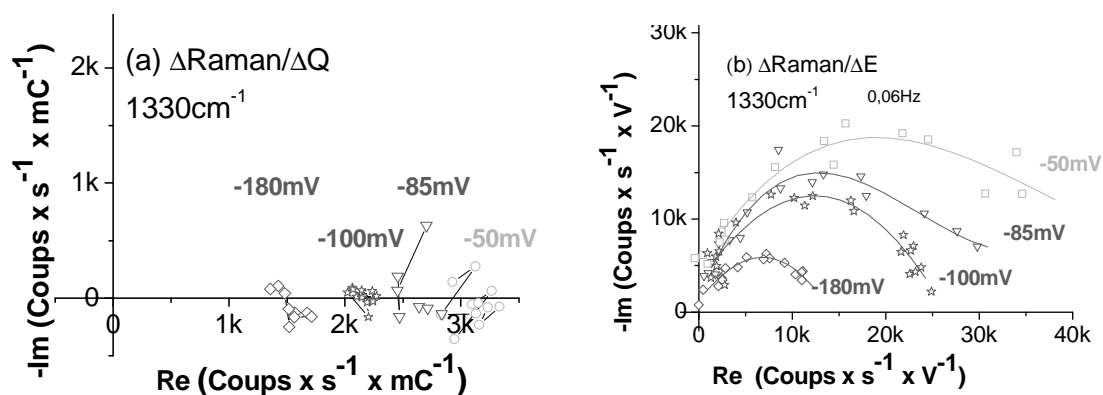


Figure 41 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta Raman/\Delta Q$ et (b) $\Delta Raman/\Delta E$ pour la bande Raman à 1330 cm^{-1} ; à pH 2.5 et pour quatre potentiels

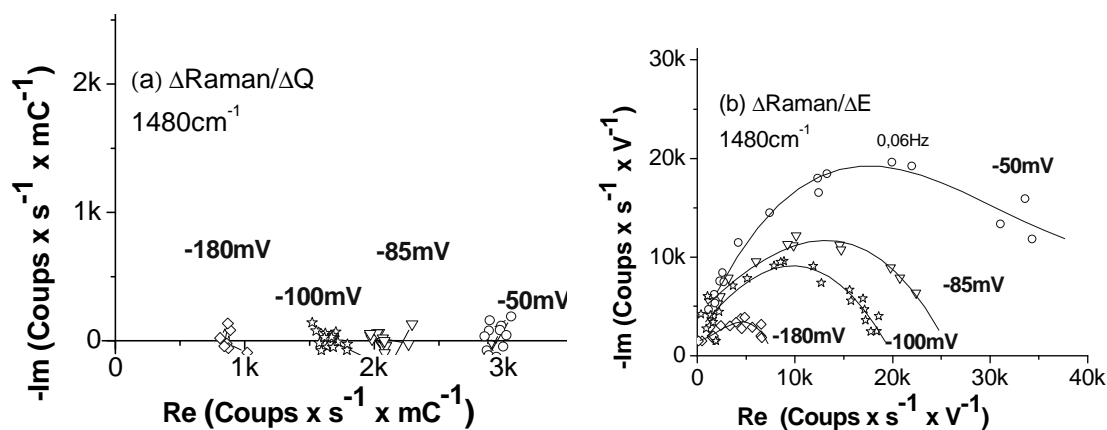


Figure 42 : Réponses des fonctions de transfert $\Delta Raman/\Delta Q$ et $\Delta Raman/\Delta E$ pour la bande Raman à 1480 cm^{-1} ; à pH 2.5 et pour quatre potentiels

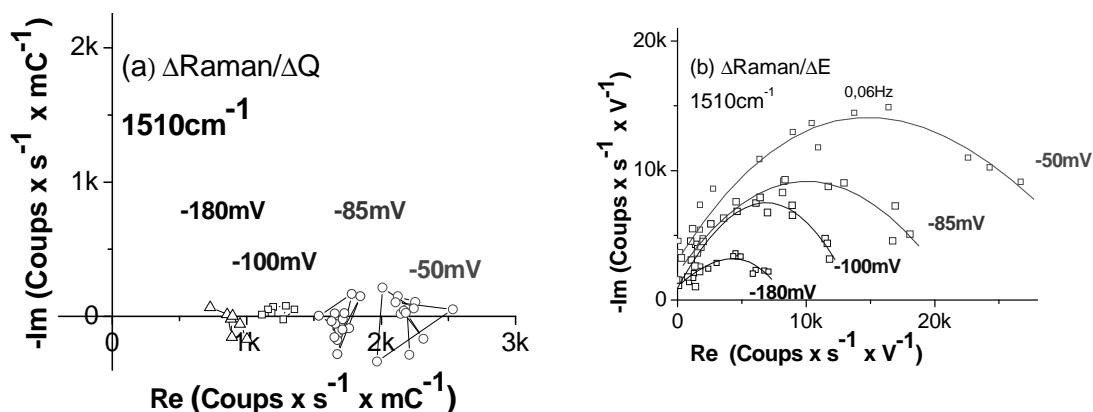


Figure 43 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta Raman/\Delta Q$ et (b) $\Delta Raman/\Delta E$ pour la bande Raman à 1510 cm^{-1} ; à pH 2.5 et pour quatre potentiels

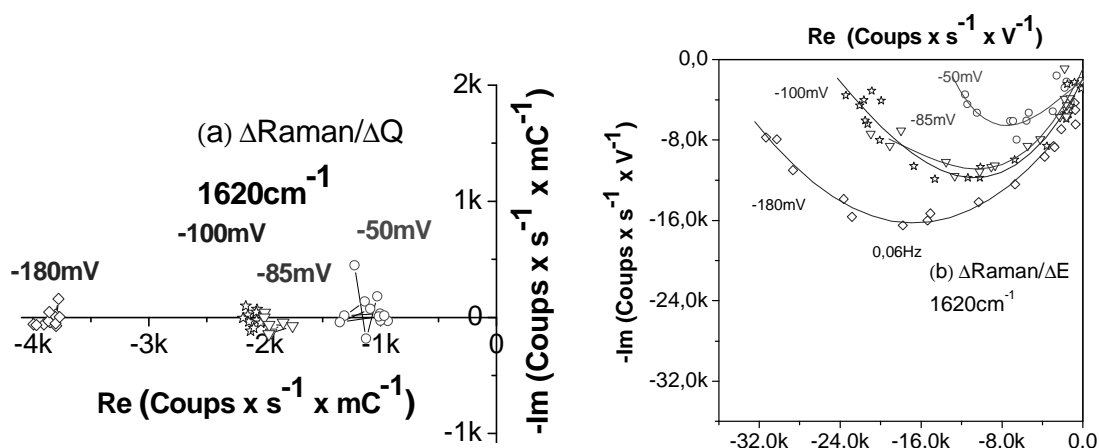


Figure 44 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta Raman/\Delta Q$ et (b) $\Delta Raman/\Delta E$ pour la bande Raman à 1620 cm^{-1} ; à pH 2.5 et pour quatre potentiels

La réponse $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ pour les quatre bandes à 1330, 1480, 1510, et 1620 cm^{-1} correspondant aux trois formes de la polyaniline est regroupée en un point sur l'axe réel dans la gamme de potentiels allant de -180 mV à -50 mV, et les valeurs augmentent avec le potentiel.

La réponse $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ est négative dans le quatrième quadrant pour la bande à 1620 cm^{-1} , ce qui correspond bien à une diminution de l'intensité de la bande quand le potentiel augmente. La réponse $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ pour les bandes à 1330, 1480, 1510 cm^{-1} a l'allure d'un demi-cercle avec une fréquence caractéristique de 0.06 Hz dans le premier quadrant, ce qui correspond bien à une augmentation de l'intensité de la bande quand le potentiel augmente, ces résultats sont en accord avec les mesures Raman stationnaires.

La fonction de transfert $\Delta Q/\Delta E$ à pH 2.5 est représentée sur la Figure 45 ; cette réponse a la même allure que $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ (1330, 1480, 1510 cm^{-1}) avec une fréquence caractéristique à 0.06 Hz.

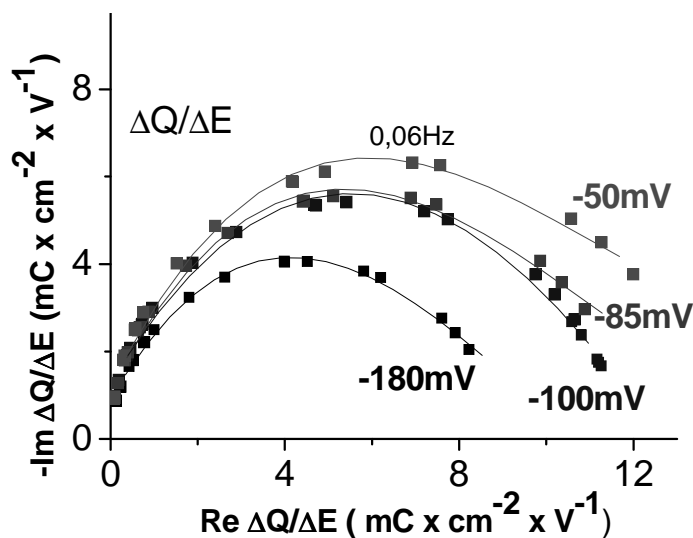


Figure 45 : $\Delta Q/\Delta E$ simultanément enregistrée pour quatre potentiels à pH 2.5

Conclusion sur les mesures à pH 2.5 :

Les études à pH 2.5 avec deux raies excitatrices différentes 632.81 et 514.532 nm, nous montrent que la fonction de transfert $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ pour les trois espèces

leucoéméraldine, éméraldine base et éméraldine sel, dans notre gamme de potentiel étudiée entre -200 et 0 mV, se trouve sur l'axe réel, donc la variation de concentration en leucoéméraldine, éméraldine base et éméraldine sel est proportionnelle à la charge dans cette gamme de fréquence mesurée (fréquence maximum à 1 Hz). Le système électrochimique est rapide.

IV.II.4.2 Résultats du couplage à pH 3 avec la raie excitatrice 632.81 nm (bandes étudiées : 1480 et 1330 cm^{-1})

Les Figures 46 et 47 présentent les réponses des fonctions de transfert $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ et $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ dans le plan de Nyquist pour les bandes Raman 1480 et 1330 cm^{-1} ; à pH 3 et pour trois potentiels -150, -100 et -50 mV.

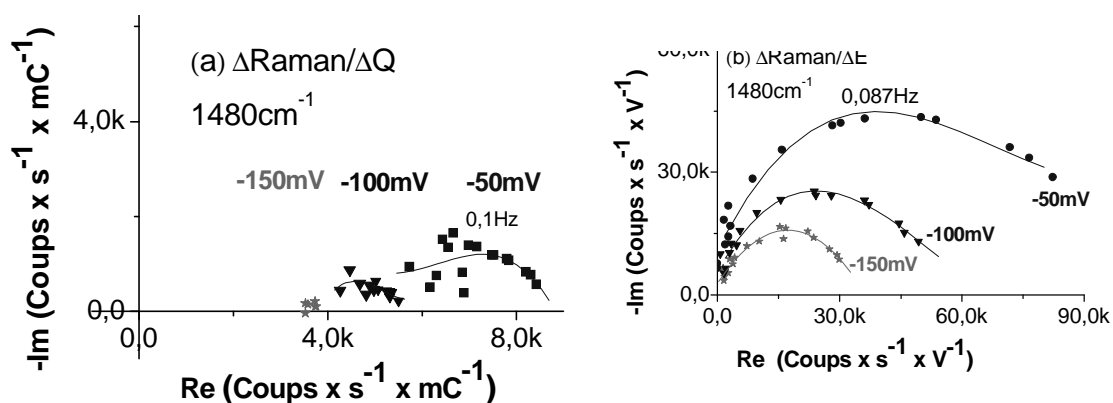


Figure 46 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ et (b) $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ pour la bande Raman à 1480 cm^{-1} ; à pH 3 et pour trois potentiels

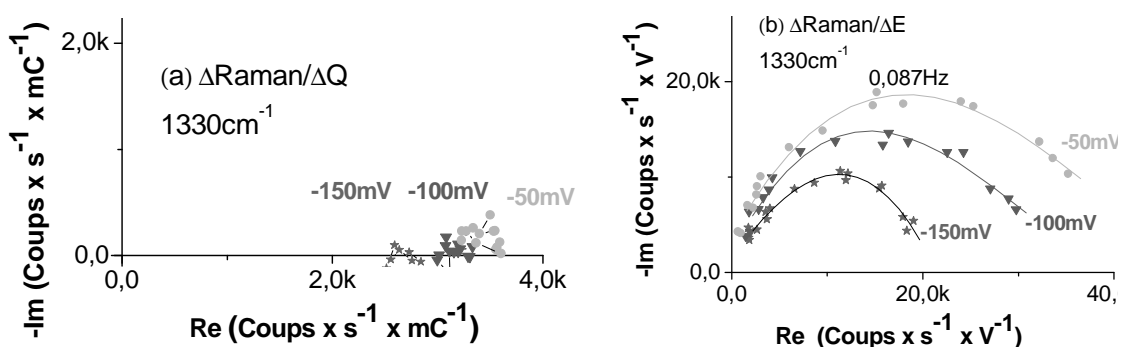


Figure 47 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ et (b) $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ pour la bande Raman à 1330 cm^{-1} ; à pH 3 et pour trois potentiels

La réponse $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ pour la bande à 1480 cm^{-1} associée aux espèces émeraaldine base se trouve sur l'axe réel pour le potentiel -150 mV ; à partir du potentiel -100 mV , cette réponse a tendance à être distribuée en fréquence, et au potentiel -50 mV , cette réponse a une allure de demi-cercle et la fréquence caractéristique est 0.1 Hz . La réponse $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ pour la bande à 1330 cm^{-1} associée à l'espèce émeraaldine sel est regroupée en un point sur l'axe, et cette valeur augmente avec le potentiel.

La fonction de transfert $\Delta Q/\Delta E$ à $\text{pH } 3$ est représentée sur la Figure 48, elle a une allure de demi-cercle avec une fréquence caractéristique à 0.1 Hz .

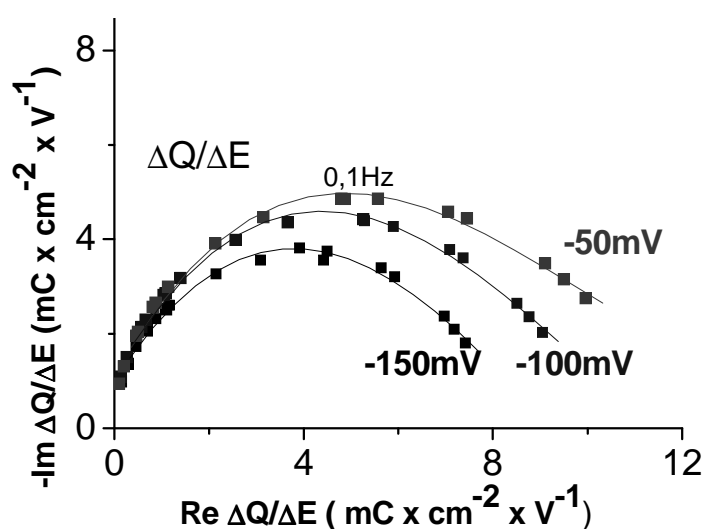


Figure 48 : $\Delta Q/\Delta E$ enregistré simultanément pour trois potentiels à $\text{pH } 3$

Conclusion sur les mesures à $\text{pH } 3$:

Les études de couplage à $\text{pH } 3$ avec la raie excitatrice 632.81 nm nous montrent que la réponse $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ pour l'émeraaldine sel (1330 cm^{-1}) dans notre gamme de potentiel étudiée -150 mV à -50 mV , se trouve sur l'axe réel, donc la variation de concentration de l'émeraaldine sel est proportionnelle à la charge.

La réponse $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ pour l'émeraaldine base (1480 cm^{-1}) est distribuée en fréquence à -50 mV avec une fréquence caractéristique 0.1 Hz et une valeur limite à 1 Hz non nulle.

IV.II.4.3 Résultats de couplage à pH 3.7

IV.II.4.3 (a) Raie excitatrice 632.81 nm (bandes étudiées : 1220, 1280, 1330, et 1480 cm^{-1})

Les Figures de 49 à 52 présentent les réponses des fonctions de transfert $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ et $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ dans le plan de Nyquist pour les bandes Raman 1220, 1280, 1330, et 1480 cm^{-1} à pH 3.7 et à deux potentiels -160 et -115 mV.

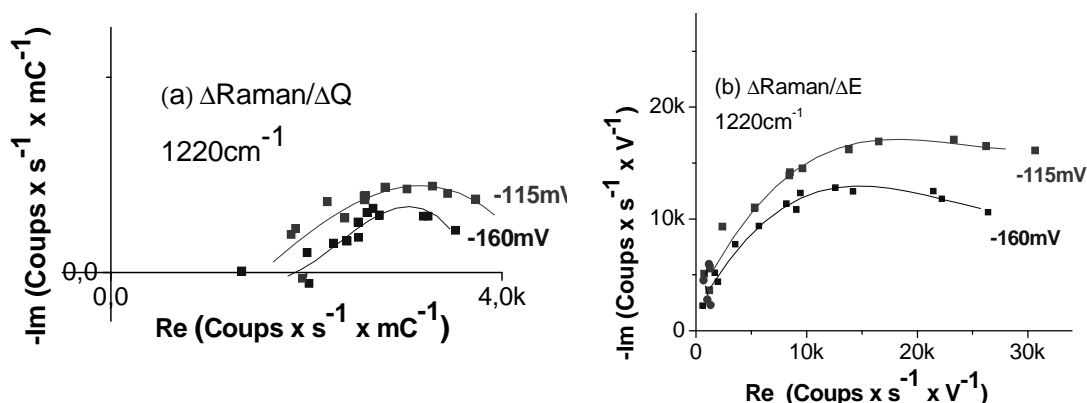


Figure 49 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ et (b) $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ pour la bande Raman à 1220 cm^{-1} , à pH 3.7 et pour deux potentiels

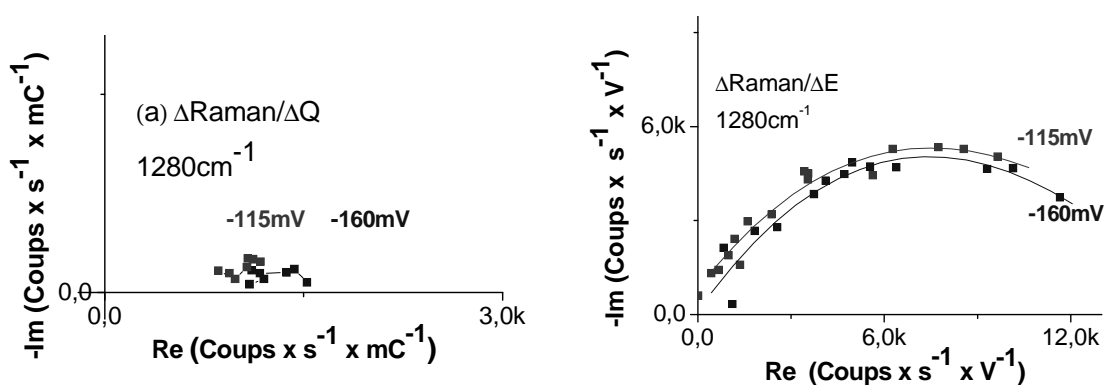


Figure 50 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ et (b) $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ pour la bande Raman à 1280 cm^{-1} , à pH 3.7 et pour deux potentiels

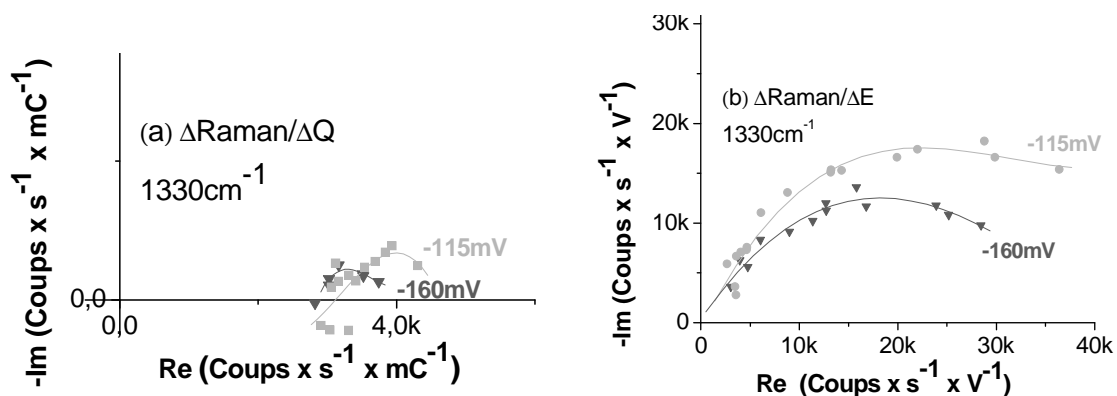


Figure 51 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta Raman/\Delta Q$ et (b) $\Delta Raman/\Delta E$ pour la bande Raman à 1330 cm⁻¹, à pH 3.7 et pour deux potentiels

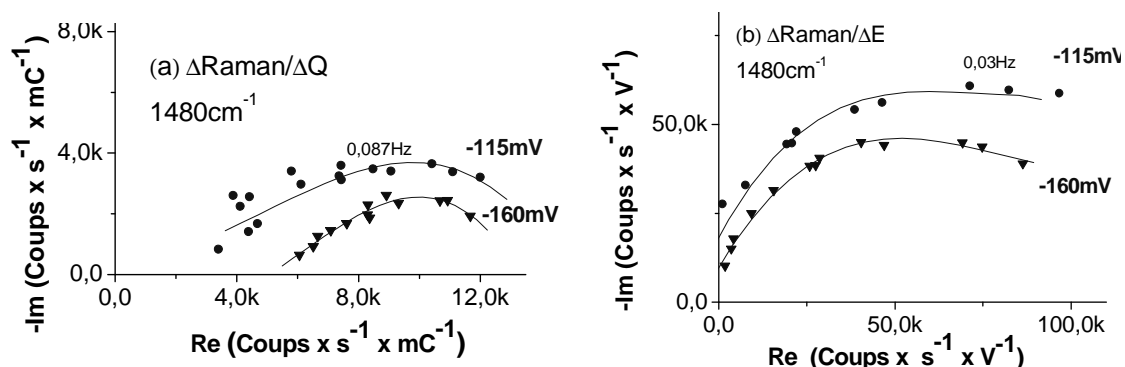


Figure 52 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta Raman/\Delta Q$ et (b) $\Delta Raman/\Delta E$ pour la bande Raman à 1480 cm⁻¹, à pH 3.7 et pour deux potentiels

La fonction de transfert $\Delta Q/\Delta E$ à pH 3.7 est représentée sur la Figure 53

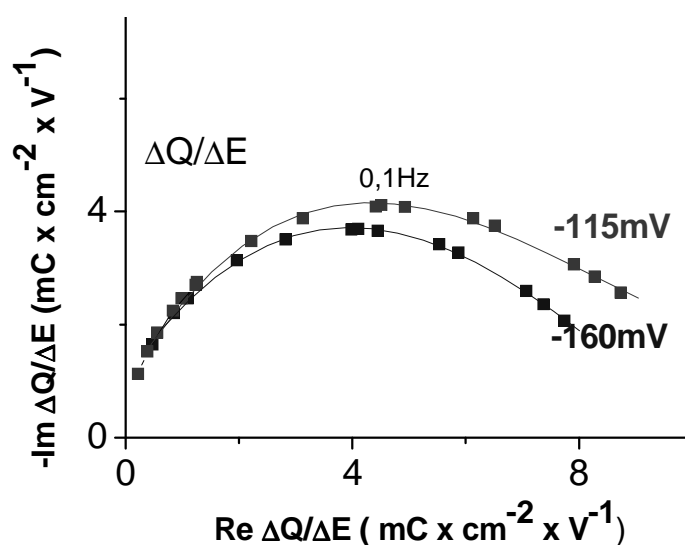


Figure 53 : $\Delta Q/\Delta E$ pour deux potentiels à pH 3.7

Les études à pH 3.7 avec $\lambda = 632.81$ nm, nous montrent que les réponses $\Delta Raman/\Delta Q$ pour les bandes à 1480 cm^{-1} et 1220 cm^{-1} varient de façon similaire, ce qui est en accord avec le fait que les deux bandes ont été attribuées à la même forme de polyaniline. Comparativement à pH 3, la distribution en fréquence est plus marquée et apparait à des potentiels inférieurs.

La réponse $\Delta Raman/\Delta Q$ pour les bandes à 1280 cm^{-1} et 1330 cm^{-1} ne varie pratiquement pas avec le potentiel.

IV.II.4.3 (b) Raie excitatrice 514.532 nm (bandes étudiées : $1330, 1480, 1510$ et 1620 cm^{-1})

Les Figures de 54 à 57 présentent les réponses des fonctions de transfert $\Delta Raman/\Delta Q$ et $\Delta Raman/\Delta E$ dans le plan de Nyquist pour les bandes Raman à $1330, 1480, 1510,$ et 1620 cm^{-1} , à pH 3.7 et à deux potentiels -140 et -110 mV .

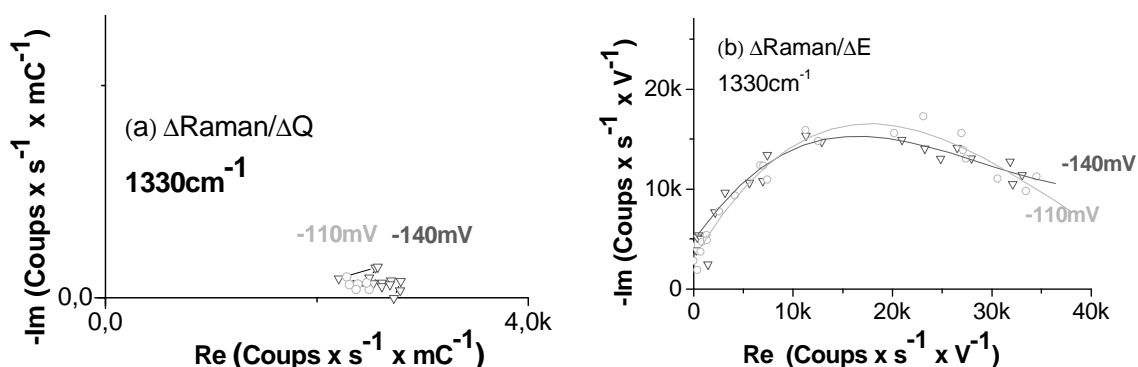


Figure 54 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta Raman/\Delta Q$ et (b) $\Delta Raman/\Delta E$ pour la bande Raman à 1330 cm^{-1} , à pH 3.7 et pour deux potentiels

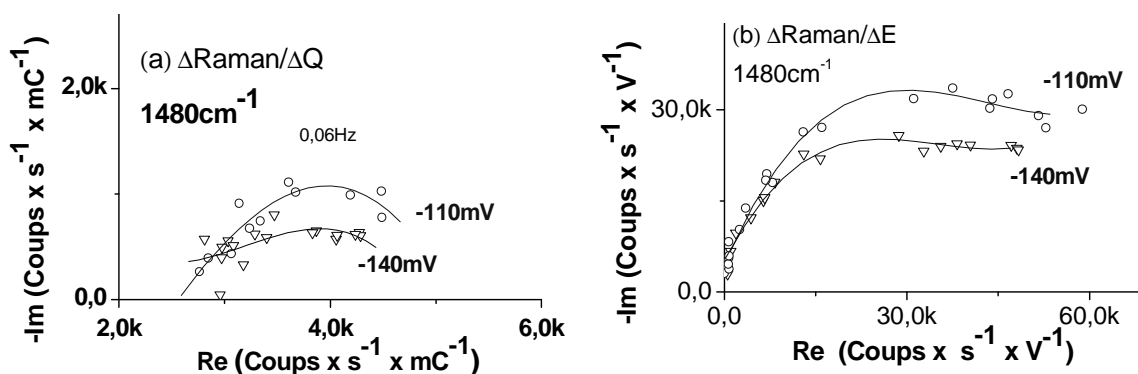


Figure 55 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta Raman/\Delta Q$ et (b) $\Delta Raman/\Delta E$ pour la bande Raman à 1480 cm^{-1} , à pH 3.7 et pour deux potentiels

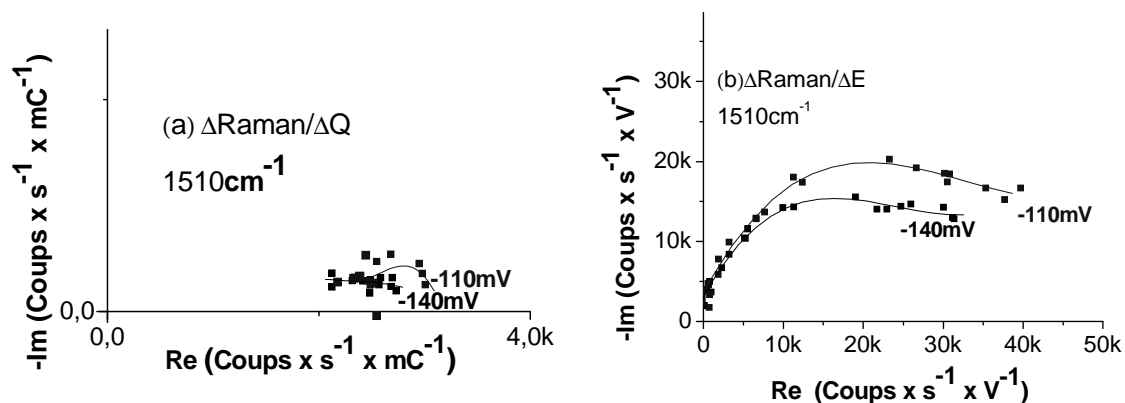


Figure 56 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta Raman/\Delta Q$ et (b) $\Delta Raman/\Delta E$ pour la bande Raman à 1510 cm^{-1} , à pH 3.7 et pour deux potentiels

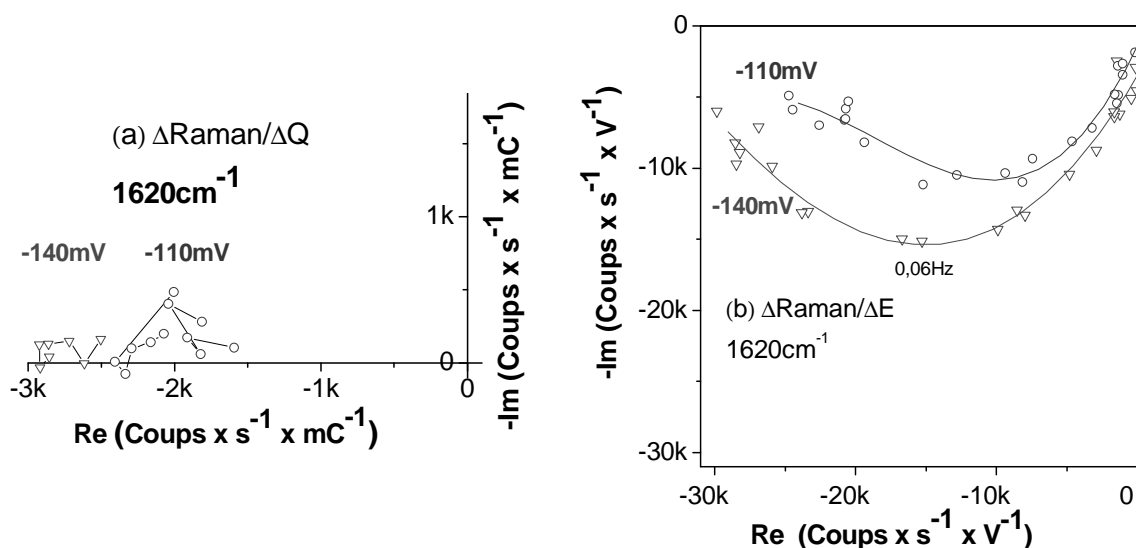


Figure 57 : Réponses des fonctions de transfert (a) $\Delta Raman/\Delta Q$ et (b) $\Delta Raman/\Delta E$ pour la bande Raman à 1620 cm^{-1} , à pH 3.7 et pour deux potentiels

La fonction de transfert $\Delta Q/\Delta E$ à pH 3.7 est représentée sur la Figure 58

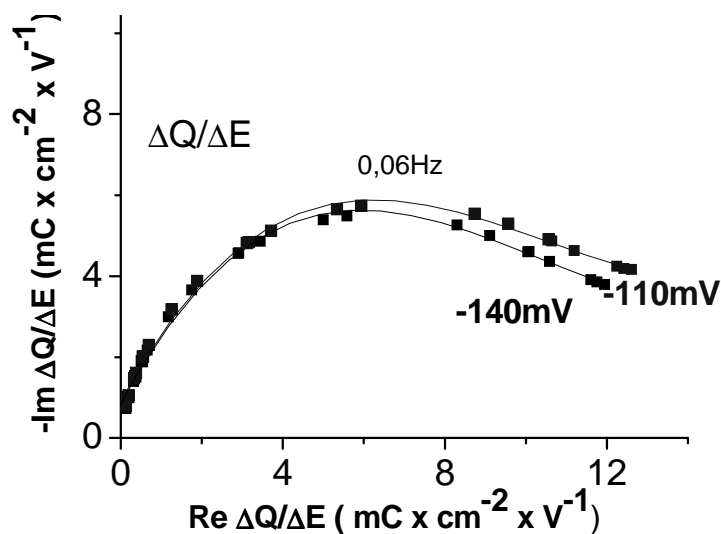


Figure 58 : $\Delta Q/\Delta E$ pour deux potentiels à pH 3.7

Les études à pH 3.7 avec $\lambda = 514.532$ nm, nous montrent que la réponse $\Delta Raman/\Delta Q$ pour la bande à 1480 cm^{-1} est distribuée en fréquence.

IV.II.4.4 Discussion des résultats obtenus

Le résultat le plus marquant de notre étude est la mise en évidence d'une relaxation de l'espèce émeraaldine base en fonction de la charge passée dans le système à partir de pH 3 qui augmente en intensité et dont la fréquence caractéristique diminue quand le potentiel anodique et le pH augmentent. Des résultats identiques sont retrouvés en utilisant une excitatrice à 514 nm, ce qui élimine la probabilité d'un effet dû à la résonance à 632 nm de l'espèce émeraaldine base et donc d'une non linéarité du système.

L'autre résultat concerne la bande attribuée à l'espèce réduite leucoéméraaldine qui reste proportionnelle à la charge. Ceci est cohérent avec le fait que c'est la seule espèce réduite qui intervient dans les équations d'oxydoréduction : la formation de pernigraniline à partir d'éméraaldine a été exclue, et ce résultat confirme les expériences de spectroscopie UV Visible qui nous avaient permis de définir le potentiel maximum admissible par le système (une autre indication de la formation de pernigraniline est donnée par l'échauffement immédiat du polymère par le Laser, ceci est apparu sur des films dont la synthèse n'était pas correcte et les résultats ont alors été écartés de l'étude.

Nous avons pris soin de vérifier systématiquement que le spectre initial stationnaire à potentiel fixé n'était pas modifié par l'expérience de couplage. Le déplacement du signal Leucoéméraldine/charge sur l'axe des x avec le potentiel nous montre que la charge, même à basse fréquence, est influencée par un processus faradique parasite.

Les résultats concernant l'éméraldine sel sont plus difficilement interprétables. Nous sommes en présence d'une bande dont les variations avec le potentiel sont faibles et probablement noyées dans le bruit. Le fait que cette espèce n'admette pas de relaxation visible est sûrement dû à la difficulté de mesure.

Nous avons alors cherché à établir un modèle représentant le plus fidèlement nos résultats sans tomber toutefois dans des calculs difficilement maîtrisables.

IV.II.5 Mécanismes et simulations

IV.II.5.1 Mécanisme à 3 espèces / 1 réaction électrochimique

Une réaction électrochimique d'intercalation simple s'écrit généralement :



M^+ étant un cation, O et R désignant respectivement l'espèce oxydée et l'espèce réduite. La variation de concentration des espèces oxydée et réduite sur la charge peut s'écrire comme :

$$\frac{\tilde{R}_{ed}}{\tilde{Q}} = -\frac{\tilde{O}_x}{\tilde{Q}} = cte$$

Si une autre réaction accompagne la réaction électrochimique (1), par exemple un équilibre chimique tel que :



La fonction de transfert concentration/charge des différentes espèces est modifiée comme nous le montrons ci-après.

Pour simplifier le calcul, et dans le cadre de notre étude sur le comportement d'un polymère conducteur soumis à un équilibre chimique entre deux espèces oxydées nous avons fait les hypothèses suivantes :

Le film est infiniment mince, donc en équilibre direct avec la solution et la diffusion n'est pas limitante dans le film. Les concentrations des différentes espèces sont à l'état quasi-stationnaire en tout point du film. Ceci revient à considérer que le film se réduit à une monocouche que se partagent les différentes variétés de polyaniline et permet donc de traiter les impédances avec le formalisme de l'isotherme de Langmuir.

L'insertion et/ou expulsion des ions n'est pas soumise à la diffusion.

Sous ces hypothèses le courant est donné par la relation de Butler-Volmer :

$$\frac{I}{F} = k_a R - k_c O_1 \times M^+ = \frac{\partial O_1}{\partial t} + \frac{\partial O_2}{\partial t} = \frac{\partial M^+}{\partial t} = -\frac{\partial R}{\partial t} \quad (3)$$

avec $k_a = k_a^0 \exp\left(\frac{F}{2RT}(E - E^0)\right)$; $k_c = k_c^0 \exp\left(-\frac{F}{2RT}(E - E^0)\right)$; en supposant les coefficients de transfert égaux à 0,5.

C^* est la concentration totale surfacique, constante, des différentes variétés.

$$R + O_1 + O_2 = C^* \quad (4)$$

Les variations temporelles des différentes espèces dans le film sont données par :

$$\frac{\partial O_2}{\partial t} = k_1 O_1 - k_2 O_2 \quad (5)$$

$$\frac{\partial O_1}{\partial t} = k_a R - k_c O_1 M^+ - k_1 O_1 + k_2 O_2 \quad (6)$$

Si nous appliquons au système une faible perturbation sinusoïdale, chaque grandeur temporelle $X(t)$ peut s'écrire sous la forme : $X(t) = \bar{X} + \tilde{X} \exp(j\omega t)$ où \tilde{X}

représente l'amplitude complexe de X. L'élimination des solutions stationnaires ($\frac{\partial}{\partial t} = 0$ et $\bar{I} = 0$) fournit le pK de la réaction (2).

Les valeurs stationnaires sont notées par les barres. Les équations (5) et (6) s'écrivent :

$$j\omega\bar{O}_2 = k_1\bar{O}_1 - k_2\bar{O}_2 \quad (7)$$

$$j\omega\bar{O}_1 = \frac{I}{F} - k_1\bar{O}_1 + k_2\bar{O}_2 \quad (8)$$

ce qui se traduit par :

$$\frac{\bar{O}_1}{\bar{Q}} = \frac{1}{F} \frac{j\omega + k_2}{j\omega + k_1 + k_2} \quad (9)$$

$$\frac{\bar{O}_2}{\bar{Q}} = \frac{1}{F} \frac{k_1}{j\omega + k_1 + k_2} \quad (10)$$

L'équation (3) fournit \bar{I} d'où l'impédance $Z = \bar{E}/\bar{I}$.

$$Z = \frac{RT}{F^2} \times \left(\frac{1}{k_c \bar{O}_1} + \frac{1}{Rj\omega} + \frac{1}{\bar{O}_1} \frac{j\omega + k_2}{j\omega + k_1 + k_2} * \frac{1}{j\omega} \right) \quad (11)$$

A l'aide du logiciel Mathcad, nous avons simulé les fonctions de transfert : Z, et $\frac{\bar{O}}{\bar{Q}}$ en introduisant différents paramètres comme k_1 , k_2 , $K_a = k_1/k_2$, k_a , k_c et les concentrations des espèces.

Le diagramme d'impédance simulé nous montre une ligne verticale dans tout le domaine de fréquence avec :

$k_1 = 10^{-1.5} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_a = 1 \text{ s}^{-1}$, $k_c = 100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, $R = 10^{-1} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-2}$, $O_1 = 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-2}$, $K^+ = 1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-2}$ de 1 mHz à 1 kHz, 10 points/dec (Figure 59).

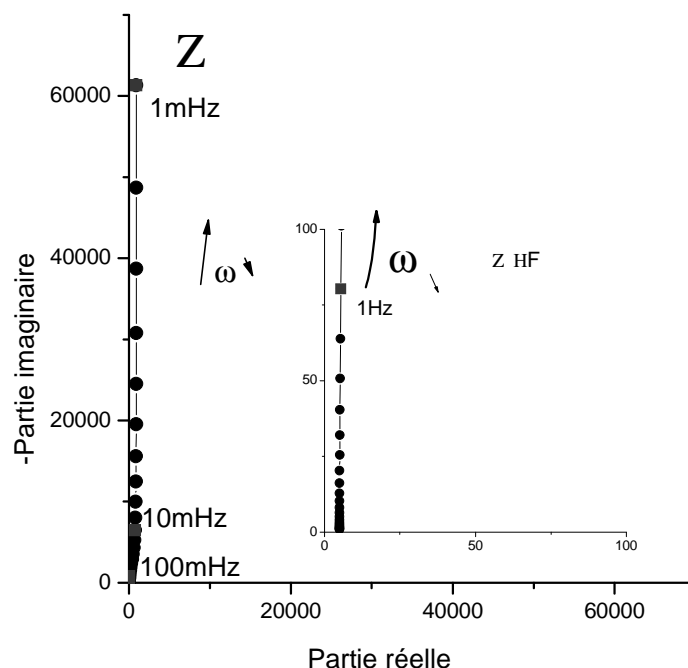
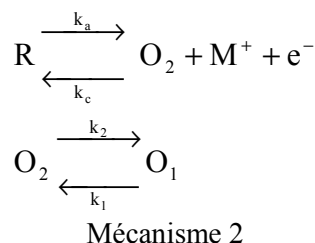
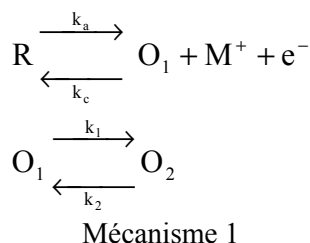


Figure 59 : Diagramme d'impédance simulé

Parmi les différentes fonctions de transfert simulées, seule $\frac{\tilde{O}}{\tilde{Q}}$ nous permet de distinguer clairement la réponse pour deux espèces O_1 et O_2 car les réponses sont alors situées dans différents quadrants. Si nous supposons l'intensité du signal Raman proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive diffusée, nous avons la relation :

$$\frac{\tilde{Raman}_o}{\tilde{Q}} \propto \frac{\tilde{O}}{\tilde{Q}}$$

Ce nouveau couplage Raman/impédance montre alors son intérêt : il est possible de déduire aisément par la fonction $\frac{\tilde{Raman}_o}{\tilde{Q}}$ le mécanisme réactionnel. Deux mécanismes peuvent être proposés :



La Figure 60 montre les fonctions de transfert de $\frac{\tilde{O}_1}{\tilde{Q}}$ et $\frac{\tilde{O}_2}{\tilde{Q}}$ simulées dans le plan de Nyquist : les diagrammes sont représentés par un demi-cercle, avec une

fréquence caractéristique $\omega = k_1 + k_2$ égale à 0.02 Hz. La réponse $\frac{\tilde{O}_1}{\tilde{Q}}$ se trouve dans le quatrième quadrant, et celle de $\frac{\tilde{O}_2}{\tilde{Q}}$ se trouve dans le premier quadrant pour le mécanisme 1 (Figure 60a). Pour le mécanisme 2, La réponse $\frac{\tilde{O}_1}{\tilde{Q}}$ se trouve dans le premier quadrant, et celle de $\frac{\tilde{O}_2}{\tilde{Q}}$ se trouve dans le quatrième quadrant (Figure 60b).

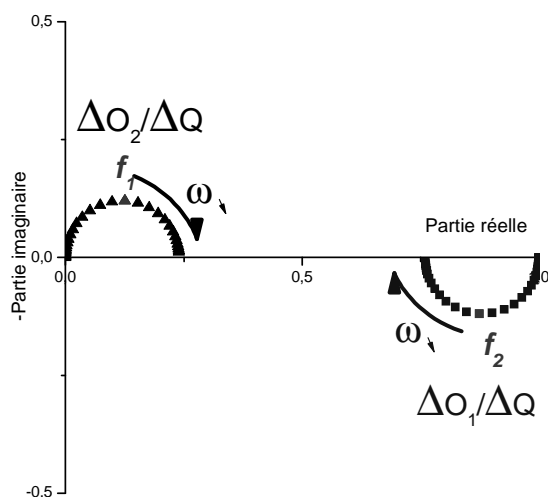


Figure 60 (a) : fonction de transfert $\Delta O/\Delta Q$ simulée d'après le mécanisme 1

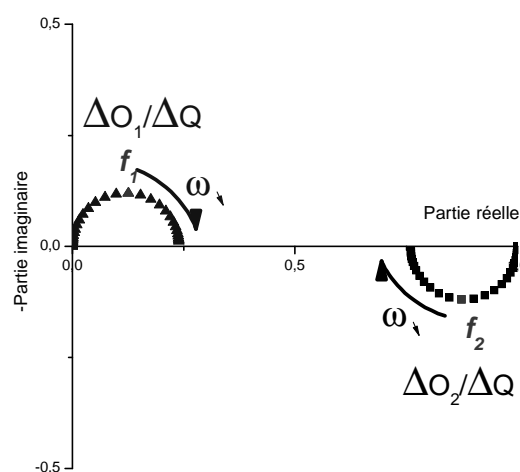


Figure 60 (b) : fonction de transfert $\Delta O/\Delta Q$ simulée d'après le mécanisme 2

Nous pouvons toutefois remarquer que ce mécanisme à une seule oxydoréduction conduit à des réponses $\Delta\text{concentration}/\Delta\text{charge}$ ayant une limite haute fréquence nulle quand elle est située dans le premier quadrant, ce qui n'est pas le cas expérimental observé où pour l'éméraldine base la distribution du signal Raman sur charge, bien qu'observée dans le premier quadrant, montre une limite haute fréquence non nulle.

IV.II.5.2 Mécanisme à 3 espèces / 2 réactions électrochimiques

Dans le cas de la polyaniline, le mécanisme s'avère plus compliqué avec la possibilité de deux équations redox et un équilibre électrochimique couplés selon le schéma ci-dessous :

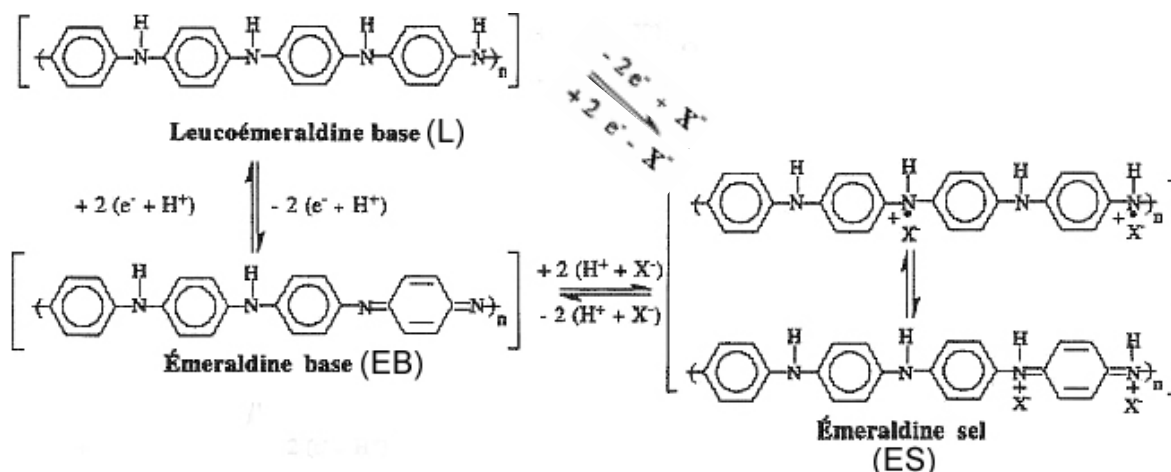
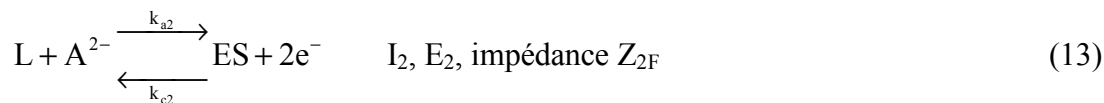
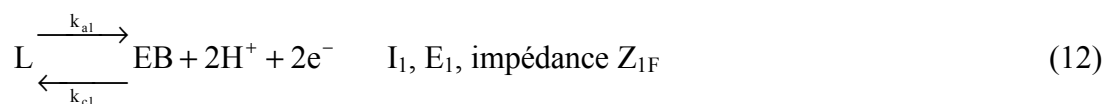


Figure 61 : Equilibres rédox et de protonation entre les différentes variétés de polyaniline

Le schéma de la Figure 61 est une version possible et se traduit par les écritures cinétiques suivantes en reprenant les hypothèses du film infiniment mince en équilibre direct avec la solution et en négligeant la diffusion des ions :



A^{2-} étant l'anion sulfate

Soit C^* la concentration totale en centres polymériques :

$$C^* = L + EB + ES$$

L, EB, ES, H, A sont par la suite les concentrations des espèces

À l'interface métal-polymère, le courant est donné par la relation de Butler-Volmer :

$$I/2F = k_{a1}L - k_{c1}EB \times H^2 + k_{a2}L \times A - k_{c2}ES = \frac{\partial EB}{\partial t} + \frac{\partial ES}{\partial t} = 2 \frac{\partial H}{\partial t} - \frac{\partial A}{\partial t} \quad (15)$$

avec

$$k_{a1} = k_{a1}^0 \exp\left(\frac{F(E - E_1)}{RT}\right) \quad ; k_{c1} = k_{c1}^0 \exp\left(-\frac{F(E - E_1)}{RT}\right)$$

$$k_{a2} = k_{a2}^0 \exp\left(\frac{F(E - E_2)}{RT}\right) \quad ; k_{c2} = k_{c2}^0 \exp\left(-\frac{F(E - E_2)}{RT}\right); \text{ en supposant les coefficients$$

de transfert égaux à 0.5, E_1 et E_2 sont les potentiels formels des réactions (12) et (13).

Les variations temporelles des différentes espèces dans le film sont données par :

$$\frac{\partial EB}{\partial t} = k_{a1}L - k_{c1}EB \times H^2 + k_1ES - k_2EB \times H^2 \times A \quad (16)$$

$$\frac{\partial ES}{\partial t} = k_{a2}L \times A - k_{c2}ES + k_2EB \times H^2 \times A - k_1ES \quad (17)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = - \frac{\partial ES}{\partial t} \quad (18)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial EB}{\partial t} \quad (19)$$

Les valeurs stationnaires (I_1 et I_2 nuls à l'équilibre) et les hypothèses simplificatrices

$k_{a1}^0 = k_{c1}^0$ et $k_{a2}^0 = k_{c2}^0$ conduisent aux relations suivantes :

$$Ka = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\overline{EB} \times \overline{H}^2 \times \overline{A}}{\overline{ES}} \quad (20)$$

$$E_2 = E_1 + \frac{RT \times \ln Ka}{2F}$$

$$\overline{L} = \frac{C^*}{1 + \frac{\exp \frac{2(E - E_1)F}{RT}}{\overline{H}^2} + \exp \frac{2(E - E_2)F}{RT} \times \overline{A}} ; \quad \overline{EB} = \left[\exp \frac{2(E - E_1)F}{RT} \right] \times \frac{\overline{L}}{\overline{H}^2} ;$$

$$\overline{ES} = \left[\exp \frac{2(E - E_2)F}{RT} \right] \times \overline{A} \times \overline{L}$$

Les solutions des équations cinétiques s'obtiennent en posant :

$$K_1 = k_2 [Ka + \overline{EB} \times \overline{H}^2] ;$$

$$K_2 = k_2 \overline{H}^2 \times \overline{A} + 4k_2 \overline{EB} \times \overline{H} \times \overline{A}$$

$$\alpha_1 = k_{c1} [\overline{H}^2 + 4\overline{EB} \times \overline{H}] ;$$

$$\alpha_2 = k_{c2} + k_{a2} \times \overline{L}$$

$$\sigma_1 = [k_{a1} \overline{L} + k_{c1} \overline{EB} \times \overline{H}^2] \frac{F}{RT} ;$$

$$\sigma_2 = [k_{a2} \overline{L} \times \overline{A} + k_{c2} \overline{ES}] \frac{F}{RT}$$

$$B(\omega) = 1 + \frac{k_{a1}}{j\omega} + \frac{\alpha_1(j\omega + K_1)}{j\omega(j\omega + K_1 + K_2)} ;$$

$$C(\omega) = \frac{k_{a1}}{j\omega} + \frac{\alpha_1 K_1}{j\omega(j\omega + K_1 + K_2)}$$

$$D(\omega) = \frac{k_{a2} \overline{A}}{j\omega} + \frac{\alpha_2 K_2}{j\omega(j\omega + K_1 + K_2)} ;$$

$$G(\omega) = 1 + \frac{k_{a2} \overline{A}}{j\omega} + \frac{\alpha_2(j\omega + K_2)}{j\omega(j\omega + K_1 + K_2)}$$

$$\frac{1}{Z_{1F}} = \frac{\tilde{I}_1}{\tilde{E}} = 2F \times \frac{[G(\omega) \times \sigma_1 - C(\omega) \times \sigma_2]}{B(\omega) \times G(\omega) - C(\omega) \times D(\omega)} ;$$

$$\frac{1}{Z_{2F}} = \frac{\tilde{I}_2}{\tilde{E}} = 2F \times \frac{[B(\omega) \times \sigma_2 - D(\omega) \times \sigma_1]}{B(\omega) \times G(\omega) - C(\omega) \times D(\omega)}$$

En tenant compte d'une capacité C_g du film, on obtient

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{Z_{1F}} + \frac{1}{Z_{2F}} + j\omega C_g}$$

et

$$\frac{ES}{\tilde{Q}} = \frac{1}{2F} Z \left[\frac{\frac{1}{Z_{2F}} (j\omega + K_2)}{j\omega + K_1 + K_2} + \frac{\frac{1}{Z_{1F}} K_2}{j\omega + K_1 + K_2} \right] ;$$

$$\frac{EB}{\tilde{Q}} = \frac{1}{2F} Z \left[\frac{\frac{1}{Z_{2F}} K_1}{j\omega + K_1 + K_2} + \frac{\frac{1}{Z_{1F}} (j\omega + K_1)}{j\omega + K_1 + K_2} \right]$$

L'introduction de l'équilibre acido-basique à vitesse non négligeable dans les deux systèmes redox se traduit par les valeurs ES/Q et EB/Q dépendant des deux impédances faradiques Z_{1F} et Z_{2F} par l'intermédiaire de k_1 et k_2 (nuls si l'équilibre est supposé rapide); Z_{1F} et Z_{2F} dépendent également de la vitesse de l'équilibre par les termes $\alpha_1(j\omega+K_1)$ et $\alpha_2(j\omega+K_2)$.

IV.II.5.3 Simulations

Nous avons 9 paramètres indépendants : C^* , A^{2-} , pH , K_a , k_1 , k_{a1}^0 , k_{a2}^0 , E_1 , E et C_g mais certains sont fixés par l'expérience : $A^{2-} = 10^{-2}$ moles $\times L^{-1}$, pH et E . C^* est fixée par l'épaisseur du film : 40 nm correspondent à $4mC \times cm^{-2}$ soit 2×10^{-8} moles de leucoéméraldine $\times cm^{-2}$ et le pK de l'équilibre éméraldine base/éméraldine sel est donné dans la littérature entre 3 et 5 pour $A^{2-} = 1$, nous avons donc choisi la valeur intermédiaire 4 soit $K_a = 9 \times 10^{-7}$. C_g est prise à égale à $20\mu F \times cm^{-2}$, E_1 est choisi égal à

-125 mV/ESS ; les valeurs respectives des constantes de vitesse k_{a1}^0 , k_{a2}^0 , k_1 sont : 0.7 ; 1; 4.

IV.II.5.3 a Variations des concentrations stationnaires : à pH 2.5 et pH 3.7

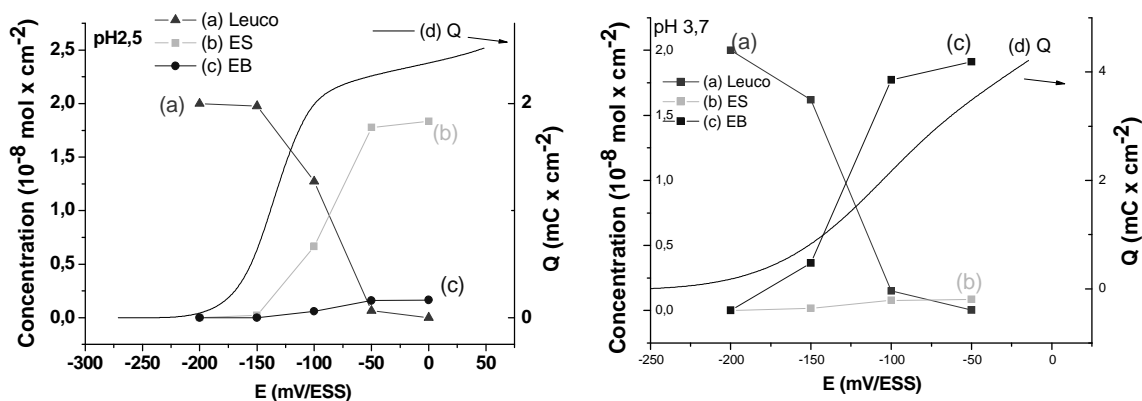


Figure 62 : Concentrations stationnaires à pH 2.5 et pH 3.7 en fonction du potentiel
 (a) : leucoéméraldine, (b) : éméraldine sel, (c) : éméraldine base comparées avec la charge (d)
 issue du voltamogramme de la Figure 9

IV.II.5.3 b Impédances

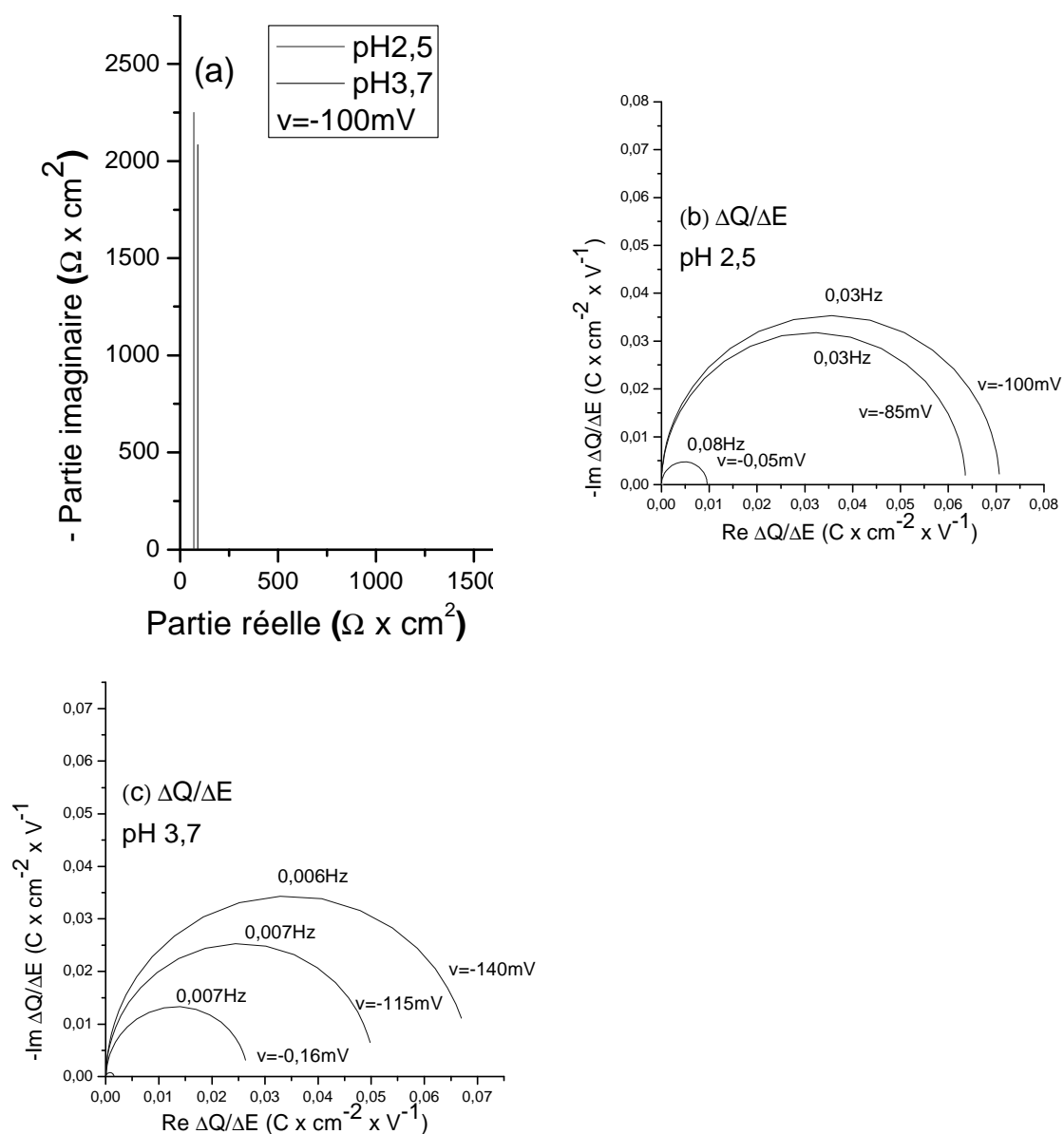


Figure 63 (a) : impédance électrochimique à pH 2.5 et pH 3.7 au potentiel -100 mV/ESS, (b) : charge/potentiel à pH 2.5, la fréquence au sommet est indiquée pour chaque potentiel (mV/ESS) (c) : charge/potentiel à pH 3.7, la fréquence en Hz au sommet est indiquée pour chaque potentiel (mV/ESS)

IV.II.5.3 c Concentration/ potentiel pour l'éméraldine sel et l'éméraldine base à pH 2.5 et pH 3.7

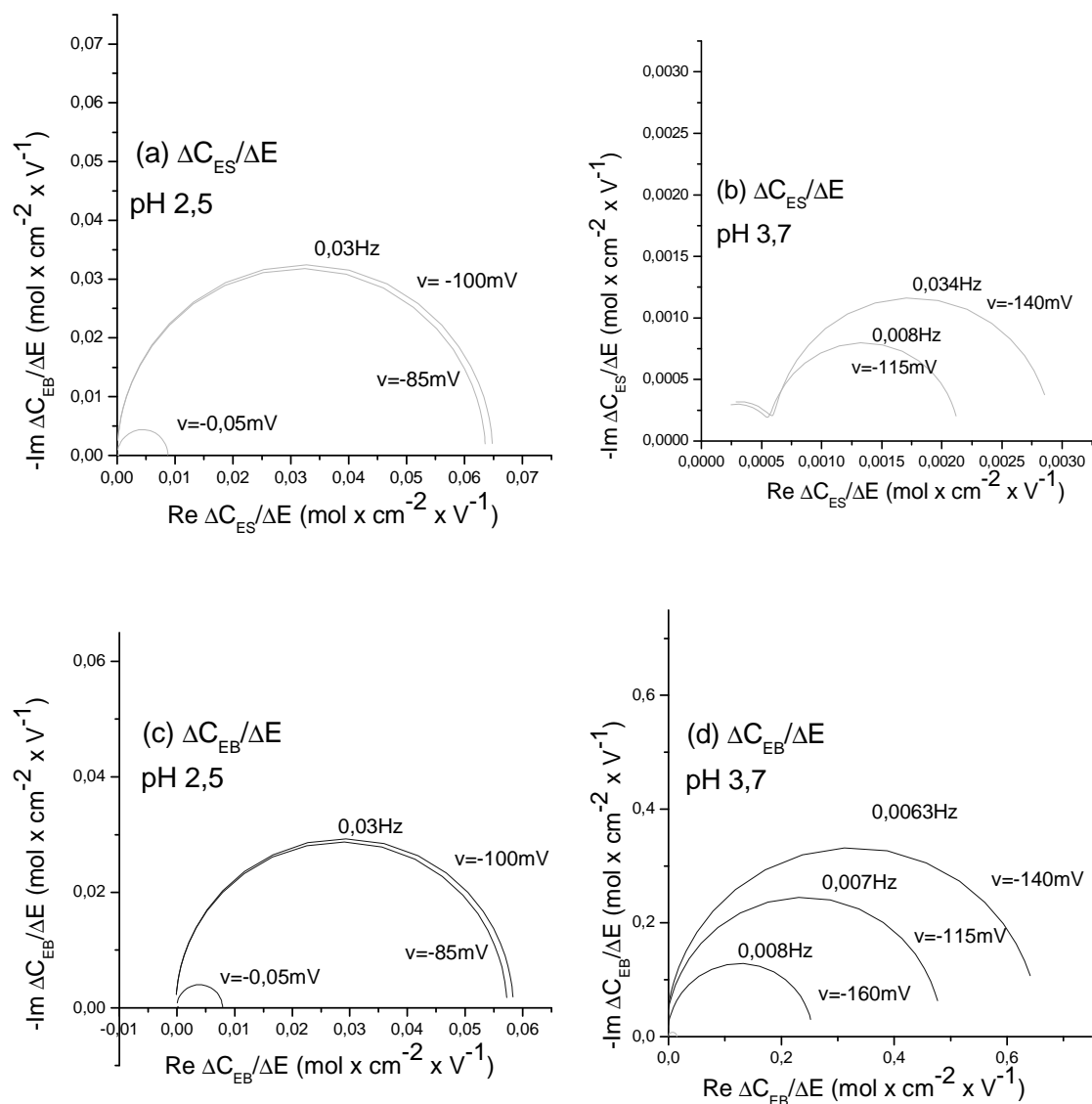


Figure 64 : Concentration/ potentiel pour l'éméraldine sel et l'éméraldine base à pH 2.5 (Figure a et c) et pH 3.7 (Figure b et d), la fréquence en Hz au sommet est indiquée pour chaque potentiel (mV/ESS)

IV.II.5.3.d Raman/charge pour l'éméraldine base (Figure 65a) et l'éméraldine sel (Figure 65b) en fonction du pH à -100 mV

La concentration est multipliée par 10 pour l'éméraldine base afin de tenir compte de l'écart avec les valeurs stationnaires de la spectroscopie Raman

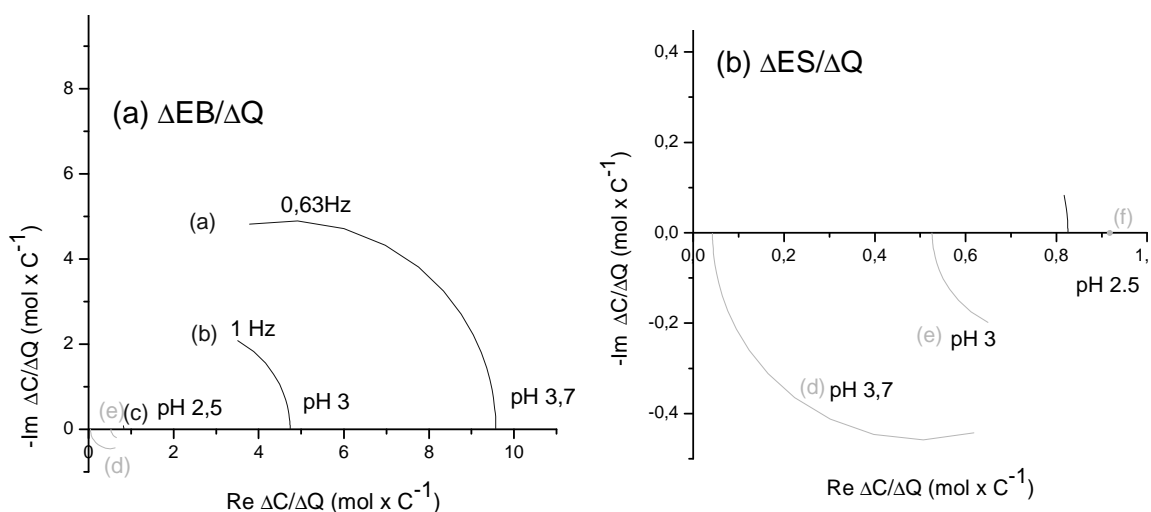


Figure 65 : Raman/charge pour l'éméraldine base (a) et l'éméraldine sel (b) en fonction du pH à -100 mV, la fréquence en Hz au sommet est indiquée pour chaque pH

Nous arrivons à reproduire globalement le comportement du système au moins pour les variations des concentrations stationnaires en fonction du potentiel même si l'écart entre les deux potentiels simulés est plus grand que l'écart appliqué lors de l'expérience.

Il serait plus juste de tenir compte de concentrations de cations et d'anions libres au sein du film et différentes de celles de la solution.

La simulation reproduit globalement le comportement de EB/Q en fonction du pH et du potentiel, à savoir des variations plus importantes et moins rapides lorsque le pH augmente. Par contre les variations de la charge avec le potentiel ne sont pas reproduites. Seule la diminution de la fréquence caractéristique du phénomène avec le pH est reproduite. Ceci peut être relié à l'hypothèse certainement abusive $k_{a1}^{\circ} = k_{c1}^{\circ}$ puisqu'il est très probable que la réduction de l'éméraldine base, forme isolante, soit plus difficile que son oxydation, ce qui s'observe dans deux voltammogrammes consécutifs à pH basique par la disparition du pic anodique au deuxième cycle (Figure 66).

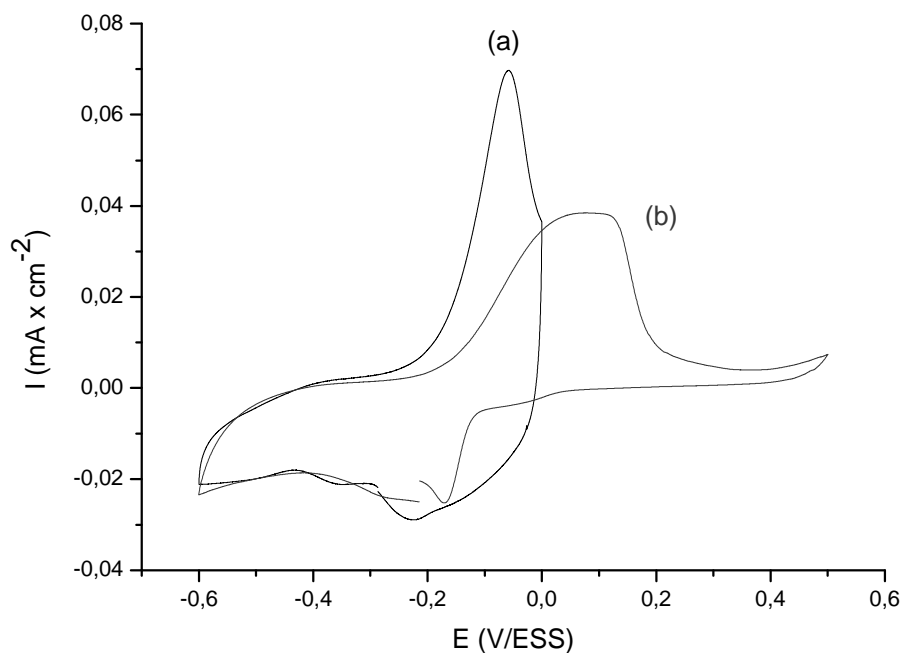


Figure 66 : Voltammogrammes d'un film de polyaniline avec une vitesse de balayage de 1 mV/s à pH 3.7 (a) premier cycle, (b) deuxième cycle consécutif entre -600 et +500 mV

L'introduction de l'équilibre acido basique dans le système est visualisée par la Figure 67 :

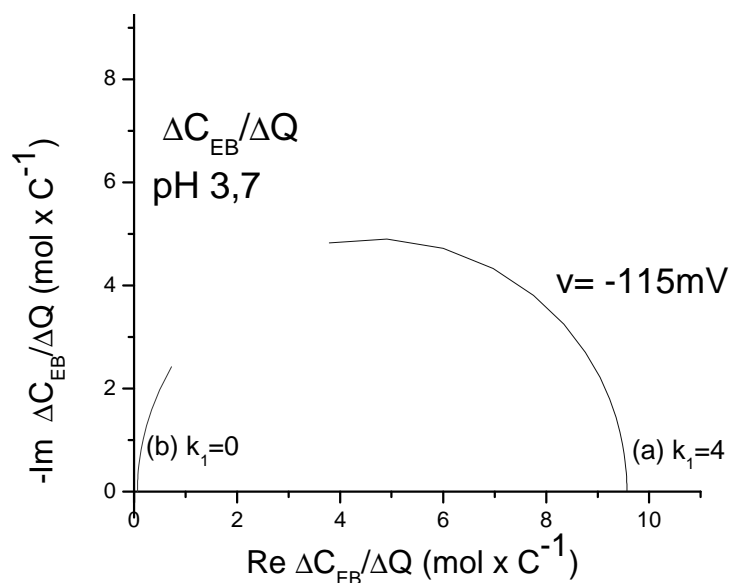


Figure 67 : Raman/charge pour l'émeraldine base à deux valeurs de k_1 (a) $k_1 = 4$ (b) $k_1 = 0$; pH 3.7 à -115 mV

Il permet de reproduire les variations de concentrations avec la charge à basse fréquence. Une autre amélioration de la simulation pourrait être obtenue en introduisant l'espèce émeraude sel bipolaronique dont nous n'avons pas tenu compte. Il est connu

que l'existence de cette espèce dépend du potentiel et du pH, alors qu'elle n'est qu'un réarrangement de conformation du polymère. Une possible explication à ce phénomène serait alors que l'équilibre acido basique soit réalisé avec l'espèce bipolaronique et non avec l'espèce sel polaronique. La variation à pH 3.7 de la bande caractéristique de cette espèce (1510 cm^{-1}), qui montre également une distribution en fréquence, serait en accord avec cette hypothèse.

Chapitre V

Conclusions et perspectives

Conclusion et perspectives

Ce travail a abouti à la définition d'une nouvelle fonction de transfert en Electrochimie interfaciale reliant la concentration interfaciale d'une espèce à la charge associée au transfert électronique accompagnant directement ou indirectement sa transformation ou son mode d'adsorption.

De telles fonctions de transfert sont des intermédiaires de calcul qui servent à obtenir l'expression de l'impédance électrochimique à partir de modèles comportant différentes étapes décrites au moyen d'équations d'évolution.

Ces fonctions de transfert n'étaient pas jusqu'alors accessibles à l'expérience. La méthodologie proposée dans ce travail a consisté à coupler en mode dynamique la spectroscopie d'impédance électrochimique à la spectroscopie Raman. Plus précisément, les spectres Raman étaient analysés en mode dynamique, les bandes caractéristiques d'intermédiaires adsorbés relaxant avec le potentiel étant converties en concentrations interfaciales.

Dans un premier temps, la mise au point de cette méthodologie a nécessité l'adaptation du spectromètre dont nous disposons au laboratoire pour générer un signal converti en potentiel et représentatif de la concentration instantanée (en amplitude et phase connues) d'une espèce ou fonction chimique bien identifiées.

Dans un second temps, il a fallu concevoir un Analyseur de Fonction de Transfert multicanaux pour l'analyse simultanée de l'impédance électrochimique et de différentes fonctions de transfert caractéristiques des différents adsorbats possibles, les systèmes existants dans le domaine de l'instrumentation électrochimique ne permettant pas d'aller au-delà de 4 canaux. Le système réalisé, fonctionnant comme un Analyseur tout logiciel, est ainsi capable d'analyser simultanément 8 canaux. Le domaine de fréquence accessible est limité par la cadence de la carte analogique-digitale bidirectionnelle.

Les difficultés expérimentales rencontrées pour accorder deux techniques ont été nombreuses et en particulier liées notamment au fait que les échelles de temps et d'intensité ne sont pas comparables. La plupart de ces problèmes ont pu être maîtrisés. Parmi ces difficultés on peut mentionner que l'acquisition non bruitée d'un spectre Raman nécessite d'augmenter le signal donc le temps d'intégration mais alors la plage de fréquences mesurables diminue.

Par ailleurs la réalisation d'une mesure d'impédance à basse fréquence suppose un système stable sous un faisceau Laser intense pendant 2 à 3 heures, ce qui nous a imposé de déplacer le faisceau Laser durant la mesure. Nous avons ainsi évité l'échauffement local et donc la dégradation possible de l'interface et réalisé de plus un moyennage spatial.

Enfin, il est bon de rappeler que si un microampère correspond à 6.24×10^{12} électrons (événements élémentaires) par seconde, le signal Raman étudié avec une intensité moyenne de 400 000 coups par seconde correspond au mieux à 10^5 photons (événements élémentaires) collectés sur le détecteur (en supposant un rendement quantique unité et le gain électronique fixé à 4).

Une première application quantitative proposée pour valider cette nouvelle méthodologie a été l'étude des phénomènes d'insertion redox. Le gain d'informations utiles à la compréhension du comportement électrochimique d'un système complexe comme un polymère conducteur présentant à la fois un équilibre acido-basique et deux systèmes redox (polyaniline), en particulier les variations temporelles des concentrations des espèces réduites et oxydées, nous ont permis d'établir un modèle qui, bien qu'imparfait, se rapproche de la réalité physico-chimique du système.

Une autre application de cette technique, que nous n'avons pu mener à terme, reste l'étude des relaxations de recouvrement de surface par des espèces absorbées. Cette application qui correspondait pourtant au cas des systèmes justiciables de la méthode, a souffert du fait qu'elle a été envisagée en tout premier, alors que la technique n'avait pas encore été totalement maîtrisée. L'utilisation de nos substrats or/mica dont nous savons contrôler les propriétés SERS devraient permettre de travailler avec des signaux intenses et reproductibles, et donc parfaitement exploitables.

Une des principales limitations de cette technique reste la faible intensité du signal Raman, même pour la polyaniline qui, en conditions de résonance, présente des spectres intenses. Les variations d'intensité associées à la modulation de potentiel restent faibles : dans le cas le plus favorable la bande caractéristique de l'éméraldine base à haut potentiel et pH élevé donne une variation maximale de 25 kcps effectifs /volt soit 750 coups/s pour 30 mV d'amplitude crête crête de signal, ce qui conduit d'après la simulation à une variation théorique de signal de 4 coups par seconde à 1 Hz, toujours pour 30 mV de modulation.

Il apparaît évident que si un système redox avec des bandes intenses devait être étudié par cette technique dans l'avenir, la limitation actuelle due au temps de lecture du CCD serait un handicap, un détecteur plus rapide permettrait d'atteindre des fréquences plus élevées, à condition toutefois qu'il reste quelques photons à analyser dans le système.

Bibliographie

1. C.Gabrielli, M.Keddam, and H.Takenouti, *New trends in the investigation of electrochemical systems by impedance techniques: multi-transfer function analysis*, *Electrochim.Acta*, 35 (10), 1990, p 1553-1557
2. M.Keddam, O.R.Mattos, and H.Takenouti, *Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance. II. Determination of the reaction model*, *J.Electrochem.Soc.*, 128 (2), 1981, p 266-274
3. M.Keddam, O.R.Mattos, and H.Takenouti, *Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance. I. Experimental results and reaction model. Reply to comments*, *J.Electrochem.Soc.*, 128 (12), 1981, p 2606
4. J.J.Kim, D.A.Tryk, T.Amemiya, K.Hashimoto, and A.Fujishima, *Color impedance and electrochemical impedance studies of WO₃ thin films: H⁺ and Li⁺ transport*, *J.Electroanal.Chem.*, 435 (1-2), 1997, p 31-38
5. J.J.Kim, D.A.Tryk, T.Amemiya, K.Hashimoto, and A.Fujishima, *Color impedance and electrochemical impedance studies of WO₃ thin films: Behavior of thinner films in non-aqueous electrolyte*, *J.Electroanal.Chem.*, 433 (1-2), 1997, p 9-17
6. C.Gabrielli, M.Keddam, H.Perrot, and R.Torresi, *Lithium insertion in WO₃ studied by simultaneous measurements of impedance, electrogravimetric and electro-optical transfer functions*, *J.Electroanal.Chem.*, 378 (1-2), 1994, p 85-92
7. G.Garcia-Belmonte, P.R.Bueno, F.Fabregat-Santiago, and J.Bisquert, *Relaxation processes in the coloration of amorphous WO₃ thin films studied by combined impedance and electro-optical measurements*, *J.Appl.Phys.*, 96 (1), 2004, p 853-859
8. T.Amemiya, K.Hashimoto, and A.Fujishima, *Frequency-resolved faradaic processes in polypyrrole films observed by electromodulation techniques: electrochemical impedance and color impedance spectroscopies*, *J.Phys.Chem.*, 97 (16), 1993, p 4187-4191
9. T.Amemiya, K.Hashimoto, and A.Fujishima, *Color impedance spectroscopy of polypyrrole films*, *J.Electroanal.Chem.*, 377 (1-2), 1994, p 143-148
10. T.Amemiya, K.Hashimoto, and A.Fujishima, *Faradaic charge transfer with double-layer charging and/or adsorption-related charging at polymer-modified electrodes as observed by color impedance spectroscopy*, *J.Phys.Chem.*, 97 (38), 1993, p 9736-9740
11. T.Amemiya, K.Hashimoto, and A.Fujishima, *Dynamics of Faradaic processes in polypyrrole/polystyrenesulfonate composite films in the presence and absence of a redox species in aqueous solutions*, *J.Phys.Chem.*, 97 (16), 1993, p 4192-4195
12. W.J.Doherty, III, R.J.Wysocki, Jr., N.R.Armstrong, and S.S.Saavedra, *Potential-Modulated, Attenuated Total Reflectance Spectroscopy of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene Methanol)*

- Copolymer Films on Indium-Tin Oxide*, J.Phys.Chem.B, 110 (10), 2006, p 4900-4907
13. Z.Q.Feng, T.Sagara, and K.Niki, *Application of potential-modulated UV-visible reflectance spectroscopy to electron transfer rate measurements for adsorbed species on electrode surfaces*, Anal.Chem., 67 (19), 1995, p 3564-3570
 14. T.Sagara, S.Igarashi, H.Sato, and K.Niki, *Voltammetric application of electromodulated electroreflection absorption spectroscopy: electroreflectance voltammetry as an in situ spectroelectrochemical technique*, Langmuir, 7 (5), 1991, p 1005-1012
 15. M.Kalaji and L.M.Peter, *Optical and electrical a.c. response of polyaniline films*, J.Chem.Soc., Faraday Trans., 87 (6), 1991, p 853-860
 16. A.Bewick, K.Kunimatsu, and B.S.Pons, *Infrared spectroscopy of the electrode-electrolyte interphase*, Electrochim.Acta, 25 (4), 1980, p 465-468
 17. S.Pons, *The use of Fourier transform infrared spectroscopy for in situ recording of species in the electrode-electrolyte solution interphase*, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 150 (1-2), 1983, p 495-504
 18. D.S.Corrigan and M.J.Weaver, *Adsorption and oxidation of benzoic acid, benzoate, and cyanate at gold and platinum electrodes as probed by potential-difference infrared spectroscopy*, Langmuir, 4 (3), 1988, p 599-606
 19. F.Ozanam and J.N.Chazalviel, *Fourier transform, electromodulated, infrared spectrometer for studies at the electrochemical interface*, Rev.Sci.Instrum., 59 (2), 1988, p 242-248
 20. J.N.Chazalviel, V.M.Dubin, K.V.Mandal, and F.Ozanam, *Modulated infrared spectroscopy at the electrochemical interface*, Appl.Spectrosc., 47 (9), 1993, p 1411-1416
 21. F.Ozanam and J.N.Chazalviel, *In-situ infrared characterization of the electrochemical dissolution of silicon in a fluoride electrolyte*, J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom., 64-65, 1993, p 395-402
 22. B.O.Budevskaja and P.R.Griffiths, *Step-scan FT-IR external reflection spectrometry of the electrode/electrolyte interface by potential modulation*, Anal.Chem., 65 (21), 1993, p 2963-2971
 23. C.M.Pharr and P.R.Griffiths, *Step-scan FT-IR spectroelectrochemical analysis of surface and solution species in the ferricyanide/ferrocyanide redox couple*, Anal.Chem., 69 (22), 1997, p 4665-4672
 24. K.Ataka, Y.Hara, and M.Osawa, *A new approach to electrode kinetics and dynamics by potential modulated Fourier transform infrared spectroscopy*, J.Electroanal.Chem., 473 (1,2), 1999, p 34-42

25. T.Kakiuchi and Y.Takasu, *Differential Cyclic Voltfluorometry and Chronofluorometry of the Transfer of Fluorescent Ions across the 1,2-Dichloroethane-Water Interface*, *Anal.Chem.*, 66 (11), 1994, p 1853-1859
26. T.Kakiuchi and Y.Takasu, *Potential-step chronofluorometric response of fluorescent-ion transfer across a liquid| liquid interface*, *J.Electroanal.Chem.*, 381 (1-2), 1995, p 5-9
27. T.Kakiuchi and Y.Takasu, *Potential-Step Chronofluorometry of the Kinetics of Eosin Y Dianion Transfer across the 1,2-Dichloroethane/Water Interface*, *J.Phys.Chem.B*, 101 (31), 1997, p 5963-5968
28. H.Nagatani, D.J.Fermin, and H.H.Girault, *A kinetic model for adsorption and transfer of ionic species at polarized liquid|liquid interfaces as studied by potential modulated fluorescence spectroscopy*, *J.Phys.Chem.B*, 105 (39), 2001, p 9463-9473
29. H.Nagatani, R.A.Iglesias, D.J.Fermin, P.F.Brevet, and H.H.Girault, *Adsorption behavior of charged zinc porphyrins at the water/1,2-dichloroethane interface studied by potential modulated fluorescence spectroscopy*, *J.Phys.Chem.B*, 104 (29), 2000, p 6869-6876
30. H.Nagatani and T.Sagara, *Potential-modulation spectroscopy at solid/liquid and liquid/liquid interfaces*, *Anal.Sci.*, 23 (9), 2007, p 1041-1048
31. S.Bourkane, C.Gabrielli, and M.Keddam, *Study of electrochemical phase formation and dissolution by a.c. quartz electrogravimetry*, *Electrochim.Acta*, 34 (8), 1989, p 1081-1092
32. S.Bourkane, C.Gabrielli, and M.Keddam, *Kinetic study of electrode processes by a.c. quartz electrogravimetry*, *J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem.*, 256 (2), 1988, p 471-475
33. C.Lu, A.W.Czanderna, and Editors., *Methods and Phenomena, Vol. 7: Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*, 1984, p 393
34. S.Cordoba-Torresi, C.Gabrielli, M.Keddam, H.Takenouti, and R.Torresi, *Role of ion exchange in the redox processes of a polyaniline film studied by an ac quartz crystal microbalance*, *J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem.*, 290 (1-2), 1990, p 269-274
35. R.M.Torresi, S.I.Cordoba de Torresi, C.Gabrielli, M.Keddam, and H.Takenouti, *Quartz crystal microbalance characterization of electrochemical doping of polyaniline films*, *Synth.Met.*, 61 (3), 1993, p 291-296
36. C.Gabrielli, M.Keddam, N.Nadi, and H.Perrot, *a.c. Electrogravimetry on conducting polymers. Application to polyaniline*, *Electrochim.Acta*, 44 (12), 1999, p 2095-2103
37. D.Gimenez-Romero, P.R.Bueno, C.Gabrielli, C.Castano, H.Perrot, J.J.Garcia-Jareno, and F.Vicente, *Mass/charge balance as a tool to estimate dimensional*

- change in polypyrrole-based actuators*, *Electrochem. Commun.*, 8 (1), 2006, p 195-199
38. C.Gabrielli, H.Perrot, A.Rubin, M.C.Pham, and B.Piro, *Ac-electrogravimetry study of ionic exchanges on a polypyrrole modified electrode in various electrolytes*, *Electrochem. Commun.*, 9 (9), 2007, p 2196-2201
39. C.Gabrielli, H.Perrot, D.Rose, A.Rubin, J.P.Toque, M.C.Pham, and B.Piro, *New frequency/voltage converters for ac-electrogravimetric measurements based on fast quartz crystal microbalance*, *Rev.Sci.Instrum.*, 78 (7), 2007, p 074103/1-074103/6
40. J.J.Garcia-Jareno, A.Sanmatias, F.Vicente, C.Gabrielli, M.Keddam, and H.Perrot, *Study of Prussian Blue (PB) films by ac-electrogravimetry: influence of PB morphology on ions movement*, *Electrochim.Acta*, 45 (22-23), 2000, p 3765-3776
41. J.Agrisuelas, C.Gabrielli, J.J.Garcia-Jareno, D.Gimenez-Romero, J.Gregori, H.Perrot, and F.Vicente, *Usefulness of $F(dm/dQ)$ Function for Elucidating the Ions Role in PB Films*, *J.Electrochem.Soc.*, 154 (6), 2007, p F134-F140
42. R.Antano-Lopez, M.Keddam, and H.Takenouti, *A new experimental approach to the time-constants of electrochemical impedance: frequency response of the double layer capacitance*, *Electrochim.Acta*, 46 (24-25), 2001, p 3611-3617
43. R.Antano-Lopez, *Sur une nouvelle méthode de caractérisation des processus faradiques a partir de leur couplage avec la capacité de la double couche* thèse de l'université P.et M.Curie, Paris, 2001
44. H. Letheby, *On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline*, *J.Chem.Soc.*, 15, 1862, p 161-163
45. A.G.Green and A.E.Woodhead, *Aniline Black and Allied Compounds. I*, *J.Chem.Soc., Trans.*, 97, 1910, p 2388-2403
46. W.S.Huang, B.D.Humphrey, and A.G.MacDiarmid, *Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes*, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1*, 82 (8), 1986, p 2385-2400
47. A.A.Syed and M.K.Dinesan, *Review: polyaniline - a novel polymeric material*, *Talanta*, 38 (8), 1991, p 815-837
48. M.Lapkowski, *Effect of the nature of the electrolyte on the properties of unpaired spins in polyaniline*, *Synth.Met.*, 35 (1-2), 1990, p 183-194
49. S.P.Armes and J.F.Miller, *Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulfate*, *Synth.Met.*, 22 (4), 1988, p 385-393
50. G.E.Asturias, A.G.MacDiarmid, R.P.McCall, and A.J.Epstein, *The oxidation state of "emeraldine" base*, *Synth.Met.*, 29 (1), 1989, p E157-E162

51. U.Koenig and J.W.Schultze, *Kinetics of polyaniline formation and redox processes*, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 242 (1-2), 1988, p 243-254
52. D.E.Stilwell and S.M.Park, *Electrochemistry of conductive polymers. II. Electrochemical studies on growth properties of polyaniline*, J.Electrochem.Soc., 135 (9), 1988, p 2254-2262
53. E.M.Genies and C.Tsintavis, *Redox mechanism and electrochemical behavior of polyaniline deposits*, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 195 (1), 1985, p 109-128
54. B.P.Jelle, G.Hagen, and R.Oedegaard, *Transmission spectra of an electrochromic window based on polyaniline, tungsten oxide and a solid polymer electrolyte*, Electrochim.Acta, 37 (8), 1992, p 1377-1380
55. Z.Mandic, L.Duic, and F.Kovacicsek, *The influence of counter-ions on nucleation and growth of electrochemically synthesized polyaniline film*, Electrochim.Acta, 42 (9), 1997, p 1389-1402
56. K.Koziel and M.Lapkowski, *Studies on the influence of the synthesis parameters on the doping process of polyaniline*, Synth.Met., 55 (2-3), 1993, p 1011-1016
57. C.Q.Cui, L.H.Ong, T.C.Tan, and J.Y.Lee, *Extent of incorporation of hydrolysis products in polyaniline films deposited by cyclic potential sweep*, Electrochim.Acta, 38 (10), 1993, p 1395-1404
58. E.M.Genies and M.Lapkowski, *Spectroelectrochemical study of polyaniline versus potential in the equilibrium state*, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 220 (1), 1987, p 67-82
59. C.Q.Cui, L.H.Ong, T.C.Tan, and J.Y.Lee, *Origin of the difference between potentiostatic and cyclic potential sweep depositions of polyaniline*, J.Electroanal.Chem., 346 (1-2), 1993, p 477-482
60. M.Lapkowski, *Electrochemical synthesis of linear polyaniline in aqueous solutions*, Synth.Met., 35 (1-2), 1990, p 169-182
61. C.M.A.Brett, A.M.C.F.Brett, J.L.C.Pereira, and C.Rebelo, *Properties of polyaniline formed at tin dioxide electrodes in weak acid solution: effect of the counterion*, J.Appl.Electrochem., 23 (4), 1993, p 332-338
62. A.Kitani, J.Izumi, J.Yano, Y.Hiromoto, and K.Sasaki, *Basic behaviors and properties of electrodeposited polyaniline*, Bull.Chem.Soc.Jpn., 57 (8), 1984, p 2254-2257
63. P.Nunziante and G.Pistoia, *Factors affecting the growth of thick polyaniline films by the cyclic voltammetry technique*, Electrochim.Acta, 34 (2), 1989, p 223-228
64. J.C.Chiang and A.G.MacDiarmid, *'Polyaniline': protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime*, Synth.Met., 13 (1-3), 1986, p 193-205

65. J.P.Travers, F.Genoud, C.Menardo, and M.Nechtschein, *Polyaniline: a material still under discussion*, Synth.Met., 35 (1-2), 1990, p 159-168
66. M.Jozefowicz, L.T.Yu, J.Perichon, and R.Buvet, *Recently discovered properties of semiconducting polymers*, J.Polym.Sci., Part C, 22 (Pt. 2), 1967, p 1187-1195
67. P.J.S.Foot and R.Simon, *Electrochromic properties of conducting polyanilines*, J.Phys.D: Appl.Phys., 22 (11), 1989, p 1598-1603
68. P.M.S.Monk, R.J.Mortimer, D.R.Rosseinsky, and Editors., *Electrochromism: Principles and Applications*, 1995, p 216
69. M.C.Bernard and A.H.-L.Goff, *Electrochromic performance of polyaniline films during their cycling in a pH 3 electrolyte*, J.Electrochem.Soc., 141 (10), 1994, p 2682-2689
70. F.F.C.Bazito, L.T.Silveira, R.M.Torresi, and S.I.Cordoba de Torresi, *On the stabilization of conducting pernigraniline salt by the synthesis and oxidation of polyaniline in hydrophobic ionic liquids*, Phys.Chem.Chem.Phys., 10 (10), 2008, p 1457-1462
71. W.S.Huang and A.G.MacDiarmid, *Optical properties of polyaniline*, Polymer, 34 (9), 1993, p 1833-1845
72. L.Kwanghee, A.J.Heeger, and Y.Cao, *Reflectance spectra of polyaniline*, Synth.Met., 72 (1), 1995, p 25-34
73. R.P.McCall, J.M.Ginder, J.M.Leng, H.J.Ye, S.K.Manohar, J.G.Masters, G.E.Asturias, A.G.MacDiarmid, and A.J.Epstein, *Spectroscopy and defect states in polyaniline*, Phys.Rev.B: Condens.Matter, 41 (8), 1990, p 5202-5213
74. H.Kuzmany and M.Bartonek, *Evidence for the polaron state in polyaniline from in situ electron spin resonance and resonance Raman spectroscopy*, Europhys.Lett., 12 (2), 1990, p 167-172
75. Y.Cao, P.Smith, and A.J.Heeger, *Spectroscopic studies of polyaniline in solution and in spin-cast films*, Synth.Met., 32 (3), 1989, p 263-281
76. Y.Cao, *Spectroscopic studies of acceptor and donor doping of polyaniline in the emeraldine base and pernigraniline forms*, Synth.Met., 35 (3), 1990, p 319-332
77. M.Wan, *The influence of polymerization method and temperature on the absorption spectra and morphology of polyaniline*, Synth.Met., 31 (1), 1989, p 51-59
78. M. Cochet-Landrieau, *Etude des structures et des conformations des polyanilines par spectroscopies optiques et vibrationnelles*, Thèse, Université de Nantes, 1999
79. S.Quillard, G.Louarn, S.Lefrant, and A.G.MacDiarmid, *Vibrational analysis of polyaniline: a comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases*, Phys.Rev.B: Condens.Matter, 50 (17), 1994, p 12498-12508

80. H.Kuzmany and N.S.Sariciftci, *In situ spectro-electrochemical studies of polyaniline*, Synth.Met., 18 (1-3), 1987, p 353-358
81. N.S.Sariciftci and H.Kuzmany, *Optical spectroscopy and resonance Raman scattering of polyaniline during electrochemical oxidation and reduction*, Synth.Met., 21 (2), 1987, p 157-162
82. M.C.Bernard, S.Cordoba-Torresi, and A.Hugot-Le Goff, *Electrochromic phenomena in polyaniline films. Effect of pH and influence of the sweep range on cycling lifetimes studied by in situ Raman spectroscopy*, Sol.Energy Mater.Sol.Cells, 25 (3-4), 1992, p 225-240
83. I.Harada, Y.Furukawa, and F.Ueda, *Vibrational spectra and structure of polyaniline and related compounds*, Synth.Met., 29 (1), 1989, p E303-E312
84. M.Cochet, G.Louarn, S.Quillard, J.P.Buisson, and S.Lefrant, *Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II*, J.Raman Spectrosc., 31 (12), 2000, p 1041-1049
85. M.Lapkowski, K.Berrada, S.Quillard, G.Louarn, S.Lefrant, and A.Pron, *Electrochemical Oxidation of Polyaniline in Nonaqueous Electrolytes: "In Situ" Raman Spectroscopic Studies*, Macromolecules, 28 (4), 1995, p 1233-1238
86. M.Bartonek, N.S.Sariciftci, and H.Kuzmany, *Resonance Raman spectroscopy of the emeraldine insulator-to-metal phase transition*, Synth.Met., 36 (1), 1990, p 83-93
87. S.Quillard, K.Berrada, G.Louarn, S.Lefrant, M.Lapkowski, and A.Pron, *In situ Raman spectroscopic studies of the electrochemical behavior of polyaniline*, New J.Chem., 19 (4), 1995, p 365-374
88. C.P.Andrieux and J.M.Saveant, *Electron transfer through redox polymer films*, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 111 (2-3), 1980, p 377-381
89. C.Gabrielli, H.Takenouti, O.Haas, and A.Tsukada, *Impedance investigation of the charge transport in film-modified electrodes*, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 302 (1-2), 1991, p 59-89
90. C.Gabrielli, O.Haas, and H.Takenouti, *Impedance analysis of electrodes modified with a reversible redox polymer film*, J.Appl.Electrochem., 17 (1), 1987, p 82-90
91. W.J.Albery, C.M.Elliott, and A.R.Mount, *A transmission line model for modified electrodes and thin layer cells*, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 288 (1-2), 1990, p 15-34
92. W.J.Albery and A.R.Mount, *Application of a transmission line model to impedance studies on a poly(vinylferrocene)-modified electrode*, J.Chem.Soc., Faraday Trans., 89 (2), 1993, p 327-331
93. M.A.Vorotyntsev, L.I.Daikhin, and M.D.Levi, *Modeling the impedance properties of electrodes coated with electroactive polymer films*, J.Electroanal.Chem., 364 (1-2), 1994, p 37-49

94. C.Deslouis, M.M.Musiani, B.Tribollet, and M.A.Vorotyntsev, *Comparison of the a.c. impedance of conducting polymer films studied as electrode-supported and freestanding membranes*, J.Electrochem.Soc., 142 (6), 1995, p 1902-1908
95. J.Tanguy, N.Mermilliod, and M.Hoclet, *Capacitive charge and noncapacitive charge in conducting polymer electrodes*, J.Electrochem.Soc., 134 (4), 1987, p 795-802
96. M.J.Van der Sluijs, A.E.Underhill, and B.N.Zaba, *AC impedance analysis of polypyrrole films*, Synth.Met., 18 (1-3), 1987, p 105-110
97. C.Deslouis, M.M.Musiani, and B.Tribollet, *Mediated oxidation of hydroquinone on poly(N-ethylcarbazole): analysis of transport and kinetic phenomena by impedance techniques*, Synth.Met., 38 (2), 1990, p 195-203
98. S.Cattarin, G.Mengoli, M.M.Musiani, and B.Schreck, *Synthesis and properties of film electrodes from N-substituted carbazoles in acid medium*, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 246 (1), 1988, p 87-100
99. T.F.Otero and E.De Larreta, *Conductivity and capacity of polythiophene films: impedance study*, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 244 (1-2), 1988, p 311-318
100. P.Fiordiponti and G.Pistoia, *An impedance study of polyaniline films in aqueous and organic solutions*, Electrochim.Acta, 34 (2), 1989, p 215-221
101. S.H.Glarum and J.H.Marshall, *The impedance of poly(aniline) electrode films*, J.Electrochem.Soc., 134 (1), 1987, p 142-147
102. N.Mermilliod, J.Tanguy, M.Hoclet, and A.A.Syed, *Electrochemical characterization of chemically synthesized polyanilines*, Synth.Met., 18 (1-3), 1987, p 359-364
103. M.A.Vorotyntsev, C.Deslouis, M.M.Musiani, B.Tribollet, and K.Aoki, *Transport across an electroactive polymer film in contact with media allowing both ionic and electronic interfacial exchange*, Electrochim.Acta, 44 (12), 1999, p 2105-2115
104. J.Barbillat, D.Bougeard, G.Buntinx, M.Delhaye, P.Dhamelincourt, and F.Fillaux, *Raman spectrometry*, Tech.Ing., Tech.Anal., 4 (TA164), 2007, p 2865/1-P2865/31
105. R.L.McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis* Wiley-interscience, 2000
106. M.Delhaye and J.C.Merlin, *Introduction to Raman spectrometry*, Biochimie, 57 (4), 1975, p 401-415
107. C.V.Raman, *A new radiation*, Indian J.Phys., 2, 1928, p 387-398
108. I.Frateur, *Thèse, Université Paris VI* 1996

109. A.Richardt, *Vacuum deposition technology*, Vide: Sci., Tech.Appl., 51 (275), 1995, p 55-58
110. Z.H.Liu, N.M.D.Brown, and A.McKinley, *Evaluation of the growth behavior of gold film surfaces evaporation-deposited on mica under different conditions*, J.Phys.: Condens.Matter, 9 (1), 1997, p 59-71
111. M.Higo, K.Fujita, Y.Tanaka, M.Mitsushio, and T.Yoshidome, *Surface morphology of metal films deposited on mica at various temperatures observed by atomic force microscopy*, Appl.Surf.Sci., 252 (14), 2006, p 5083-5099
112. N.G.Semaltianos and E.G.Wilson, *Investigation of the surface morphology of thermally evaporated thin gold films on mica, glass, silicon and calcium fluoride substrates by scanning tunneling microscopy*, Thin Solid Films, 366 (1,2), 2000, p 111-116
113. J.A.DeRose, T.Thundat, L.A.Nagahara, and S.M.Lindsay, *Gold grown epitaxially on mica: conditions for large area flat faces*, Surf.Sci., 256 (1-2), 1991, p 102-108
114. B.Luessem, S.Karthauser, H.Haselier, and R.Waser, *The origin of faceting of ultraflat gold films epitaxially grown on mica*, Appl.Surf.Sci., 249 (1-4), 2005, p 197-202
115. J.Hwang and M.A.Dubson, *Atomically flat gold films grown on hot glass*, J.Appl.Phys., 72 (5), 1992, p 1852-1857
116. J.Clavilier, R.Faure, G.Guinet, and R.Durand, *Preparation of monocrystalline platinum microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes*, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 107 (1), 1980, p 205-209
117. D.Orata, A.Matheka, and B.Munge, *Quantitative aspects of charge transfer in polyaniline during its electrodeposition and electrochemical degradation*, Macromol.Chem.Phys., 195 (8), 1994, p 3003-3007
118. C.Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis* Solartron Schlumberger, 1980
119. F.Cottet, *LabVIEW: Programmation et applications* Editions Dunod, 2008
120. H.Chang, L.J.Lee, and U.H.Sheu, *Temporal response of SERS to the potential for 4-cyanopyridine adsorbed on silver electrode*, J.Chin.Chem.Soc.(Taipei), 40 (5), 1993, p 413-418
121. C.Shi, W.Zhang, R.L.Birke, and J.R.Lombardi, *SERS investigation of the adsorption and electroreduction of 4-cyanopyridine on a silver electrode*, J.Electroanal.Chem., 423 (1-2), 1997, p 67-81
122. H.Furukawa, M.Takahashi, and M.Ito, *A surface-enhanced Raman study of the electrochemical reduction of 4-cyanopyridine*, Chem.Phys.Lett., 132 (6), 1986, p 498-501

123. A.C.Chen, S.G.Sun, D.F.Yang, B.Pettinger, and J.Lipkowski, *In situ FTIR studies of 4-cyanopyridine adsorption at the Au(111) electrode*, Can.J.Chem., 74 (11), 1996, p 2321-2330
124. O.Pluchery and A.Tadjeddine, *Investigation of the adsorption of 4-cyanopyridine on Au(111) by in situ visible-infrared sum frequency generation*, J.Electroanal.Chem., 500 (1-2), 2001, p 379-387
125. O.Pluchery, W.Q.Zheng, T.Marin, and A.Tadjeddine, *Study of the adsorption of 4-cyanopyridine on Au(111) using sum frequency generation nonlinear spectroscopy*, Phys.Status Solidi A, 175 (1), 1999, p 145-151
126. O.Pluchery, V.Climent, A.Rodes, and A.Tadjeddine, *Hydrolysis of the 4-cyanopyridine on a Au(111) electrode studied by vibrational spectroscopies*, Electrochim.Acta, 46 (28), 2001, p 4319-4329
127. S.Min Park, K.Kim, and M.Soo Kim, *Raman spectroscopy of isonicotinic acid adsorbed onto silver sol surface*, J.Mol.Struct., 328, 1994, p 169-178
128. P.Koczon, T.Hrynaszkiewicz, R.Swislocka, M.Samsonowicz, and W.Lewandowski, *Spectroscopic (Raman, FT-IR, and NMR) study of alkaline metal nicotines and isonicotines*, Vib.Spectrosc., 33 (1-2), 2003, p 215-222
129. J.S.Suh and J.Kim, *Three distinct geometries of surface-adsorbed carboxylate groups*, J.Raman Spectrosc., 29 (2), 1998, p 143-148
130. L.Wang and Y.Fang, *IR-SERS study and theoretical analogue on the adsorption behavior of pyridine carboxylic acid on silver nanoparticles*, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 63 (3), 2006, p 614-618
131. M.C.Bernard and A.Hugot-Le Goff, *Electrochromic performances of polyaniline films polarized in a pH 3 electrolyte*, Proc.- Electrochem.Soc., 94-2, 1994, p 185-194
132. M.C.Bernard, S.Cordoba De Torresi, and A.Hugot-Le Goff, *In situ Raman study of sulfonate-doped polyaniline*, Electrochim.Acta, 44 (12), 1999, p 1989-1997
133. M.C.Bernard and A.Hugot-Le Goff, *Raman spectroscopy for the study of polyaniline*, Synth.Met., 85 (1-3), 1997, p 1145-1146
134. C.Deslouis, C.Gabrielli, M.M.Musiani, B.Tribollet, J.F.Equey, and O.Haas, *Transient charge transport through modified electrodes by EHD impedance*, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 244 (1-2), 1988, p 325-332
135. L.Arsov, W.Plieth, and G.Kossmehl, *Electrochemical and Raman spectroscopic study of polyaniline; influence of the potential on the degradation of polyaniline*, J.Solid State Electrochem., 2 (5), 1998, p 355-361
136. G.J.Brug, A.L.G.Van den Eeden, M.Sluyters-Rehbach, and J.H.Sluyters, *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 176 (1-2), 1984, p 275-295

137. G.Lang and G.Inzelt, *An advanced model of the impedance of polymer film electrodes*, *Electrochim.Acta*, 44 (12), 1999, p 2037-2051

ANNEXE : Fonctionnement d'un CCD

Les CCD actuels sont des matrices à deux dimensions. Les tailles sont données en nombres de pixels, qui définissent la résolution des images pour une optique donnée. Les matrices que nous avons utilisées au laboratoire ont des tailles de 1024 x 256 pixels (Figure 68).

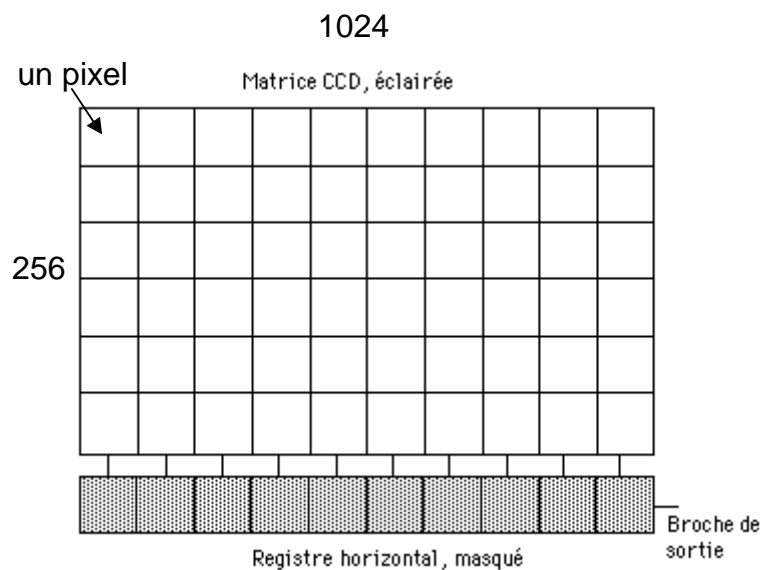


Figure 68 : schéma d'une matrice CCD, dimension 1024×256 pixels

Un CCD transforme les photons lumineux qu'il reçoit en paires électron-trou par effet photoélectrique dans le substrat semi-conducteur, puis collecte les électrons dans le puits de potentiel maintenu à chaque photosite. Le nombre d'électrons collectés est proportionnel à la quantité de lumière reçue.

A la fin de l'exposition, les charges sont transférées de photosite en photosite par le jeu de variations de potentiel cycliques appliquées aux grilles (bandes conductrices horizontales, isolées entre elles par une couche de SiO_2) jusqu'au registre horizontal.

Les charges sont déplacées vers la sortie à l'aide de signaux d'horloge (produits par une électronique de commande). Il y a deux types d'horloges :

- celles qui décalent toutes les lignes d'un cran ; la dernière ligne est décalée vers une ligne supplémentaire masquée à la lumière (registre horizontal) ;
- celles qui décalent le registre horizontal d'un cran vers la sortie du CCD.

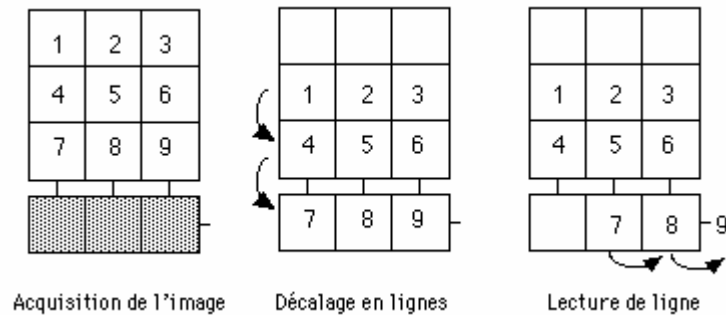


Figure 69 : lecture schématique de la matrice

Les charges sont transformées en tension, proportionnelle au nombre d'électrons. Ce signal sera filtré avant d'être amplifié ; numérisé et converti en données numériques par l'électronique dans l'unité d'interface de détecteur.

En résumé, la lecture consiste à amener ces charges en séquence vers la broche de sortie du CCD, où l'on mesure un courant de sortie. Cette opération vide tous les photosites de leurs charges, et les réinitialise pour la pose suivante.

Caractéristiques électroniques d'un CCD

La sensibilité

La sensibilité du CCD s'exprime couramment en électron produit par photon incident. Cette quantité s'appelle rendement quantique équivalent (RQE, « quantum efficiency »). Elle atteint des valeurs de 50% pour les CCD, contre 5% typiquement pour un film photographique. Cette sensibilité varie avec la longueur d'onde. Le maximum de sensibilité est situé vers 0,6 - 0,7 μm (dans le rouge)

La linéarité

La linéarité des CCD est très bonne : le nombre de charges produites est presque toujours proportionnel au flux reçu, même pour les flux faibles et les temps de pose courts.

Le courant d'obscurité

Le courant d'obscurité est dû aux charges générées spontanément lorsque la matrice n'est pas éclairée (charges thermiques). Pour un pixel donné, il est proportionnel au temps de pose et le coefficient de proportionnalité ne dépend que de la température. On le limite très efficacement en refroidissant le CCD à des températures de l'ordre de -100°C .

Spécifications du CCD de notre spectromètre Raman:

- Dimension : 1024x256 pixels de 26x26 μm ,
- Bruit de lecture inférieur à 8 électrons/pixel,
- Courant noir inférieur à 0.01 électrons/pixel/second,
- Efficacité quantique : de 500 à 800 nm, supérieur à 35%.

Liste des abréviations

- AFT** : Analyseur de fonction de transfert
- ATR** : Réflexion totale atténuée
- CCD** : Charge Coupled Device
- CPE** : Constant phase element (élément à phase constante)
- EMIRS** : Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy
- EB** : Eméraldine base
- ES** : Eméraldine sel
- ECS** : Electrode au calomel saturée
- EQCM** : Electrochemical quartz crystal microbalance
- ESS** : Electrode au sulfate mercurieux
- ESR** : Electron Spin Resonance
- HOMO** : Highest occupied molecular orbital
- INA** : L'acide isonicotinique
- Laser** : Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
- LB** : Leucoéméraldine base
- LS** : Leucoéméraldine sel
- LUMO** : Lowest unoccupied molecular orbital
- Ocp** : Open circuit potential
- P** : Forme réduite du polymère
- PDIRS** : Potential Difference Infrared Spectroscopy
- PANI** : Polyaniline
- PMF** : Fluorescence modulée en potentiel
- PB** : Pernigraniline base
- PS** : Pernigraniline sel
- PCE** : Polymères conducteurs électroniques
- Q** : Forme oxydée du polymère
- RBS** : Rétrodiffusion élastique de Rutherford
- SEM-FEG** : Scanning Electron Microscopy Field Emission Gun
- SEIRAS** : Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy
- SERS** : Surface Enhanced Raman Scattering
- SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique
- SNIFTIRS** : Substractively Normalized Interfacial FT-IR Spectroscopy

Liste des symboles

- α : Coefficient de transfert de charge (Equation 5, page 24)
- α^* : Polarisabilité (Equation 1, page 35)
- $\frac{\Delta X}{\Delta Y}$: Fonction de transfert, X : grandeur de sortie, Y : grandeur d'entrée
- δ : Chemin optique (Equation 8, page 39)
- δ_c : Vibration de déformation de cisaillement (Tableau 1, page 81)
- ϵ : Permittivité du film de polyaniline (Equation 13, page 28)
- η : Surtension ($E - E^\circ$) (Equation 5, page 24)
- μ : Dipôle induit (Equation 1, page 35)
- ν_0 : Fréquence de la radiation du champ électrique \vec{E}_0 (Equation 2, page 35)
- ν_v : Fréquence de vibration de la molécule (Equation 3, page 35)
- ν_s : Vibration d'élongation symétrique (Tableau 1, page 81)
- $\bar{\nu}$: Nombre d'onde (page 37)
- σ : Section efficace de diffusion (Equation 8, page 39)
- θ : Taux de recouvrement
- ν : Nombre quantique de vibration
- ω : Pulsation $\omega = 2 \pi f$ (Hz)
- ω^* : Fréquence réduite (Equation 18, page 29)

-
- a_x : Coefficient de CPE
- A : Absorbance
- A⁻ : Anion
- C : Capacité
- C_p : Taux de dopage du polymère (Equation 16, page 28)
- c_e : Concentration des électrons (Equation 14, page 28)
- c_i : Concentration des ions (Equation 15, page 28)
- C* : Concentration surfacique totale du film de polymère
- C_d : Capacité de double couche (Figure 4, page 43)
- C_f : Capacité du film polymère (Figure 4, page 43)

- $C_{f/m}$: Capacité à l'interface polymère/métal (Figure 4, page 43)
- C_g : Capacité globale du film polymère
- d : Epaisseur du film de polymère (Figure 4, page 43)
- D : Densité de dipôles émetteurs (Equation 8, page 39)
- D_i : Coefficient de diffusion ionique (Equation 16, page 28)
- D_e : Coefficient de diffusion des électrons (Equation 6, page 28)
- e : Charge de l'électron ($-1,60217653 \times 10^{-19}$ coulomb) (Equation 4, page 24)
- f_w, f_0 : Fréquences de résonance de l'oscillateur à quartz
- E : Potentiel
- E_1, E_2 : Potentiel formel (Equation 12, 13, page 132)
- \vec{E} : Champ électrique (Equation 1, page 35)
- F : Constante de Faraday (96485 coulombs) (Equation 5, page 24)
- I : Densité de courant
- I_F, I_{IF}, I_{2F} : Courants faradiques (Equation 12, 13, page 132)
- I_R : Intensité Raman (Equation 8, page 39)
- j : Nombre imaginaire ($j^2 = -1$)
- J_e : Flux électronique (Equation 11, page 27)
- J_i : Flux ionique (Equation 12, page 28)
- k : Constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23}$ J K⁻¹)
- k_a : Constante de vitesse de la réaction anodique
- k_a^0 : Paramètre cinétique de transfert de la réaction anodique
- k_c : Constante de vitesse de la réaction cathodique
- k_c^0 : Paramètre cinétique de transfert de la réaction cathodique
- k_1, k_2 : Constantes de vitesse de l'équilibre acido-basique
- K_a : Constante d'équilibre acido-basique (Equation 20, page 133)
- M^+ : Cation (Equation 1, page 9)
- Q : Densité de charge (coulomb \times cm⁻²)
- q : Coordonnée de déplacement (Equation 3, page 35)
- q_0 : Déplacement maximal (Equation 3, page 35)
- R : Constante des gaz parfaits (8.314 J \times mole⁻¹) (Equation 5, page 24)
- R_e : Résistance d'électrolyte (Figure 4, page 43)
- R_f : Résistance associée au processus de transfert de charge électronique dans le film (Figure 4, page 43)

- R_p** : Résistance correspondant au processus électrochimique parasite en parallèle avec le comportement bloquant du polymère (Figure 4, page 43)
- R_{te}** : Résistance électronique du polymère (Figure 4, page 43)
- R_{ii}** : Résistance ionique due aux contre ions à l'interface solution/polymère (Equation 19, page 29)
- T** : Température absolue
- V** : Energie moléculaire
- V_0, V_1, V_2** : Etats énergétiques
- Z** : Impédance
- Z_C** : Fonction de transfert (Equation 3, page 11)
- Z_d** : Impédance de diffusion (Equation 19, page 29)
- Z_F** : Impédance faradique (Equation 19, page 29)
- Z_{1F}** : Impédance faradique (Equation 12, page 132)
- Z_{2F}** : Impédance faradique (Equation 13, page 132)
- Z_W** : Impédance de diffusion à travers le film de polymère (Warburg) (Figure 4, page 43)

SUMMARY

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) leads to information on electrochemical kinetics mechanisms, but cannot identify the nature of species adsorbed at the electrode surface. Raman spectroscopy is a powerful technique for structural investigations; it can provide the information needed on the molecular level, which is missing in the measure of EIS. The purpose of this work was to couple dynamically these two techniques. This new technique -Spectro-electrochemical Raman-impedance- was applied to the investigation of a conducting polymer film.

The principle of the technique consists in analyzing the spectrum emitted by the interface and then to convert the intensity of the selected bands into a voltage. Several transfer functions $\Delta V/\Delta I$, $\Delta Raman/\Delta V$, $\Delta Raman/\Delta I$; are recorded simultaneously.

The first results of this technique applied to the study of a polyaniline thin film show that the acid base equilibrium inside the polymer has to be taken into account on the basis of a kinetics mechanism involving two redox reactions and a chemical reaction.

Keywords: EIS, Raman spectroscopy, Dynamic coupling, polyaniline

RÉSUMÉ

La spectroscopie électrochimique d'impédance (SEI) renseigne sur les mécanismes à l'interface électrode-électrolyte, mais ne peut pas identifier la nature des espèces adsorbées à la surface de l'électrode. La spectroscopie Raman est une technique puissante pour la recherche structurale ; elle peut fournir les informations requises au niveau moléculaire, qui sont absentes des mesures de SEI. Le but de ce travail a été de mettre au point la méthode de couplage dynamique de ces deux techniques. Cette nouvelle méthode -La spectro-électrochimie Raman-Impédance- a ensuite été appliquée à l'étude d'un film de polymère conducteur.

Le principe de la méthode consiste à analyser le spectre émis par l'interface, et à convertir l'intensité des bandes choisies en une tension électrique. Plusieurs fonctions de transfert $\Delta V/\Delta I$, $\Delta Raman/\Delta V$, $\Delta Raman/\Delta I$; sont enregistrées simultanément.

Les premiers résultats de cette méthode appliquée à l'étude d'un film mince de polyaniline prouvent que l'équilibre acido-basique à l'intérieur du polymère doit être pris en considération sur la base d'un mécanisme cinétique impliquant deux réactions rédox et une réaction chimique.

Mots-clé : SIE, spectroscopie Raman, couplage dynamique, polyaniline