

UNE COUCHE, DEUX COUCHES, ETC. UNE INTRODUCTION À L'ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE D'ÉLECTRODES MULTICOUCHES

J.-P. DIARD, N. GLANDUT,
C. MONTELLA*, J.-Y. SANCHEZ

*UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, École Nationale Supérieure
d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble, Laboratoire
d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces,
Domaine Universitaire, BP 75, 38 402 Saint-Martin-d'Hères Cedex,
France.*

**Membre de Polytech'Grenoble.*

Résumé

La réaction redox $O + ne \leftrightarrow R$ est étudiée sur deux électrodes bicouches Pt | polymère 1 | polymère 2 et Pt | polymère 2 | polymère 1. À l'aide de cette étude d'électrodes bicouches, on montre l'importance de l'ordre des couches pour les systèmes multicouches faits de polymères de nature chimique différente. L'approche naïve consistant à considérer une électrode multicouche comme une électrode monocouche doit donc être rejetée. On montre aussi que l'on peut déterminer les épaisseurs des deux films polymères déposés et les coefficients de diffusion des espèces électroactives dans ces films, détermination impossible lors de l'étude des électrodes monocouches Pt | polymère 1 et Pt | polymère 2.

1 Introduction

Les multicouches de polyélectrolytes ont été de plus en plus étudiées ces dernières années car leurs applications potentielles sont nombreuses (capteurs bioélectrochimiques, piles photovoltaïques, etc.) [1]. Ces multicouches pouvant être déposées sur des surfaces métalliques, les résultats de nombreux travaux concernant l'étude électrochimique d' "électrodes multicouches" ont déjà été publiés (lire par exemple [2-4]). Cependant, l'approche généralement choisie pour traiter le transport de matière dans ce type de systèmes est naïve : elle consiste à considérer l'assemblage de ces couches comme une seule couche [2-4].

On étudie la réaction redox $O + ne \leftrightarrow R$ sur les deux électrodes bicouches Pt | polymère 1 | polymère 2 et Pt | polymère 2 | polymère 1 à l'aide de la SIE. On montre que l'ordre des couches est très important pour ces électrodes multicouches. En effet, les diagrammes d'impédance sont différents selon que l'on utilise l'une ou l'autre des électrodes. On montre aussi que l'on peut déterminer les épaisseurs des deux films polymères déposés et les coefficients de diffusion des espèces électroactives dans ces films, cette détermination n'étant pas possible lors de l'étude des électrodes monocouches Pt | polymère 1 et Pt | polymère 2 [5].

2 Description des systèmes étudiés

La réaction redox $O + ne \leftrightarrow R$ est étudiée sur les deux électrodes monocouches Pt | polymère 1 | solution (Pt | 1 | s) et Pt | polymère 2 | solution (Pt | 2 | s), ainsi que sur les deux électrodes bicouches Pt | polymère 1 | polymère 2 | solution (Pt | 1 | 2 | s) et Pt | polymère 2 | polymère 1 | solution (Pt | 2 | 1 | s). Au sein de la solution, la concentration de l'espèce O est choisie égale à celle de l'espèce R : $O^* = R^* = C^*$.

À l'interface 1 | s, le coefficient de partage pour les espèces O et R s'écrit $\gamma_{1|s}$, à l'interface 2 | s il s'écrit $\gamma_{2|s}$, et à l'interface 1 | 2 il s'écrit $\gamma_{1|2}$, avec $\gamma_{2|1} = \gamma_{1|2}^{-1}$ pour l'interface 2 | 1.

Puisque l'électrolyte n'est pas agité (électrode fixe : $\Omega = 0 \text{ rad s}^{-1}$), la seule tension d'étude possible par SIE est $E_{th} = E^o$. On peut donc écrire : $K_{o,i} = K_{r,i} = k_i^o$, où K_o et K_r sont les constantes de vitesse de la réaction dans le sens de l'oxydation et de la réduction respectivement, k^o la constante standard de vitesse, avec $i = s$ pour l'interface Pt | s (électrode nue), $i = 1$ pour l'interface Pt | 1, et $i = 2$ pour l'interface Pt | 2. Ainsi, par la suite, on note k_1^o la constante standard pour les électrodes Pt | 1 | s et Pt | 1 | 2 | s, et k_2^o celle pour les électrodes Pt | 2 | s et Pt | 2 | 1 | s.

On suppose les coefficients de diffusion des espèces O et R égaux entre eux dans chaque phase, soit : $D_{O,i} = D_{R,i} = D_i$, avec $i = s, 1$ ou 2 . L_1 est l'épaisseur du film 1, L_2 celle du film 2. La solution est considérée comme un milieu semi-infini. Les schémas de ces différents systèmes sont présentés sur la Fig. 1 ainsi que les profils de concentration des espèces redox à l'état d'équilibre.

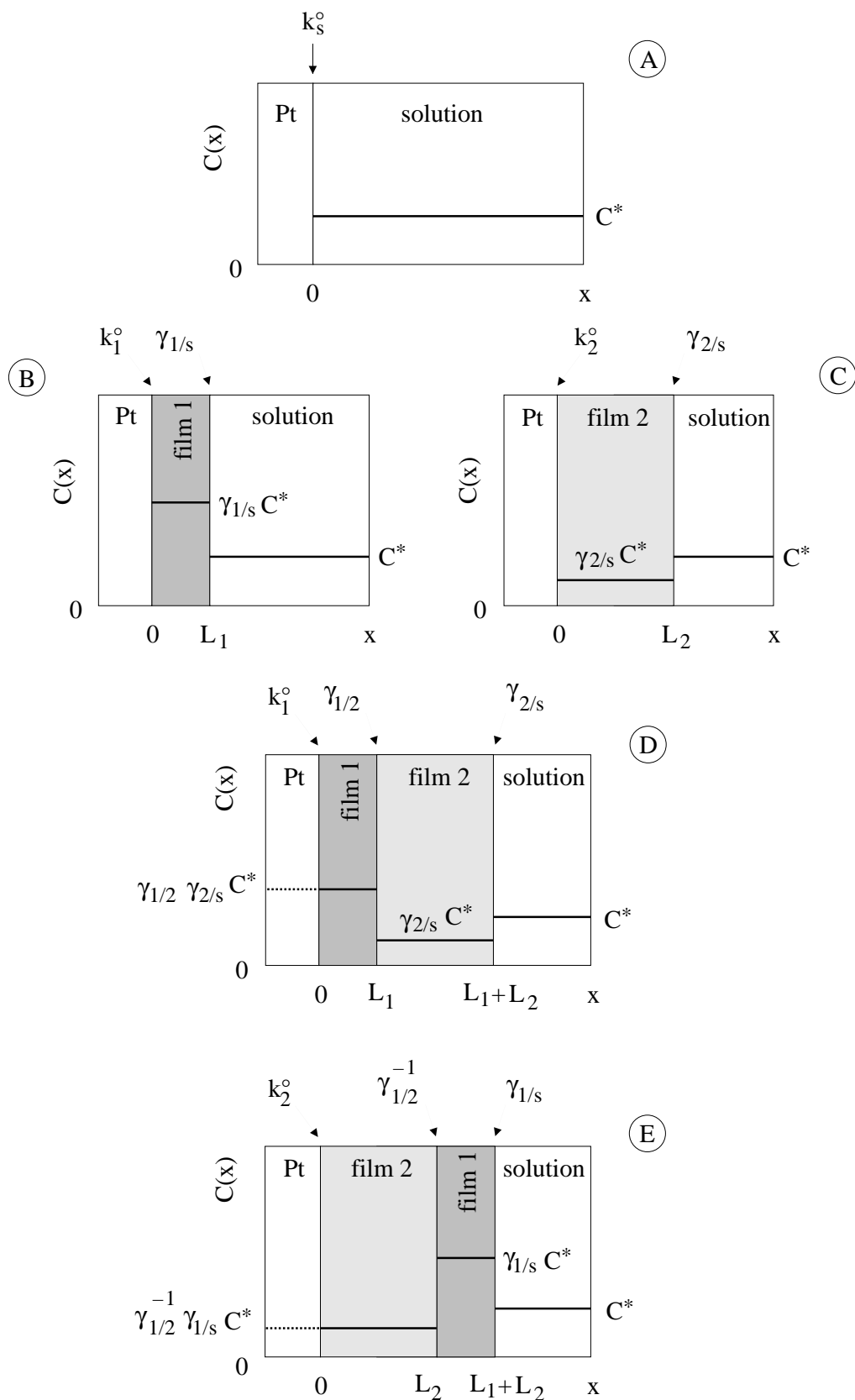


Fig. 1 – Profils de concentration des espèces redox mises en jeu dans la réaction redox $O + n e \leftrightarrow R$ à l'état d'équilibre sur une électrode de Pt nue (A), sur deux électrodes monocouches Pt | polymère 1 (B) et Pt | polymère 2 (C), et sur deux électrodes bicouches Pt | polymère 1 | polymère 2 (D) et Pt | polymère 2 | polymère 1 (E). $O^* = R^* = C^*$, $E_{th} = E^o$, $\gamma_{1|s} = 2$, $\gamma_{2|s} = 0.5$ et $\gamma_{1|2} = 3$.

3 Calcul des fonctions de transport de matière

3.1 Électrodes monocouches

Pour le système monocouche Pt | 1 | s (Fig. 1 B), la fonction de transport de matière des espèces O et R s'écrit à l'abscisse $x = 0$ [5–7] :

$$M_{1|s}(p) = \frac{\gamma_{1|s} M_s(p) + \frac{\tanh \sqrt{\tau_1 p}}{m_1 \sqrt{\tau_1 p}}}{1 + \gamma_{1|s} M_s(p) m_1 \sqrt{\tau_1 p} \tanh \sqrt{\tau_1 p}} \quad (1)$$

où $p = i\omega$ est la variable de Laplace, $\omega = 2\pi f$ la pulsation (rad s⁻¹), f la fréquence (Hz) et $i = \sqrt{-1}$. Pour une solution non agitée ($\Omega = 0$ rad s⁻¹) et lorsque les deux interfaces Pt | s et 1 | s sont considérées comme planes et uniformément accessibles [5], l'expression de M_s , la fonction de transport de matière à l'abscisse $x = L_1^+$, est donnée par :

$$M_s(p) = \frac{1}{\sqrt{p D_s}} \quad (2)$$

M_s est la fonction de transport de matière caractéristique de la diffusion linéaire semi-infinie utilisée, par exemple, pour une étude sur électrode de Pt nue (cf. Fig. 1 A). Les Éqs. (1) et (2) mènent à :

$$M_{1|s}(p) = \frac{\frac{\gamma_{1|s}}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_1 p}}{m_1 \sqrt{\tau_1 p}}}{1 + \frac{1}{\sqrt{p D_s}} \gamma_{1|s} m_1 \sqrt{\tau_1 p} \tanh \sqrt{\tau_1 p}} \quad (3)$$

L'expression de $M_{2|s}$ pour le système monocouche Pt | 2 | s (Fig. 1 C) s'obtient de manière analogue en remplaçant l'indice 1 par 2 dans l'Éq. (1) :

$$M_{2|s}(p) = \frac{\frac{\gamma_{2|s}}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_2 p}}{m_2 \sqrt{\tau_2 p}}}{1 + \frac{1}{\sqrt{p D_s}} \gamma_{2|s} m_2 \sqrt{\tau_2 p} \tanh \sqrt{\tau_2 p}} \quad (4)$$

3.2 Électrodes bicouches

Pour le système bicouche Pt | 1 | 2 | s (Fig. 1 D), l'expression de la fonction de transport de matière à $x = 0$ se déduit de l'Éq. (1) pour le système monocouche Pt | 1 | s en remplaçant les indices 1 | s et s par 1 | 2 et 2 | s respectivement :

$$M_{1|2|s}(p) = \frac{\gamma_{1|2} M_{2|s}(p) + \frac{\tanh \sqrt{\tau_1 p}}{m_1 \sqrt{\tau_1 p}}}{1 + \gamma_{1|2} M_{2|s}(p) m_1 \sqrt{\tau_1 p} \tanh \sqrt{\tau_1 p}} \quad (5)$$

Compte tenu de l'Éq. (4), on aboutit à :

$$M_{1|2|s}(p) = \frac{\gamma_{1|2} \left(\frac{\gamma_{2|s}}{\sqrt{p} D_s} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_2 p}}{m_2 \sqrt{\tau_2 p}} \right) + \frac{\tanh \sqrt{\tau_1 p}}{m_1 \sqrt{\tau_1 p}}}{1 + \frac{1}{\sqrt{p} D_s} \gamma_{2|s} m_2 \sqrt{\tau_2 p} \tanh \sqrt{\tau_2 p}} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_1 p}}{m_1 \sqrt{\tau_1 p}} \quad (6)$$

$$1 + \frac{\frac{\gamma_{2|s}}{\sqrt{p} D_s} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_2 p}}{m_2 \sqrt{\tau_2 p}}}{1 + \frac{1}{\sqrt{p} D_s} \gamma_{2|s} m_2 \sqrt{\tau_2 p} \tanh \sqrt{\tau_2 p}} \gamma_{1|2} m_1 \sqrt{\tau_1 p} \tanh \sqrt{\tau_1 p}$$

Pour le système bicouche Pt | 2 | 1 | s (Fig. 1 E), l'expression de la fonction de transport de matière à $x = 0$ est déduite de l'Éq. (6) en échangeant les indices 1 et 2 et tenant compte de $\gamma_{1|2}^{-1} = \gamma_{2|1}$.

3.3 Électrodes multicouches

Le calcul des fonctions de transport de matière (et donc le calcul d'impédance) se complique au fur et à mesure que le nombre de couches croît. On peut, par calcul formel, obtenir facilement la fonction de transport de matière pour un nombre quelconque de couches à l'aide d'une formulation récursive. En langage *Mathematica* [8], cette formulation peut s'écrire :

$$\text{In}[1] := \mathbf{M}[\mathbf{i}_-, \mathbf{p}_] := \frac{\gamma_{\mathbf{i}, \mathbf{i}-1} \mathbf{M}[\mathbf{i}-1, \mathbf{p}] + \frac{\text{Tanh}[\sqrt{\tau_{\mathbf{i}} \mathbf{p}}]}{m_{\mathbf{i}} \sqrt{\tau_{\mathbf{i}} \mathbf{p}}}}{1 + \gamma_{\mathbf{i}, \mathbf{i}-1} \mathbf{M}[\mathbf{i}-1, \mathbf{p}] m_{\mathbf{i}} \sqrt{\tau_{\mathbf{i}} \mathbf{p}} \text{Tanh}[\sqrt{\tau_{\mathbf{i}} \mathbf{p}}]}$$

$$\text{In}[2] := \mathbf{M}[\mathbf{i}_-, \mathbf{p}_] := \frac{1}{\sqrt{\mathbf{p} D_s}} \quad /; \mathbf{i} = 0$$

où l'expression de la fonction $\mathbf{M}[\mathbf{i}, \mathbf{p}]$ pour un nombre de couches \mathbf{i} fait appel à l'expression de cette même fonction pour un nombre de couches $\mathbf{i} - 1$ (ligne In[1]¹). De façon imagée, on peut dire que les fonctions de transport de matière s'emboîtent les unes dans les autres à la manière des poupées russes. La condition de fin est donnée à la ligne In[2] : elle correspond à la fonction de transport de matière pour un nombre de couches nul ($\mathbf{i} = 0$) et a déjà été définie dans l'Éq. (2). Pour une étude sur électrode à disque tournant ($\Omega \neq 0 \text{ rad s}^{-1}$) avec, comme hypothèse en solution, l'approximation de Nernst en régime dynamique, la condition de fin s'écrirait :

$$M_s(p) = \frac{\tanh \sqrt{\tau_s p}}{m_s \sqrt{\tau_s p}} \quad (7)$$

avec $m_s = D_s/\delta$ et $\tau_s = \delta^2/D_s$, δ étant la longueur caractéristique de la théorie de Levich en solution. Avec une condition de diffusion sur le flux des espèces pour une diffusion linéaire restreinte, on écrirait par contre :

¹Pour des raisons liées au langage *Mathematica*, les notations sont légèrement différentes.

$$M_s(p) = \frac{\coth \sqrt{\tau_s p}}{m_s \sqrt{\tau_s p}} \quad (8)$$

Il suffit ensuite d'exécuter ce programme (lignes In[1] et In[2]) pour le nombre de couches souhaité. Par exemple, pour $i = 1$ et 2, on obtient :

In[3] := **M[1, p]**

$$\text{Out [3]} = \frac{\frac{\gamma_{1,0}}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{m_1 \sqrt{p \tau_1}}}{1 + \frac{m_1 \sqrt{p \tau_1} \gamma_{1,0} \text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{\sqrt{p D_s}}}$$

In[4] := **M[2, p]**

$$\text{Out [4]} = \frac{\frac{\gamma_{2,1} \left(\frac{\gamma_{1,0}}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{m_1 \sqrt{p \tau_1}} \right)}{1 + \frac{m_1 \sqrt{p \tau_1} \gamma_{1,0} \text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{\sqrt{p D_s}}} + \frac{\text{Tanh}[\sqrt{p \tau_2}]}{m_2 \sqrt{p \tau_2}}}{1 + \frac{m_2 \sqrt{p \tau_2} \gamma_{2,1} \left(\frac{\gamma_{1,0}}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{m_1 \sqrt{p \tau_1}} \right) \text{Tanh}[\sqrt{p \tau_2}]}{1 + \frac{m_1 \sqrt{p \tau_1} \gamma_{1,0} \text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{\sqrt{p D_s}}}}$$

ces deux résultats ayant déjà été obtenus dans les Éqs. (3) et (6). On obtient ensuite pour $i = 3$:

In[5] := **M[3, p]**

$$\text{Out [5]} = \frac{\frac{\gamma_{3,2} \left(\frac{\gamma_{2,1} \left(\frac{\gamma_{1,0}}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{m_1 \sqrt{p \tau_1}} \right)}{1 + \frac{m_1 \sqrt{p \tau_1} \gamma_{1,0} \text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{\sqrt{p D_s}}} + \frac{\text{Tanh}[\sqrt{p \tau_2}]}{m_2 \sqrt{p \tau_2}} \right)}{1 + \frac{m_2 \sqrt{p \tau_2} \gamma_{2,1} \left(\frac{\gamma_{1,0}}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{m_1 \sqrt{p \tau_1}} \right) \text{Tanh}[\sqrt{p \tau_2}]}{1 + \frac{m_1 \sqrt{p \tau_1} \gamma_{1,0} \text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{\sqrt{p D_s}}}} + \frac{\text{Tanh}[\sqrt{p \tau_3}]}{m_3 \sqrt{p \tau_3}}}{1 + \frac{m_3 \sqrt{p \tau_3} \gamma_{3,2} \left(\frac{\gamma_{2,1} \left(\frac{\gamma_{1,0}}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{m_1 \sqrt{p \tau_1}} \right)}{1 + \frac{m_1 \sqrt{p \tau_1} \gamma_{1,0} \text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{\sqrt{p D_s}}} + \frac{\text{Tanh}[\sqrt{p \tau_2}]}{m_2 \sqrt{p \tau_2}} \right) \text{Tanh}[\sqrt{p \tau_3}]}{1 + \frac{m_2 \sqrt{p \tau_2} \gamma_{2,1} \left(\frac{\gamma_{1,0}}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{m_1 \sqrt{p \tau_1}} \right) \text{Tanh}[\sqrt{p \tau_2}]}{1 + \frac{m_1 \sqrt{p \tau_1} \gamma_{1,0} \text{Tanh}[\sqrt{p \tau_1}]}{\sqrt{p D_s}}}}}}$$

etc.

4 Calcul des impédances

4.1 Électrodes monocouches

Soit $Z_{\text{tm},1|s}$ l'impédance de transport de matière pour le système Pt | 1 | s. $Z_{\text{tm},1|s}$ est la somme des impédances de concentration des espèces O et R, et son expression s'écrit pour les conditions choisies et décrites dans le paragraphe 2 :

$$Z_{\text{tm},1|s}(p) = Z_{\text{O},1|s}(p) + Z_{\text{R},1|s}(p) = 2 k_1^{\circ} R_{\text{tc},1|s} M_{1|s} \quad (9)$$

où $R_{\text{tc},1|s}$ est la résistance de transfert de charge à l'interface Pt|1 et s'exprime à la tension d'équilibre de l'électrode selon [5] :

$$R_{\text{tc},1|s} = \frac{1}{n^2 f F \gamma_{1|s} k_1^{\circ} C^*} \quad (10)$$

La combinaison des Éqs. (3), (9) et (10) mène à :

$$Z_{\text{tm},1|s}(p) = \frac{2}{n^2 f F C^*} \frac{\frac{1}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_1 p}}{\gamma_{1|s} m_1 \sqrt{\tau_1 p}}}{1 + \frac{1}{\sqrt{p D_s}} \gamma_{1|s} m_1 \sqrt{\tau_1 p} \tanh \sqrt{\tau_1 p}} \quad (11)$$

Avec la même démarche, en remplaçant l'indice 1 par 2, on arrive à l'expression suivante de l'impédance de transport de matière pour le système Pt|2|s :

$$Z_{\text{tm},2|s}(p) = \frac{2}{n^2 f F C^*} \frac{\frac{1}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_2 p}}{\gamma_{2|s} m_2 \sqrt{\tau_2 p}}}{1 + \frac{1}{\sqrt{p D_s}} \gamma_{2|s} m_2 \sqrt{\tau_2 p} \tanh \sqrt{\tau_2 p}} \quad (12)$$

Ces deux dernières équations montrent que, pour chacune d'entre elles, seuls deux paramètres peuvent être déterminés par SIE ($\gamma_{1|s} m_1$ et τ_1 pour l'Éq. (11), $\gamma_{2|s} m_2$ et τ_2 pour l'Éq. (12)) alors que trois paramètres sont présents. La mesure de ces impédances ne suffit donc pas à déterminer les épaisseurs des couches et les coefficients de diffusion des espèces redox dans ces couches [5].

4.2 Électrodes bicouches

Pour le système bicouche Pt|1|2|s, on peut écrire :

$$Z_{\text{tm},1|2|s}(p) = Z_{\text{O},1|2|s}(p) + Z_{\text{R},1|2|s}(p) = 2 k_1^{\circ} R_{\text{tc},1|2|s} M_{1|2|s}(p) \quad (13)$$

avec cette fois-ci :

$$R_{\text{tc},1|2|s} = \frac{1}{n^2 f F \gamma_{1|2} \gamma_{2|s} k_1^{\circ} C^*} \quad (14)$$

Les Éqs. (6), (13) et (14) mènent alors à :

$$Z_{\text{mt},1|2|s}(p) = \frac{2}{n^2 f F C^*} \frac{\frac{1}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_2 p}}{\gamma_{2|s} m_2 \sqrt{\tau_2 p}}}{1 + \frac{1}{\sqrt{p D_s}} \gamma_{2|s} m_2 \sqrt{\tau_2 p} \tanh \sqrt{\tau_2 p}} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_1 p}}{\gamma_{1|2} \gamma_{2|s} m_1 \sqrt{\tau_1 p}}}{1 + \frac{1}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_2 p}}{m_2 \sqrt{\tau_2 p}}} \gamma_{1|2} \gamma_{2|s} m_1 \sqrt{\tau_1 p} \tanh \sqrt{\tau_1 p} \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{p D_s}} \gamma_{2|s} m_2 \sqrt{\tau_2 p} \tanh \sqrt{\tau_2 p}} \quad (15)$$

Pour l'autre système bicouche Pt | 2 | 1 | s, la démarche est la même. Il suffit de remplacer l'indice 1 par 2 et de tenir compte de $\gamma_{2|1} = \gamma_{1|2}^{-1}$ pour obtenir l'expression de $Z_{\text{tm},2|1|s}$:

$$Z_{\text{tm},2|1|s}(p) = \frac{2}{n^2 f F C^*} \frac{\frac{1}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_1 p}}{\gamma_{1|s} m_1 \sqrt{\tau_1 p}}}{1 + \frac{1}{\sqrt{p D_s}} \gamma_{1|s} m_1 \sqrt{\tau_1 p} \tanh \sqrt{\tau_1 p}} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_2 p}}{\gamma_{1|2}^{-1} \gamma_{1|s} m_2 \sqrt{\tau_2 p}}}{1 + \frac{1}{\sqrt{p D_s}} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_1 p}}{m_1 \sqrt{\tau_1 p}} \gamma_{1|2}^{-1} \gamma_{1|s} m_2 \sqrt{\tau_2 p} \tanh \sqrt{\tau_2 p}} \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{p D_s}} \gamma_{1|s} m_1 \sqrt{\tau_1 p} \tanh \sqrt{\tau_1 p}} \quad (16)$$

Outre les paramètres τ_1 , τ_2 , $\gamma_{1|s} m_1$ et $\gamma_{2|s} m_2$ pouvant déjà être déterminés lors de l'étude des deux systèmes monocouches Pt | 1 | s et Pt | 2 | s (cf. paragraphe 4.1), les Éqs. (15) et (16) font apparaître deux nouveaux paramètres : $\gamma_{1|2} \gamma_{2|s} m_1$ et $\gamma_{1|2}^{-1} \gamma_{1|s} m_2$. De plus, le rapport de $R_{\text{tc},1|s}$ (Éq. (10)) sur $R_{\text{tc},1|2|s}$ (Éq. (14)) fait apparaître une nouvelle combinaison des trois coefficients de partage des espèces redox :

$$\frac{R_{\text{tc},1|s}}{R_{\text{tc},1|2|s}} = \frac{\gamma_{1|2} \gamma_{2|s}}{\gamma_{1|s}} \quad (17)$$

On peut donc, en principe, grâce à l'étude par SIE des deux électrodes bicouches Pt | 1 | 2 | s et Pt | 2 | 1 | s, déterminer tous les paramètres clés du système (les deux épaisseurs L_1 et L_2 , les deux coefficients de diffusion D_1 et D_2 , et les trois coefficients de partage $\gamma_{1|2}$, $\gamma_{1|s}$ et $\gamma_{2|s}$) puisque sept combinaisons indépendantes entre elles de ces sept paramètres sont déterminables : $\tau_1 = L_1^2/D_1$, $\tau_2 = L_2^2/D_2$, $\gamma_{1|s} m_1 = \gamma_{1|s} D_1/L_1$, $\gamma_{2|s} m_2 = \gamma_{2|s} D_2/L_2$, $\gamma_{1|2} \gamma_{2|s} m_1 = \gamma_{1|2} \gamma_{2|s} D_1/L_1$, $\gamma_{1|2}^{-1} \gamma_{1|s} m_2 = \gamma_{1|2}^{-1} \gamma_{1|s} D_2/L_2$ et $\gamma_{1|2} \gamma_{2|s} / \gamma_{1|s}$.

5 Résultats expérimentaux

Les conditions expérimentales ont été décrites précédemment [9]. Un des films polymères est constitué de Nafion. Il est déposé par *spin-coating* (à 250 tr min⁻¹) à partir d'une solution commerciale à 5 % en Nafion. L'autre film est un mélange de polysulphone sulphonée et de Nafion (PSS + Nafion). Il est déposé lui aussi par *spin-coating* (à 1000 tr min⁻¹) à partir d'une solution maison à 2 % en PSS et à 1.25 % en Nafion.

On peut voir sur la Fig. 2 A les deux diagrammes d'impédance de transport de matière tracés dans le plan de Nyquist pour les deux électrodes Pt | (PSS + Nafion) | Nafion (a) et Pt | Nafion | (PSS + Nafion) (b) plongeant dans une solution aqueuse non agitée contenant le couple redox Fe^{III}/Fe^{II}. Ce résultat expérimental préliminaire confirme le résultat des simulations de la Fig. 2 B, c'est-à-dire que l'ordre des couches joue un rôle important, puisque les impédances des deux électrodes bicouches sont différentes.

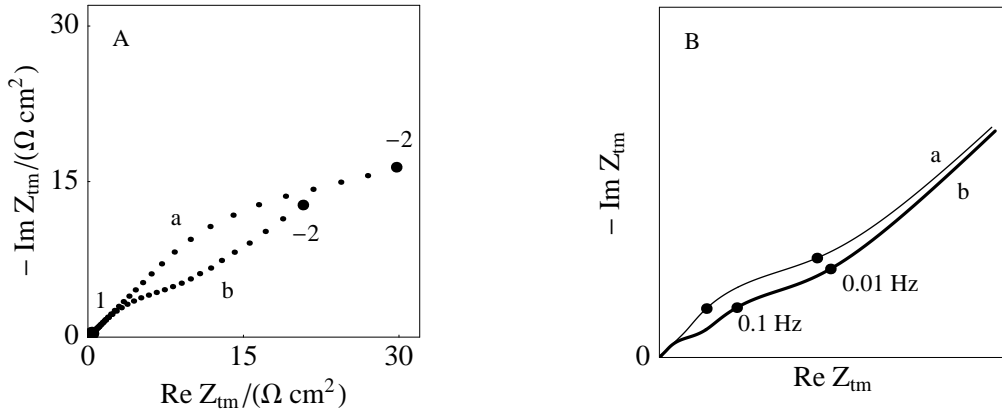


Fig. 2 – A : Graphes expérimentaux (représentation de Nyquist) de l’impédance de transport de matière pour la réaction redox $\text{Fe}^{\text{III}} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ tracés à la tension d’équilibre sur les deux électrodes bicouches Pt | (PSS + Nafion) | Nafion (a) et Pt | Nafion | (PSS + Nafion) (b) [9]. B : Graphes simulés de l’impédance de transport de matière pour la réaction redox $\text{O} + e \leftrightarrow \text{R}$ pour les deux électrodes bicouches Pt | 1 | 2 (a) et Pt | 2 | 1 (b).

La Fig. 3 montre la partie “hautes fréquences” des diagrammes d’impédance expérimentaux pour l’électrode monocouche Pt | Nafion (a) et pour l’électrode bicouche Pt | Nafion | (PSS + Nafion) (b). On sait, d’après l’Éq. (17), que le rapport des résistances de transfert de charge $R_{\text{tc},1|s}/R_{\text{tc},1|2|s}$ permet de faire apparaître le rapport $\gamma_{1|2} \gamma_{2|s}/\gamma_{1|s}$. Ici, ce rapport vaut 0.95, les valeurs de $R_{\text{tc},1|s}$ et $R_{\text{tc},1|2|s}$ ayant été déterminées par identification paramétrique.

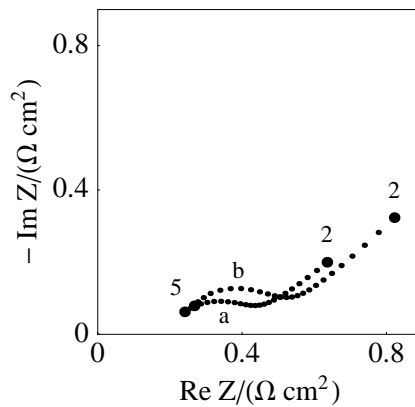


Fig. 3 – Graphes expérimentaux aux hautes fréquences de l’impédance de transport de matière pour la réaction redox $\text{Fe}^{\text{III}} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ à la tension d’équilibre de l’électrode monocouche Pt | Nafion (a) et de l’électrode bicouche Pt | Nafion | (PSS + Nafion) (b).

Cependant, il faut noter que l’identification paramétrique (non montrée ici) faite sur les résultats expérimentaux de la Fig. 2 A conduit à des valeurs de τ_1 et τ_2 différentes pour les deux électrodes bicouches étudiées. En toute rigueur, la constante de temps de transport de matière pour chaque couche est la même quelque soit l’ordre des couches, pourvu que

l'épaisseur de chaque couche et le coefficient de diffusion des espèces dans la couche ne changent pas. Il est donc possible d'envisager des problèmes lors de la fabrication de nos systèmes qui empêcheraient de maîtriser l'épaisseur des couches. Citons, par exemple, le problème de la miscibilité des deux polymères, ou à l'inverse celui d'une mauvaise adhésion entre les polymères, les mesures d'impédance électrochimique se révélant être adaptées à la mise en évidence et l'étude de tels phénomènes.

6 Conclusion

On a montré récemment [5] que l'étude par SIE d'une électrode métallique recouverte d'un film de polymère conducteur ionique et plongée dans une solution aqueuse contenant un couple redox O/R ne permettait pas la détermination de l'épaisseur du film, du coefficient de diffusion des espèces redox dans le film et du coefficient de partage de ces espèces à l'interface film | solution. En complexifiant le système, c'est-à-dire en passant à l'étude d'électrodes bicouches, on a montré qu'il était possible de déterminer tous ces paramètres séparément. Cette étude introductive aux électrodes multicouches montre de plus l'importance de l'ordre des couches. L'approche naïve consistant à traiter les électrodes multicouches comme des électrodes monocouches doit donc être rejetée. Pour conclure, la mise en œuvre de la méthode décrite dans cette communication pourra servir dans le futur à l'étude simple et rapide des polymères conducteurs ioniques pour piles à combustibles.

Références

- [1] Lire par exemple G. Decher, *Science* 277 (1997) 1232.
- [2] J. J. Harris, P. M. DeRose, M. L. Bruening, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1978.
- [3] T. R. Farhat, J. B. Schenloff, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4627.
- [4] N. Ferreyra, L. Coche-Guérente, J. Fatisson, M. Lopez Teijeiro, P. Labbé, *Chem. Comm.* (2003) 2056.
- [5] J.-P. Diard, N. Glandut, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.*, sous presse.
- [6] J. S. Chen, R. Durand, C. Montella, *J. Chim. Phys.* 91 (1994) 383.
- [7] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 126.
- [8] S. Wolfram, *The Mathematica Book*, 4th ed., Wolfram Media/Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [9] J.-P. Diard, N. Glandut, C. Montella, J.-Y. Sanchez, 203rd Electrochem. Soc. Spring Meet., Paris, April 27–May 2, 2003.