

Projet de thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS

(arrêté du 30 mars 1992)

Discipline : Electrochimie

Présentée par

Leila RABAH

Sujet

Convection par gradient de susceptibilité magnétique.

Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer.

Soutenue le 11 Octobre 2007 devant la commission d'Examen

S. Martemianov, Professeur, ESIP Université de Poitiers

Rapporteur

J. Douglade Professeur, Faculté des Sciences Reims

Examineur

A. Alemany, Directeur de Recherche CNRS, INP Grenoble

Rapporteur

JP. Chopart, Professeur, Faculté des Sciences Reims

Directeur de thèse

R. Ballou Directeur de Recherche CNRS,

Examineur

INTRODUCTION GENERALE

Le nombre de travaux sur l'électrochimie sous champ magnétique ne cesse d'augmenter car le champ magnétique est devenu un paramètre intéressant pour l'étude des processus électrochimiques. Il peut être utilisé pendant l'électrodéposition pour accroître la vitesse de déposition ou pour modifier les propriétés physiques des dépôts. Ces effets sont attribués à la convection induite par le champ magnétique au voisinage de l'électrode.

La plus grande part de ces travaux se sont intéressés à l'action d'un champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode de travail. Dans ce cas de géométrie, la force de Lorentz est montrée comme responsable de la convection magnétique induite. Même lorsque le courant électrique et le champ magnétique ne sont pas perpendiculaires entre eux, c'est très souvent la composante parallèle à la surface de l'électrode de la force de Lorentz qui est prise en compte.

En fait, dans une disposition géométrique où le champ magnétique est perpendiculaire à l'électrode de travail, on peut poser l'hypothèse que les effets du champ magnétique qui ont été mis en évidence peuvent provenir d'une autre force agissant sur les espèces électroactives présentes en solution électrolytique. Cette force appelée force paramagnétique (ou simplement magnétique en opposition avec la force magnétohydrodynamique (MHD) de Lorentz) provient de l'interaction du champ magnétique avec le gradient de susceptibilité magnétique qui coexiste avec les gradients de concentration au voisinage de l'électrode.

Cette approche du phénomène est mise en doute, voire niée par certains auteurs qui pensent que les effets mesurés proviennent toujours de forces de Lorentz sur une partie de l'électrode.

Ce travail constitue la somme des premiers résultats obtenus au laboratoire DTI sur les effets d'une induction magnétique perpendiculaire à une électrode de travail. Dans cette phase de découverte, nous nous sommes intéressés aux effets qui pouvaient être engendrés par un tel dispositif sur différents systèmes électrochimiques. Ainsi, nous avons étudié la nucléation du cuivre et avons regardé les modifications qui pouvaient intervenir sur la qualité de dépôts métalliques (aspects, textures...) en comparant les effets dans les deux cas de géométrie limites (champ parallèle et champ perpendiculaire à l'électrode de travail).

Sur le fond du problème et pour répondre à la question première de l'existence d'une force paramagnétique créée par le champ magnétique sur les gradients de susceptibilité magnétique, nous avons cherché à fournir des preuves indiscutables de cette force paramagnétique. C'est ce que nous présentons ici en justifiant que la force magnétique est bien la source des augmentations de courants observées et nous reportons nos études réalisées pour quantifier ces courants et trouver les relations qui les lient aux différents paramètres mis en jeu.

Ce travail est composé de quatre chapitres :

- Le premier, est une revue bibliographique des effets du champ magnétique sur les différents processus électrochimiques notamment sur le transport de matière.
- Le second porte sur la description des techniques d'études utilisées au cours de ce travail, en particulier pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts.
- Le troisième se propose dans une première partie d'étudier la nucléation et la croissance du cuivre sur un substrat n'induisant aucune épitaxie, le titane oxydé ainsi que l'effet du champ magnétique sur la morphologie des dépôts du cuivre. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des effets du champ magnétique sur les codépôts de fer cobalt. Nous comparerons les modifications engendrées par un champ parallèle ou perpendiculaire à l'électrode de travail.
- Le quatrième chapitre concerne la mise en évidence de la force paramagnétique ainsi qu'une première approche pour quantifier l'évolution des courants limites sur une électrode disque verticale soumise à un champ magnétique perpendiculaire horizontal.

CHAPITRE 1

Revue bibliographique

1.1. Introduction.

Le champ magnétique est une grandeur physique engendrée par le déplacement de charges électriques (courant électrique) ou la proximité d'un matériau ayant une perméabilité magnétique non nulle (un aimant). Le champ généré est capable d'exercer une force sur d'autres charges électriques en mouvement ou sur des matériaux ayant une susceptibilité magnétique non nulle.

Il affecte le déplacement des particules chargées en infléchissant leur trajectoire mais sans modifier l'intensité de leur vitesse. Il est ainsi utilisé pour courber leur trajectoire dans les accélérateurs de particules.

Egalement en électrochimie, l'utilisation du champ magnétique s'avère de plus en plus intéressante tant sur le transport de matière que sur les propriétés des différents dépôts métalliques ou non préparés par magnétoélectrolyse (électrolyse réalisée en présence d'un champ magnétique appliqué sur tout ou partie de la cellule d'électrolyse).

1. 2. Les phénomènes magnétiques dans la matière.

1. 2.1. La susceptibilité magnétique des matériaux.

Les substances magnétiques sont les milieux susceptibles de s'aimanter dans un champ magnétique, c'est-à-dire de créer un champ magnétique propre. D'après leurs propriétés magnétiques, ces composés se divisent en trois groupes principaux : diamagnétiques, paramagnétiques et ferromagnétiques. L'aimantation M est le paramètre qui correspond à la réponse d'un matériau magnétique à un champ magnétique, elle est donnée par :

$$M = \chi_m H \quad (1.1)$$

H étant intensité du champ magnétique imposé.

La constante de proportionnalité χ_m est un nombre sans dimension appelé "*susceptibilité magnétique spécifique*" du matériau.

Les substances paramagnétiques acquièrent une faible aimantation dirigée dans le sens du champ H ($\chi_m > 0$). Les substances diamagnétiques acquièrent une très faible aimantation dirigée en sens inverse de H ($\chi_m < 0$).

Les matériaux ferromagnétiques sont des substances jouissant de propriétés magnétiques particulières.

On peut rapporter les susceptibilités magnétiques à l'unité de masse. Entre la susceptibilité massique χ_{ms} (susceptibilité spécifique par gramme) et la susceptibilité en volume χ_m on a la relation :

$$\chi_{ms} = \chi_m / \rho \quad (1.2)$$

Où ρ est la densité.

On définit également une susceptibilité molaire qui s'exprime en m^3/mol suivant la relation :

$$\chi_M = \chi_m M / \rho \quad (1.3)$$

où M est la masse molaire.

La susceptibilité paramagnétique est inversement proportionnelle à la température absolue. On appelle *constante de CURIE* la constante de proportionnalité C relative à une mole de matière :

$$\chi_p = C / T \quad (1.4)$$

Cette loi est suivie rigoureusement par l'oxygène gazeux, les sels minéraux en solution et certains solides. Ce sont des corps paramagnétiques parfaits. La constante de Curie [1] est définie dans la théorie de Langevin par :

$$C = \mu_m^2 N_v \mu_0 / 3k \quad (1.5)$$

N_v , le nombre de moments par unité de volume

μ_m , le moment magnétique,

k , constante de Boltzmann,

μ_0 , perméabilité du vide $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$

Cette théorie néglige complètement l'influence des moments magnétiques les uns sur les autres. Il faut rappeler que les susceptibilités des corps paramagnétiques et diamagnétiques étant toujours extrêmement faibles, leur polarisation magnétique l'est aussi et le champ démagnétisant y est par suite négligeable.

1.2.2. Les différents comportements magnétiques.

La matière est formée de noyaux et d'électrons. Ce sont les mouvements de ceux-ci qui sont à l'origine des propriétés magnétiques des corps [2].

A l'état libre, nous disons qu'un atome est magnétique s'il est porteur d'un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Toute substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques soit magnétiques. On différencie les principaux types de comportements magnétiques :

- Diamagnétisme :

Il caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques ; leur aimantation, induite par champ, est très faible et opposée à ce dernier.

La susceptibilité magnétique, pratiquement indépendante du champ et de la température, est négative et habituellement de l'ordre de 10^{-5} . Ce magnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué. Exemple : l'eau, le chlorure de sodium, le quartz, la majorité des composés minéraux et pratiquement tous les composés organiques.

- Paramagnétisme :

Il provient des moments magnétiques permanents portés par tout ou partie des atomes. En absence de champ magnétique, ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction.

Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît. Notons que l'aimantation d'une masse donnée de substance paramagnétique à une température donnée est proportionnelle au champ, et le coefficient d'aimantation est inversement proportionnel à la température absolue.

A la température ambiante, la susceptibilité est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} . Exemple : Al, Na, NiSO₄, CuCl₂...

- Ferromagnétisme :

Les substances ferromagnétiques sont caractérisées par les valeurs considérables que peut prendre leur polarisation magnétique, qui en outre, ne varie pas proportionnellement au champ et persiste plus ou moins après la suppression de celui-ci. Il en résulte que les phénomènes d'aimantation induite se présentent dans les corps d'une façon plus complexe que ceux qui sont diamagnétiques ou paramagnétiques et que l'on peut obtenir, à l'aide des espèces ferromagnétiques, de fortes inductions et de fortes aimantations permanentes, ayant d'importantes applications.

Sont ferromagnétiques : Certains métaux : le fer, le nickel, le cobalt, le gadolinium, le dysprosium, un grand nombre de leurs alliages, notamment les aciers et certains de leurs composés comme la magnétite Fe₃O₄. Mais il existe aussi des combinaisons ferromagnétiques d'éléments non ferromagnétiques, telles que certains composés du manganèse et du chrome (contenant par exemple, 75% de Cu, 14% de Mn, 10% de Al). on peut remarquer qu'inversement, certains composés d'éléments ferromagnétiques, par exemple l'alliage (Fe_{0,68}Ni_{0,32}), sont eux paramagnétiques.

Le ferromagnétisme n'existe que dans les corps à l'état condensé ; il n'est donc pas une propriété atomique ou moléculaire, comme le diamagnétisme ou le paramagnétisme, mais résulte d'une interaction entre les atomes d'une même structure cristalline.

Par suite de cette interaction c'est l'état ordonné avec une orientation parallèle (ferromagnétisme) ou antiparallèle (antiferromagnétisme) des moments magnétiques de spin des atomes voisins dans le réseau qui représente un état stable et énergétiquement avantageux du système d'électrons dans le cristal. Pour ce qui concerne les ferrimagnétiques, se sont des substances de propriétés semblables à celles des corps ferromagnétiques ; leur aimantation est spontanée et elles présentent de l'hystérésis. A l'état ordonné, ces matériaux sont constitués de deux types de dipôles (de moments magnétiques différents) disposés de façon antiparallèle. Il en résulte une aimantation intermédiaire entre les corps ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

1.2.3. Forces agissant sur un corps aimantable placé dans un champ magnétique.

On peut calculer dans chaque cas les forces et les couples sur une substance en prenant en considération le type de la substance et l'uniformité du champ magnétique appliqué.

- Pour les corps diamagnétiques ou paramagnétiques :

Un champ magnétique uniforme n'exerce ni force ni couple sur un corps diamagnétique ou paramagnétique puisque le moment magnétique est constamment parallèle au champ magnétique.

Dans un champ magnétique non uniforme, un échantillon sphérique de substance isotrope est soumis à une force [3].

Si le corps n'a pas une forme voisine de la sphère, il peut être soumis à un couple dans un champ magnétique non uniforme.

Enfin, si la substance, bien que de forme régulière, est anisotrope, la susceptibilité χ_m peut n'avoir pas la même valeur dans toutes les directions. Si l'échantillon est libre de s'orienter, il le fait même dans un champ uniforme, de façon que la direction de susceptibilité maximale (en valeur absolue) coïncide avec les lignes du champ pour un corps paramagnétique et leur soit perpendiculaire pour un corps diamagnétique.

- Pour les corps ferromagnétiques :

Que le champ magnétique appliqué soit uniforme ou non, les propriétés ferromagnétiques font que la substance est soumise à une force dépendant du gradient du champ nécessairement existant par la création d'un champ magnétique induit non uniforme.

1.3. L'effet du champ magnétique en électrochimie.

Si l'effet du champ magnétique sur un corps solide ou gazeux a connu des progrès considérables depuis très longtemps, l'étude de ses effets en électrochimie, bien que certains aient été connus depuis longtemps est un phénomène relativement nouveau.

De nombreux chercheurs [4-8] ont contribué ces dernières années, à élucider certains de ces effets du champ magnétique au sein de la solution, à l'interface électrode-solution ainsi que les modifications morphologiques engendrées sur les dépôts électrolytiques.

On peut citer, deux revues [9,10] qui proposent des synthèses de différents travaux et des explications aux phénomènes relevant de la magnéto-électrochimie (notée par la suite MEC). Avant d'aborder ceci, nous commencerons par des rappels en électrochimie.

1.3.1. Electrochimie : rappels préliminaires.

« L'électrochimie est l'étude des structures des milieux contenant des espèces conductrices en solution (électrolytes) et des phénomènes ayant lieu aux interfaces entre ces électrolytes ou entre un milieu conducteur électronique et un électrolyte. »

1.3.1.1. L'interface électrochimique métal/solution.

1.3.1.1.1. La double couche électrochimique.

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution, notée « double couche électrique », possédant des propriétés différentes de celles de la solution. Dû à la différence de potentiel entre la surface chargée (électrode dans le cas d'une cellule électrochimique) et le sein de la solution, un transport de charge a lieu au cours d'un phénomène transitoire qui provoque un excès de charge en surface de l'électrode et à son voisinage dans la solution.

La charge existant dans le conducteur métallique est due à un excès ou un déficit d'électrons, dans une zone d'épaisseur très faible (< 0.01 nm) localisée à la surface du métal.

Du côté de la solution, la couche compacte (dite couche de Helmholtz ou couche de Stern) de quelques dixièmes de nanomètres d'épaisseur, contient des molécules de solvant orientées au contact du métal et parfois certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont « spécifiquement » adsorbées sur l'interface. Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé plan interne de Helmholtz (PIH) (figure 1.1).

Les ions non spécifiquement adsorbés sont solvatés et ne peuvent s'approcher de la surface à une distance inférieure au rayon de leur sphère de solvation. Le plan passant par le

centre de ces ions non spécifiquement adsorbés les plus proches de la surface est appelé plan externe de Helmholtz (PEH). Du fait de leur mouvement brownien, les ions non spécifiquement adsorbés ne sont pas fixes dans le plan de Helmholtz, et leur distribution près de l'électrode résulte de la compétition entre les interactions électrostatiques qui les attirent vers l'interface et l'agitation thermique qui tend à les disperser en solution. Ces interactions font que les concentrations en ions près de l'interface diffèrent de leurs valeurs loin de l'électrode (sein de la solution). Cet excès d'ions est localisé dans une couche stationnaire près de l'électrode, appelée couche diffuse dont l'épaisseur est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

Dans le cas le plus simple d'une solution aqueuse ne contenant qu'un électrolyte symétrique (anions et cations de même charge), l'épaisseur de la couche diffuse est égale à la longueur de Debye λ_D :

$$\lambda_D = [\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot RT / 2zF^2C_z]^{1/2} \quad (1.6)$$

Avec R , la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T , la température (Kelvin),

ϵ_r , la permittivité relative de la solution,

ϵ_0 , la constante diélectrique du vide ($8,854187 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)

z , le nombre de charge de l'anion et du cation,

F , la constante de Faraday ($96484,5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

C_s , la concentration équivalente en électrolyte au sein de la solution.

L'ensemble couche de Helmholtz (couche compacte) + couche de Gouy-Chapman (couche diffuse) constitue la double couche électrochimique (selon le modèle théorique de Stern)[11].

La charge de cette interface est donc tout à fait semblable à celle d'un condensateur plan. Les capacités de tels systèmes (électrodes de quelques cm^2 de surfaces) sont de l'ordre du nano ou picofarad et les différences de potentiels de quelques volts au plus de sorte que le transfert effectif de charge, nécessaire pour créer la différence de potentiel, est extrêmement faible de l'ordre du nano ou pico coulomb.

On voit donc que le transport de charges n'implique qu'un transfert de matière infime (1 Coulomb représente environ 10^{-5} mole de charge élémentaire). Ce transfert est donc parfaitement négligeable dans les bilans d'électroneutralité des deux phases.

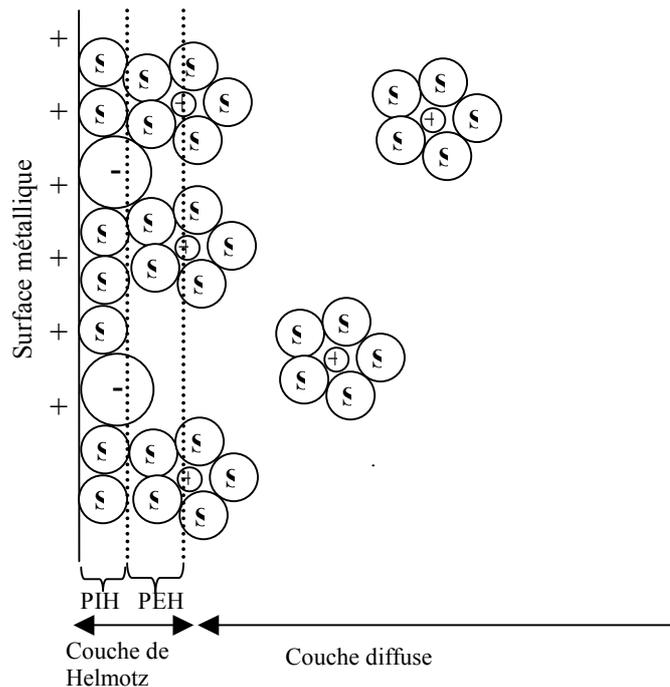
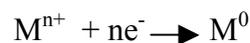


Figure 1.1. Structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution. Les molécules de solvant sont marquées d'un « S », les anions « - » et les cations « + »

1.3.1.1. 2. Le transfert de charge.

Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, le métal se dépose sur la cathode selon la réaction d'équation simplifiée :



M^{n+} , l'ion métallique,
 n , la charge de l'ion métallique,
 e^{-} , l'électron.

Le transfert de charge au cours de l'électrocristallisation correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface (dans le plan de Helmholtz). Cette réaction électrochimique est caractérisée par une résistance de transfert de charge, R_{tc} (la valeur de R_{tc} indique la facilité avec laquelle se produit le transfert électronique de M^{n+} vers l'électrode : plus le transfert est aisé plus R_{tc} est faible et donc plus la réaction électrochimique est rapide). A ce phénomène de transfert de charge sera toujours associée la capacité de double couche, C_{dc} .

Comme les n électrons ne sont pas transférés en une seule étape, cette équation ne décrit naturellement pas le mécanisme microscopique du transfert de charge entre le métal et les espèces adsorbées [12].

Les réactions électrochimiques aux interfaces sont généralement complexes et font intervenir plusieurs étapes successives. Le schéma de la figure (1.2) donne un exemple de quelques processus réactionnels intermédiaires intervenant dans une réaction électrochimique où les deux espèces, réactif et produit, sont solubles.

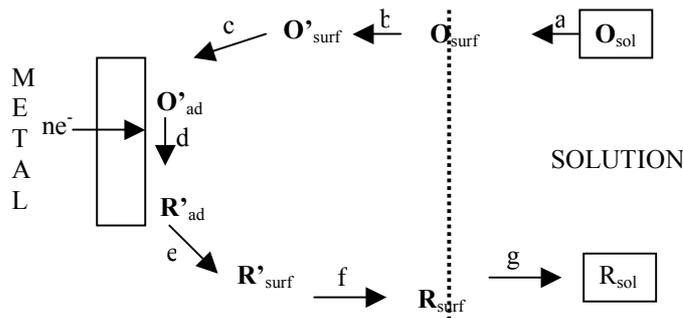


Figure 1.2. Exemple de quelques processus réactionnels intermédiaires dans une réaction électrochimique

1.3.1.2. Le transport de matière.

Outre la réaction électrochimique de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion (figure 1.3). Le plus souvent, l'un des trois modes l'emporte sur l'autre, ce qui permet de simplifier son étude.

La migration

On appelle migration le déplacement des espèces sous l'effet du champ électrique. Au sein de la solution électrolytique la migration assure le passage du courant électrique pendant l'électrolyse c'est pour cela qu'il est important d'avoir en solution des espèces de grande conductibilité électrique si on veut augmenter ce courant.

Lorsque la solution électrolytique est faiblement concentrée en espèces électroactives, l'électrolyte support assure le transport des espèces vers le voisinage des électrodes ; c'est très souvent le cas pour des études fondamentales.

La diffusion

La diffusion apparaît comme le résultat du manque d'homogénéité de la composition d'un système, c'est-à-dire dans le cas où différentes portions de ce système contiennent soit des corps différents, soit les mêmes corps mais en proportions différentes.

Lorsqu'une réaction se déroule à l'interface d'une électrode, la transformation des réactifs et l'apparition simultanée de produits à la surface de l'électrode créent naturellement des différences de concentrations dans une zone proche de la surface de l'électrode : la concentration d'une espèce électroactive varie avec sa distance à l'électrode. Le gradient de concentration qui en résulte rend prépondérant le transport de matière par diffusion dans la région proche de l'électrode appelée couche limite de diffusion d'épaisseur δ .

Les autres espèces présentes en solution qui ne réagissent pas, subissent également une variation relative beaucoup plus faible afin d'assurer la neutralité de la solution dans la couche de diffusion.

La convection

La convection d'un fluide correspond au mouvement pris par ce fluide sous l'influence de variations de certains facteurs :

- La convection est dite libre ou naturelle lorsque le mouvement en question n'est pas provoqué par une dépense d'énergie mécanique (agitation, pompage....) mais par des variations locales de masse volumique, qui elles-mêmes peuvent résulter de variations locales de température, et surtout des différences de concentration provenant des réactions comme nous l'avons vu précédemment.
- La convection est dite forcée lorsque le fluide est mis en mouvement par un mécanisme contrôlé par l'extérieur (électrode tournante, champ magnétique...)

La convection par le mouvement qu'elle crée dans la solution, augmente le déplacement des espèces électroactives vers l'électrode ce qui a pour effet de confiner le gradient de concentration près de l'électrode (figure 1.3). Par voie de conséquence le courant diffusionnel augmente.

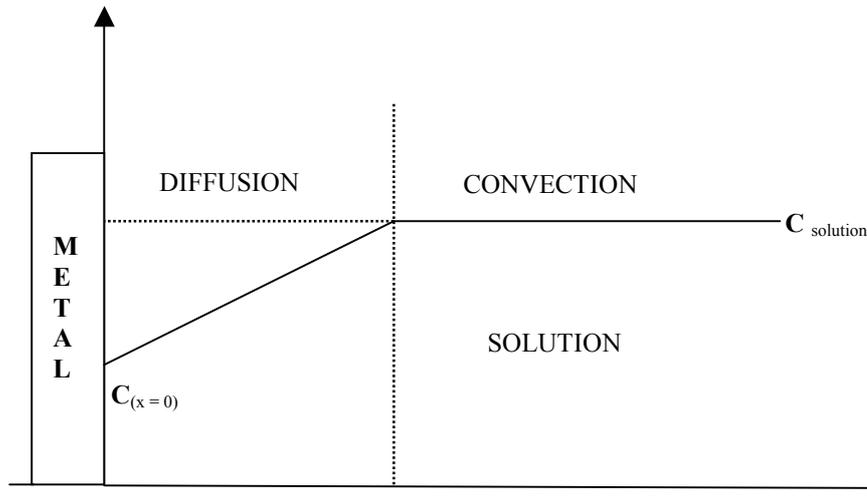


Figure 1.3. Profil de concentration stationnaire dans le modèle de la couche de Nernst

Pour établir les équations du mouvement d'un fluide il faut déterminer les relations entre les différentes forces agissant sur un volume quelconque du fluide en appliquant les principes généraux de la mécanique et de la thermodynamique à un volume du fluide, on obtient les trois lois de conservation pour décrire les mouvements d'un fluide [13,14]:

- 1- conservation de la quantité de mouvement
- 2- conservation de l'énergie
- 3- conservation de la masse (principe de continuité)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\vec{P}}{dt} = \sum \vec{F} = \vec{F}_g + \vec{F}_f + \vec{F}_p + \vec{F}_m \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}\vec{N}_i \\ \text{div}\vec{v} = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (1.7) \\ (1.8) \\ (1.9) \end{array}$$

Avec \vec{P} quantité de mouvement

\vec{F}_g force de gravitation,

\vec{F}_f force de frottement

\vec{F}_p force de pression

\vec{F}_m force magnétique

\vec{N}_i densité du flux de la matière

\vec{v} vitesse du fluide

C_i Concentration de l'espèce i.

En faisant quelques simplifications le système d'équations cité plus haut devient :

$$\rho \frac{dv}{dt} = \rho g + f_m - \text{grad}P + \mu \Delta v \quad (1.10)$$

Avec ρ la masse volumique et μ la viscosité dynamique. Sachant que :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad} \vec{v} \quad (1.11)$$

L'équation (1.9) devient :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad} \vec{v} \right) = g + f_m / \rho + \gamma \Delta v - 1 / \rho \text{grad}P \quad (1.12)$$

Où γ est la viscosité cinématique

Pour un milieu incompressible, en absence de réaction chimique dans la couche de diffusion, la conservation de la matière de l'espèce (i) s'exprime par la relation (1.13) où le flux de matière est donné par :

$$\vec{N}_i = \vec{N}_{idiff} + \vec{N}_{iconv} + \vec{N}_{imig} \quad (1.13)$$

Pour une solution diluée en espèces électroactives en présence d'un excès d'électrolyte indifférent, \vec{N}_{imig} peut être négligé :

$$\vec{N}_i = -D_i \text{grad} \vec{C}_i + C_i \vec{v} \quad (1.14)$$

D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce (i). La relation (1.8) devient alors :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \text{div}(D_i \text{grad} \vec{C}_i) - \text{div}(C_i \vec{v}) \quad (1.15)$$

L'ensemble des équations (1.6), (1.7) et (1.8) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial v}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad} \vec{v} \right) = g + f_m / \rho + \gamma \Delta v - 1 / \rho \text{grad}P \quad (1.16) \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} = \text{div}(D_i \text{grad} \vec{C}_i) - \vec{v} \cdot \text{grad} \vec{C}_i \quad (1.17) \\ \text{div} \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (1.18) \end{array} \right.$$

Une solution analytique à ce système d'équations n'existe pas étant donné que ces équations différentielles ne sont pas linéaires. Il est donc nécessaire de chercher une solution par les méthodes numériques.

1.3.2. Effet du champ magnétique sur les processus interfaciaux.

L'étude de l'effet du champ magnétique sur la cinétique électrochimique de transfert de charge fournit en général des résultats contradictoires.

Pour Kelly [15], le champ magnétique influe sur la cinétique d'oxydation et de réduction d'espèces chimiques en induisant une différence de potentiel supplémentaire, ce qui conduit à une modification de l'équation de Butler-Volmer.

E.Tronel-Peyroz et A.Olivier [5,8] avaient lié cette d.d.p aux effets transverses qui apparaissent dans une cellule d'électrolyse en présence d'un champ magnétique. En effet, il y a création d'un gradient de concentration perpendiculaire au champ magnétique et à la direction du courant d'électrolyse ce qui mène à l'apparition d'une d.d.p en régime stationnaire.

Noninski [16], en se basant sur les effets transitoires observés sur les courbes densité de courant-surtension, en présence d'un champ magnétique, a avancé l'effet d'un champ magnétique sur le processus de transfert de charge. Ses résultats ont été critiqués par plusieurs chercheurs notamment sur la variation de la surface pendant le dépôt qui provoque par conséquent des artefacts.

De même, à partir de modifications observées sur les courbes intensité-potentiel, Chiba et al, [17,18] ont supposé un effet du champ magnétique sur les coefficients de transfert de charge en régimes anodique et cathodique pour le système Cu^{2+}/Cu .

En revanche, Chopart et al, à l'aide des mesures dynamiques et stationnaires, avaient montré l'invariance des courants d'échange et des coefficients de transfert de charge pour les deux systèmes Cu^{2+}/Cu [19] et Ni^{2+}/Ni [20].

Œuvrant dans le même sens Fricoteaux et al, [21] ont confirmé ces résultats à l'aide d'une méthode d'analyse utilisant des radiotraceurs qui montre que le champ magnétique n'influence pas le courant d'échange.

Enfin, O.Aaboubi [22] en utilisant une cellule non convective afin d'éliminer la convection magnétique et, par voie de conséquence, ne déceler que l'influence du champ magnétique sur le processus de transfert de charge interfacial a montré par mesures dynamiques sur le système ferricyanure – ferrocyanure que les réponses étaient identiques en présence ou en absence du champ magnétique.

Malgré les résultats convaincants avancés par notre laboratoire sur l'effet négatif d'un champ magnétique d'intensité modérée sur le transfert de charges, le problème reste sans

réponse finale du moment que les résultats ne concernent que quelques systèmes électrochimiques et quelques valeurs modérées de champ magnétique.

1.3.3. Effet du champ magnétique sur la qualité du dépôt.

Si certains travaux expérimentaux [23] n'avaient montré aucune modification notable sur l'orientation cristalline des dépôts, les résultats de Chiba et al, [18,24,25] ont mis en évidence une inhibition des dendrites pour les dépôts de zinc et d'étain.

Des résultats similaires ont été avancés par Mogi et al, [26,27], en utilisant des champs magnétiques intenses pour l'étude de la croissance dendritique des métaux et des polymères.

L'étude menée par P.Fricotaux [21] sur l'électrodéposition du cuivre n'a révélé aucune variation sensible de la texture des dépôts autre que celles résultant d'un phénomène de convection classique. De même O.Devos [28], par observation au microscope électronique à balayage des dépôts de Ni réalisés en solution de Watts pure ou en présence d'un inhibiteur organique, n'avait constaté qu'une modification de l'orientation cristalline due à l'augmentation par l'apport convectif MHD des espèces inhibitrices à l'électrode de travail. De même, il avait montré le changement de la forme des cratères de bulles d'hydrogène sur le dépôt de Ni, provoqué par l'écoulement. Ceci étant la preuve visuelle de la convection générée par le champ magnétique et des conséquences qu'elle entraîne.

Des modifications remarquables de la forme des cristallites et de la surface du dépôt ont été mises en évidence par Coey et al [29,30] sur des dépôts de cuivre en présence d'un champ magnétique parallèle ou perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail.

Faisant la synthèse de différents travaux, Fahidy [31] a montré les modifications engendrées par le champ magnétique sur trois types de matériaux (ferromagnétique, diamagnétique et paramagnétique).

A ces travaux sur la qualité du dépôt il faut ajouter ceux de Uhlmann et al, [32] qui montrent eux aussi des modifications morphologiques apportées par le champ magnétique sur les multicouches Co-Cu.

De récentes études faites par Msellak [33] sur l'effet du champ magnétique sur le mécanisme de la nucléation ont montré que le champ magnétique ne modifie pas la nucléation du cuivre sur un substrat tel que le carbone vitreux ou le titane. En l'occurrence, c'est la nucléation-croissance du cuivre sur TiO_2 qui est influencée par la convection induite par le champ magnétique. Parallèlement, l'observation microscopique a révélé une modification de

la forme et du nombre des cristallites ainsi qu'une hétérogénéité dans la répartition des cristallites lorsque l'électronucléation est réalisée sur la surface d'une électrode semi conductrice.

Il faut également citer d'autres travaux sur les alliages Ni-Fe [34,35] qui ont montré une influence notable du champ magnétique sur la morphologie et la composition chimique des dépôts.

Par ailleurs il y a eu beaucoup de travaux dont [36,37] qui ont porté sur les arborescences non magnétiques et magnétiques et sur les effets d'un champ magnétique pendant leur croissance. Molho et al. ont ainsi montré [38,39] que suivant que le champ magnétique était normal ou parallèle au plan de croissance, ainsi que suivant la nature magnétique ou non des matériaux, les arborescences prenaient des formes diversifiées et conduisaient à des propriétés magnétiques différentes.

1.3.4. Effet du champ magnétique sur le transport de matière.

Différents travaux expérimentaux ont montré l'action significative du champ magnétique sur le transport de matière et de nombreux résultats énoncés dans le paragraphe précédent trouvent leur raison dans cet effet convectif. Cette action conduit à l'accroissement des courants limites pour les systèmes régis par le transport de matière. Plusieurs travaux ont été faits tentant de chercher une loi d'évolution du courant limite en fonction des différents paramètres à savoir, l'intensité du champ magnétique B , la concentration de l'électrolyte, etc. En tenant compte des forces mises en jeu qui sont essentiellement liées à la géométrie de la cellule électrochimique et à la direction du champ magnétique deux cas de figure nous semblent essentiels à examiner de près quand le champ magnétique appliqué est uniforme :

- 1- les lignes du champ magnétique sont perpendiculaires aux lignes du courant électrique, c'est le cas où le champ magnétique est parallèle à une électrode de travail plane.
- 2- Les lignes du champ magnétique sont parallèles aux lignes du courant électrique et, dans ce cas, le champ magnétique est perpendiculaire à l'électrode de travail.

1.3.4.1. Le champ magnétique est parallèle à l'électrode de travail.

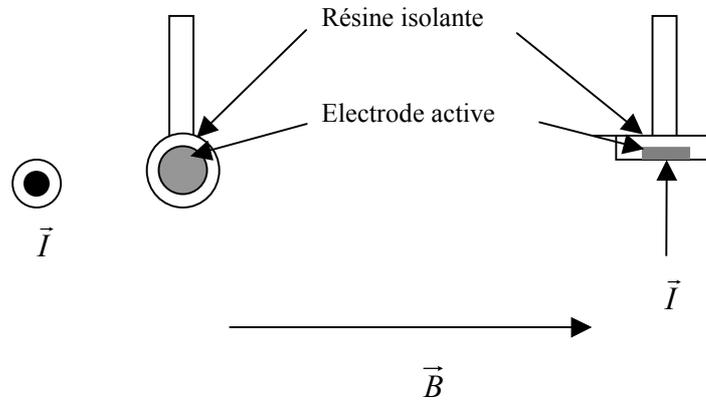


Figure 1.4. Exemples où le champ magnétique horizontal est parallèle à une électrode de travail verticale ou horizontale.

C'est une disposition géométrique où le champ magnétique est parallèle à l'électrode de travail (figure 1.4). Les courants étant perpendiculaires au voisinage de l'électrode de travail, il en résulte une force de Lorentz de sens donné par la règle de la main droite. Cette force est engendrée par le couplage du champ magnétique et du courant électrique tel que :

$$\vec{F}_L = \vec{J} \wedge \vec{B} \quad (1.19)$$

\vec{J} , densité de courant

\vec{B} , induction magnétique

\vec{F}_L , force de Laplace

Elle est aussi appelée force MHD, s'exerçant sur la zone où la densité de courant est maximale, c'est-à-dire au voisinage de l'électrode de travail, elle crée un flux convectif tangentiel à cette électrode provoquant ainsi une augmentation des courants limites de diffusion (figure 1.5).

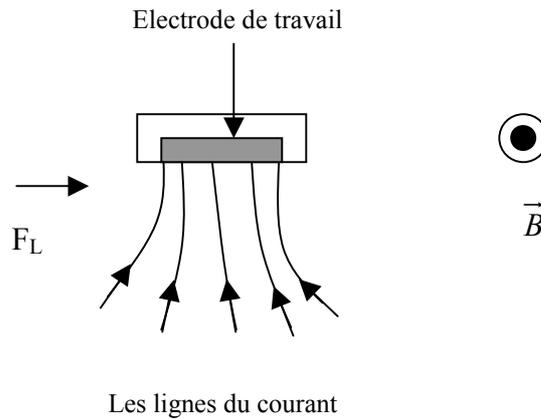


Figure 1.5. Représentation de la direction de la force de Lorentz F_L suivant celle de l'induction magnétique B .

Gak [7] avait mesuré la vitesse du fluide en utilisant des électrodes circulaires concentriques dans une solution de sulfate de cuivre. Il avait obtenu par intégration des équations convectives englobant la force de Lorentz, une vitesse de fluide théorique six fois plus grande que celle mesurée.

Avec une cellule immergée (figure 1.6) Aogaki et al, [6,40] ont constaté que le champ magnétique provoque un écoulement MHD du fluide dont ils déterminent la vitesse par analogie avec le cas de l'écoulement forcé. Ils ont quantifié les courants d'électrolyse suivant un modèle hydrodynamique basé sur la force de Lorentz utilisant l'équation de Navier-Stokes et l'équation de diffusion convective.

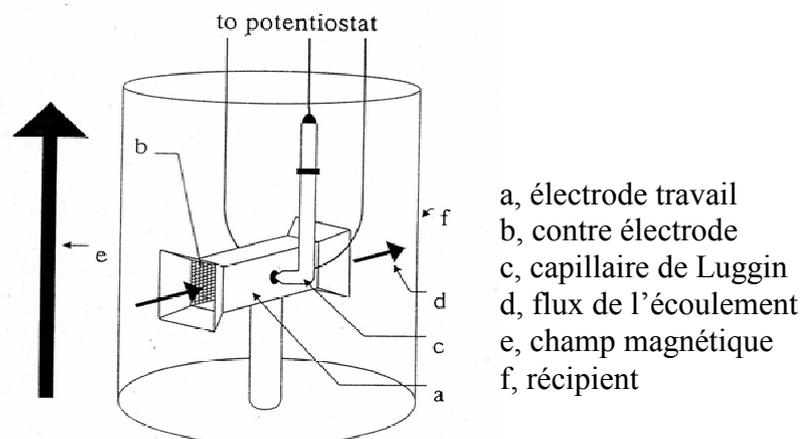


Figure 1.6. Schéma de la cellule utilisée par Aogaki et al [référence 40]

Ainsi un champ magnétique imposé sur une cellule à deux électrodes rectangulaires suffisamment éloignées engendre une convection dont le courant suit une relation de proportionnalité :

$$I \propto B^{1/3} C^{*4/3} \quad (1.20)$$

B est l'intensité de l'induction magnétique et C^* la concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution.

Quand la géométrie de la cellule est modifiée, de telle sorte que la distance séparant les deux électrodes devient très petite devant la longueur de la cellule, une nouvelle relation est déterminée entre le courant et l'induction magnétique de type :

$$I \propto B^{1/2} C^{*3/2} \quad (1.21)$$

Fahidy et al, [4,9,41,42] ont également montré l'augmentation des courants limites sous champ magnétique due à la force de Lorentz comme moteur unique de la convection magnétique sur des électrodes de géométries différentes et en évoquant une réduction de l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Ils ajoutaient que l'augmentation de la vitesse de transport de masse est liée à des phénomènes qui ont lieu dans le voisinage de l'électrode de travail et que le champ magnétique ne provoque aucune turbulence au sein de la solution. Leurs premiers travaux n'avaient pas permis d'établir une loi analytique générale.

Suivant cette idée, O. Aaboubi et al [22,43] avaient repris le modèle mathématique de Dumargue et al, [44] basé sur les équations de Navier-Stokes dans le cas d'un écoulement laminaire parallèle à une surface plane circulaire. Une corrélation entre les résultats expérimentaux stationnaires et dynamiques et l'approche théorique leur avait permis de trouver une solution approchée donnant l'expression du courant limite à une électrode plane circulaire de diamètre d :

$$I_{\text{lim}} = 0.678nFD^{2/3}\alpha^{1/3}d^{5/3} C^* \quad (1.22)$$

n, nombre d'électrons échangés

F, constante de Faraday

D, coefficient de diffusion de l'espèce électroactive,

d, diamètre de l'électrode circulaire

α étant le gradient de vitesse tangentielle à la surface de l'électrode et qui vaut kBC^* au courant limite avec k une constante de proportionnalité déterminée expérimentalement.

Ce travail a été prolongé par O.Devos et al, [28,45]. Sur trois systèmes électrochimiques (nernstien, quasi-réversible et irréversible). Leurs travaux ont montré qu'on obtenait les mêmes courants limites que le champ magnétique soit appliqué sur toute la cellule ou localisé au voisinage immédiat de l'électrode. Les résultats obtenus en régimes stationnaire et dynamique étaient en accord avec ceux de l'approche précédente.

Œuvrant dans le même sens afin de quantifier l'effet du champ magnétique, Alemany et al, [46,47] ont réalisé des simulations numériques en utilisant un modèle mathématique englobant la force de Lorentz. Travaillant sur des électrodes de différentes formes et tailles, ils ont calculé les distributions du courant, de vitesse et de concentration. Un bon accord est trouvé en confrontant leurs résultats numériques aux résultats expérimentaux de Aogaki [6,40].

Une explication des effets convectifs avait été tentée suivant une approche microscopique par Iwakura et al [48] qui considèrent une force de Lorentz de la forme ($q \vec{V} \wedge \vec{B}$) où q et \vec{V} sont la charge et la vitesse de la particule électroactive respectivement. Ils supposaient que l'effet microscopique sur la particule électroactive provoque un effet macroscopique sur l'ensemble de la solution.

Cette hypothèse a été critiquée par plusieurs chercheurs, entre autres, White et al [49] et Devos et al, [50] qui ont constaté également une augmentation du courant sous champ magnétique pour la réduction des espèces organiques neutres.

Une explication tout à fait différente a également été proposée par O'Brien et al, [51-53]. En utilisant des électrodes horizontales et parallèles, ils supposent que le mouvement convectif est généré par l'action du champ magnétique sur une solution de susceptibilité magnétique non homogène qui est due au gradient de concentration d'espèces paramagnétiques tel que Cu^{2+} présent dans les couches de diffusion anodique et cathodique. En ignorant la géométrie particulière utilisée par les auteurs, leur hypothèse ne peut pas expliquer la convection générée dans une solution à base d'espèces diamagnétiques telles que Ag^+ .

Dans une autre approche beaucoup plus récente expliquant l'augmentation des courants limites, J-P Chopart [54] a émis une hypothèse reposant sur un effet électrocinétique « Une induction magnétique crée un champ électrique transverse (E_x) parallèle à l'électrode de travail d'amplitude importante au voisinage de l'interface électrode-électrolyte. La présence simultanée de ce champ et de la charge d'espace dans la couche diffuse peut provoquer la mise en mouvement de la solution par effet électrocinétique. C'est ce phénomène physique qui est la cause des processus convectifs conduisant aux augmentations de courants pour les systèmes régis cinétiquement par le transport de masse ».

La force électrocinétique d'intensité F_x est définie comme étant tangentielle à la surface de l'électrode de travail. Elle est donnée sous la forme :

$$F_x = \rho(y) \cdot E_x \quad (1.23)$$

$\rho(y)$: densité de charge dans la couche diffuse.

E_x : champ électrique suivant l'axe x tel que :

$$E_x = \lambda \cdot E_y \cdot B \quad (1.24)$$

λ : grandeur caractéristique fonction de la composition électrolytique

E_y : champ électrique suivant y

Un dispositif EKHD (electrokinetic hydrodynamic) d'analyses des effets convectifs induits par le champ transverse (E_x) a été réalisé pour apporter un argument à cette hypothèse. Il s'agit dans ce cas d'appliquer un champ électrique transverse à la surface de l'électrode en absence de champ magnétique. Le résultat capital qui en découle, est que les effets convectifs générés par le système EKHD sont semblables à ceux obtenus par le système MHD.

De plus, en synthétisant les différents résultats il montre que dans le cas où le régime hydrodynamique est à la fois contrôlé par la convection magnétohydrodynamique et par la convection naturelle, le courant limite à une électrode horizontale peut être mis sous la forme :

$$I_{lim} = 0,678nFD^{2/3}C^*d^{5/3}\alpha^{1/3}\left(1+\frac{u}{B}\right) \quad (1.25)$$

Où u est une constante qui dépend des composantes de vitesse normale et tangentielle du fluide, les autres paramètres ayant la même signification que dans l'expression de Aaboubi et al. (équation 1.22).

1.3.4.2. Le champ magnétique est perpendiculaire à l'électrode de travail.

Dans ce cas de configuration, le champ magnétique et les lignes du courant se trouvent tous deux perpendiculaires à la surface de l'électrode (figure 1.7).

Dans ce système aucune augmentation de courant limite par convection MHD n'est prévue puisque le produit $\vec{J} \wedge \vec{B}$ est nul. Or l'expérience a montré qu'il y a un accroissement du courant limite pouvant atteindre 250%.

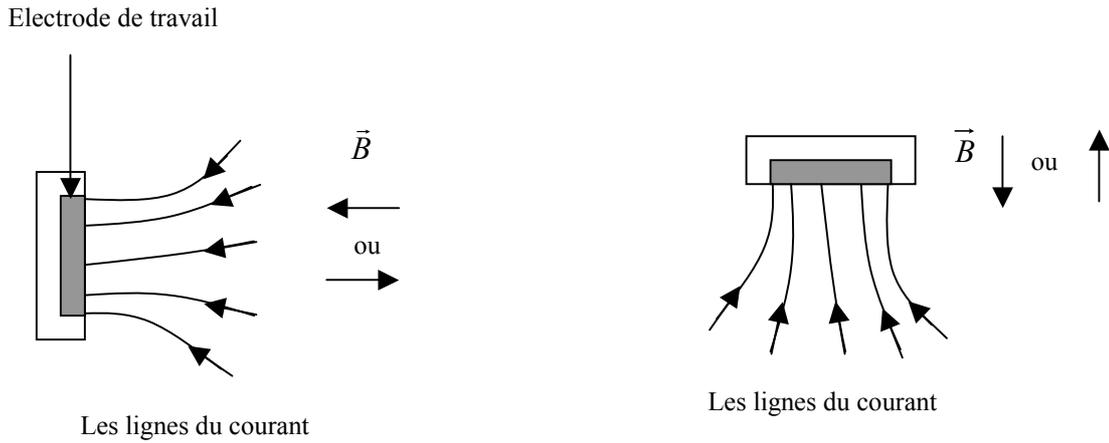


Figure 1.7. Représentation schématique du sens de B et les lignes du courant pour une électrode verticale et horizontale

De nombreux chercheurs expliquent cette augmentation par la présence d'une force appelée « force paramagnétique » F_p (ou parfois « force de gradient de concentration » $F_{\nabla C}$) telle que :

$$\vec{F}_p = \frac{\chi_M}{2\mu_0} B^2 \vec{\nabla} C \quad (1.26)$$

μ_0 , perméabilité du vide

χ_M , susceptibilité molaire

∇C , gradient de concentration

La force paramagnétique agit sur les éléments de volume contenant un gradient de concentration d'espèces paramagnétiques pour les déplacer dans la direction des gradients forts. C'est ainsi que la force paramagnétique agit à l'intérieur de la couche de diffusion qui est caractérisée par de forts gradients de concentrations en espèces électroactives du fait des réactions électrochimiques à l'électrode de travail.

Cette force provient de l'énergie potentielle que possèdent les dipôles magnétiques placés dans un champ magnétique H . Pour un dipôle magnétique elle est donnée par:

$$W = -\vec{j} \cdot \vec{H} = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{B} \quad (1.27)$$

Avec j moment coulombien et μ_m moment ampérien.

Lorsqu'on a un ensemble de dipôles dans un volume v , l'énergie potentielle de ce volume s'obtient en faisant la somme algébrique de celles de tous les dipôles. Ainsi pour un volume v de polarisation magnétique \vec{J} , l'énergie est [3] :

$$W = -\iiint_v \vec{J} \cdot \vec{H} dv \quad (1.28)$$

Si la polarisation est purement induite, alors $\vec{J} = \mu_0 \chi \vec{H}$

Lorsqu'on amène l'élément de volume dv dans le champ magnétique depuis une région où le champ est nul jusqu'à sa position actuelle, en admettant que J reste constante le long d'un parcours élémentaire suivant lequel le champ varie de dH , le travail accompli contre les forces magnétiques est pour ce parcours élémentaire :

$$-J dv dH = -\mu_0 \chi dv H dH \quad (1.29)$$

et pour le parcours total :

$$-\mu_0 \chi dv \frac{H^2}{2} = -\frac{1}{2} J \cdot H \cdot dv \quad (1.30)$$

Pour un volume fini, ce travail est alors :

$$\tau = -\frac{1}{2} \iiint_v J \cdot H \cdot dv \quad (1.31)$$

Il représente la moitié de l'énergie W dans le champ qui est donnée par (1.27). Lorsque J n'est pas constante on a pour un volume v :

$$dw = -vd(J \cdot H) = -v(J \cdot dH + H \cdot dJ) \quad (1.32)$$

Le premier terme de la parenthèse correspond au travail que nous avons considéré ci-dessus, le second à une variation d'énergie interne U .

La densité d'énergie w d'un élément de volume v d'un électrolyte en présence d'un champ magnétique est donc :

$$w = \frac{d\tau}{dv} = -\int_0^H J \cdot dH = -\mu_0 \chi \int_0^H H dH = -\mu_0 \chi \frac{H^2}{2} \quad (1.33)$$

donc :

$$w = -\frac{1}{2} \vec{J} \cdot \vec{H} = -\frac{1}{2} M \cdot B \quad (1.34)$$

Comme la densité de force est donnée par :

$$F = -\nabla w \quad (1.35)$$

On a alors :

$$F = \nabla \left(\frac{\mu_0}{2} \chi H^2 \right) = \mu_0 \chi H \nabla H + \frac{\mu_0}{2} H^2 \nabla \chi \quad (1.36)$$

Ce qui dans le cas d'une solution non homogène en concentration donne :

$$F = \mu_0 \chi H \nabla H + \frac{\mu_0}{2} \chi_M H^2 \nabla C \quad (1.37)$$

avec χ_M la susceptibilité molaire et ∇C le gradient de concentration

Le premier terme :

$$F_B = \mu_0 \chi H \cdot \nabla H \quad (1.38)$$

représente la force du gradient de champ magnétique. Quand un champ magnétique non uniforme est appliqué sur un électrolyte contenant des espèces paramagnétiques, ces dernières sont attirées vers les régions de forte intensité de champ magnétique alors que si les espèces sont diamagnétiques, elles seront déplacées vers les régions de plus faible intensité du champ.

Le second terme :

$$F_p = \frac{\mu_0}{2} \chi_M H^2 \nabla C \quad (1.39)$$

est la "force paramagnétique" qui apparaît quand un champ magnétique uniforme agit sur les éléments de volume contenant un gradient de concentration comme c'est le cas dans une couche de diffusion.

C'est cette force qui constitue le problème de cette thèse puisqu'un débat réel existe tant sur les effets convectifs qu'elle pourrait générer que sur son existence.

O'Brien et al [51,52] sont cités comme les premiers à avoir émis l'hypothèse de l'action de cette force sur un gradient de concentration d'espèces paramagnétiques mais dans un cas où le champ magnétique et le courant étaient perpendiculaires c'est-à-dire dans le cas précédent. Pour eux la force de Lorentz est citée habituellement comme la cause principale pour expliquer l'effet magnétohydrodynamique que provoque un champ magnétique sur un système électrochimique alors que les causes d'une convection engendrée uniquement par un champ magnétique non uniforme ne sont pas dévoilées. Ainsi, ils s'appuient sur l'idée d'une action du champ induit par la solution qui s'ajoute au champ imposé. Les gradients de

concentration présents au voisinage de l'électrode provoquent des gradients de susceptibilité responsables de l'inhomogénéité du champ total résultant [53] d'où un effet ne relevant pas de la seule force de Lorentz.

En adoptant la même idée Waskaas et al [55,56] avaient étudié des électrodes de propriétés magnétiques différentes (ferromagnétiques, paramagnétiques et diamagnétiques) dans des solutions corrosives contenant des espèces soit paramagnétiques soit diamagnétiques sous un champ magnétique uniforme. Ils ont mis en évidence un effet du champ magnétique uniquement pour les électrodes ferromagnétiques mises en présence d'espèces paramagnétiques en solution. Ils avancent l'idée que le champ magnétique influence le transport de tous les ions du fait de la différence de susceptibilité magnétique qui existe entre la solution et l'électrode de travail. Il faut remarquer que dans le modèle mathématique développé pour justifier leurs résultats, les auteurs ne prennent pas en considération la force de gradient de champ alors qu'ils utilisent des électrodes ferromagnétiques et qu'il existe la possibilité d'une convection magnétique générée non due uniquement à la force paramagnétique

White et al, [49,57] dans une tentative de comparaison des deux forces, force de Lorentz et force de gradient de champ, avaient utilisé deux géométries différentes permettant d'avoir soit un champ magnétique uniforme parallèle aux microélectrodes utilisées, soit un champ magnétique non uniforme. La force résultante dans ce dernier cas est la force de gradient de champ F_B ou $F_{\nabla B}$. Ils estiment que les deux forces sont de magnitudes comparables.

En revanche dans des articles beaucoup plus récents [58-60], en travaillant sous un champ magnétique uniforme perpendiculaire aux microélectrodes utilisées, ils n'évoquent pas la possibilité d'une force paramagnétique mais ils parlent de résidus de la force de Lorentz sur les bords. Du fait que les lignes du courant n'arrivent pas toutes perpendiculaires à la surface de l'électrode notamment sur les bords, certaines se trouvent être perpendiculaires au champ magnétique appliqué et par conséquent, suivant eux, une force de Lorentz apparaît tout autour de l'électrode (figure 1.8).

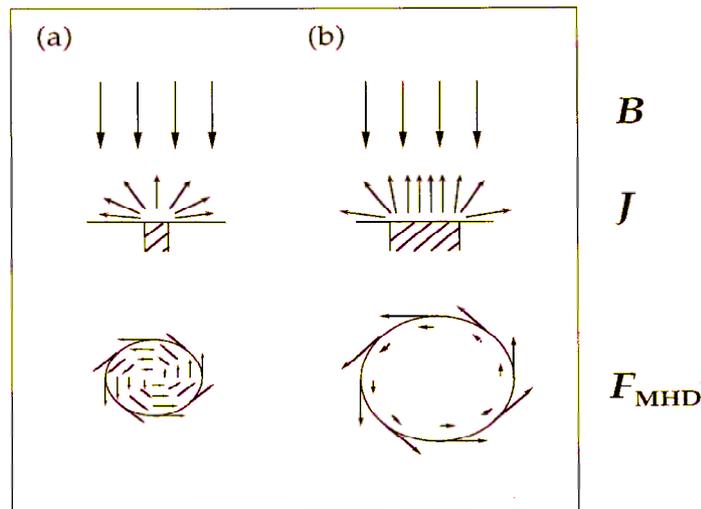


Figure 1.8. Les effets de bords d'après la réf 58.

Les images vidéo en temps réel montrent qu'il y a une rotation de la solution autour de l'axe de l'électrode, sorte de vortex hélicoïdal (figure 1. 9)

Si l'effet de bord quelque soit le sens du champ parallèle ou perpendiculaire à l'électrode de travail ne peut être contesté, la taille des électrodes utilisées favorisant énormément l'effet de bord aucune preuve péremptoire de la responsabilité de ce seul effet n'est avancée et ce travail qui ne concerne qu'un seul système électrochimique ne permet en rien de conclure sur la (les) cause(s) de la mise en mouvement du fluide.

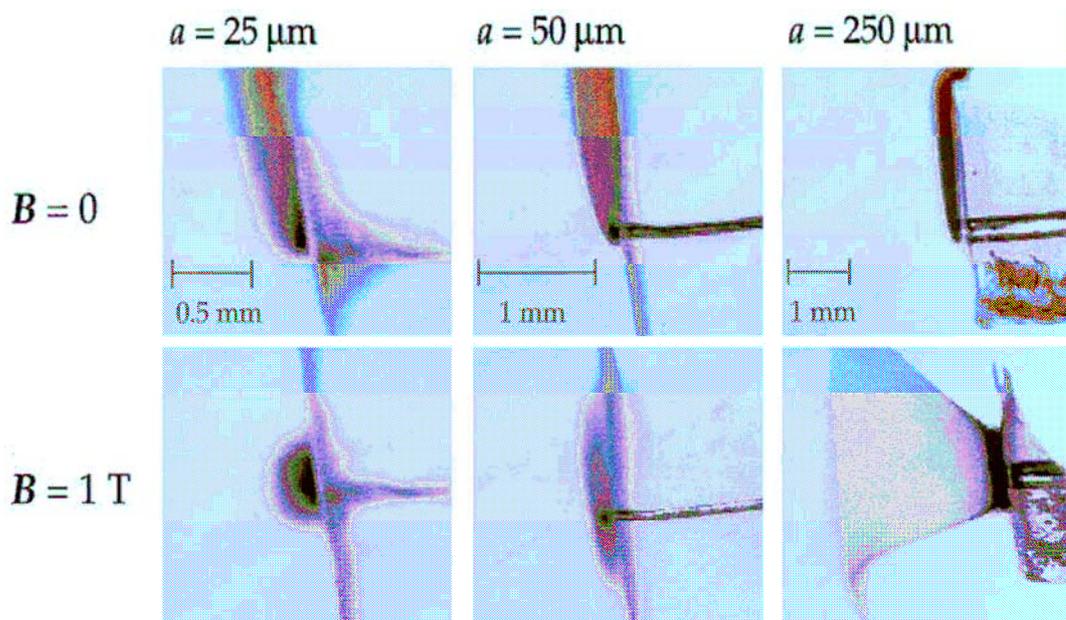


Figure 1.9. Micrographies des flux entre des électrodes en platine de différents diamètres (réf58).

Dans leurs premiers travaux sur cette configuration, Uhlemann et al, [61] ont montré que le courant limite lors de l'électrodéposition du cobalt augmentait pendant que la masse déposée diminuait lorsque le champ magnétique augmentait.

Pour eux l'augmentation du courant limite est interprétée par la convection magnétique générée par la force paramagnétique qui accélère les ions depuis l'électrode de travail vers la solution puisque Δm diminue tout en signalant que pour des champs faibles $< 0,6$ T, il y a une diminution du courant limite due à un phénomène de compétition entre la convection naturelle et magnétique. Ce dernier résultat est confirmé par toutes nos expériences et sera l'objet d'une discussion dans les prochains chapitres.

Pour mesurer Δm , Uhlemann utilise une électrode en quartz enfoncée dans le téflon à une profondeur de 2 mm. De ce fait on imagine que la convection générée sera entravée par la présence de cette cheminée autour de l'électrode et par conséquent que les mesures de Δm seront peu fiables. D'un autre côté, les auteurs n'évoquent pas, pour le dépôt du cobalt, la présence de la force de gradient de champ F_B pour les valeurs modérées du champ magnétique < 2 T, due à la formation d'une couche de cobalt ferromagnétique à l'électrode.

Dans ce cas de figure, on ne peut pas raisonner en terme de force de gradient de concentration uniquement puisque la convection générée sera le résultat de l'interaction des deux forces F_p , F_B .

D'autres auteurs pensent que les effets mesurés peuvent être expliqués par d'autres causes que l'action d'une force paramagnétique. L'effet d'une probable force paramagnétique F_p dans les solutions à ions paramagnétiques est contesté par Coey et al [62]. Ils considèrent que F_p n'a pas d'effet sur la vitesse globale du transport des espèces et ne devient significative que dans la couche de diffusion puisqu'elle dépend du gradient de la susceptibilité magnétique qui est dû au gradient de concentration. Son action étant dans la même direction que la force de diffusion ils comparent par calcul les deux forces (tableau 1) et affirment que l'effet de la force F_p est masqué par l'effet de la force de diffusion.

En revanche dans un article beaucoup plus récent [63] ils rejettent complètement l'existence de la force paramagnétique dans les solutions contenant des espèces paramagnétiques en disant que le champ démagnétisant créé dans de telles solutions est très faible et par conséquent que la force paramagnétique est infime en la comparant à la force de diffusion.

Ils justifient les effets observés par les différents chercheurs soit à des petits gradients de champ magnétique créés dans la cellule soit aux effets secondaires de la force de Lorentz sur les bords.

Tableau 1.1. Comparaison des forces agissant dans un électrolyte selon la référence (62)

Force	Expression	Typical value (N/m ³)
Driving force for diffusion (\vec{F}_D)	$RT\vec{\nabla}c$	10^{10}
Driving force for electromigration	$zFc\vec{\nabla}V$	10^{10}
Driving force for forced convection	$\rho(r\omega)^2/2\delta_0$	10^5
Driving force for natural convection	$\Delta\rho\vec{g}$	10^3
Viscous drag	$\eta\nabla^2v$	10^1
Paramagnetic force (\vec{F}_P)	$\chi_m B^2 \nabla c / 2\mu_0$	10^4
Field gradient force (\vec{F}_B)	$\chi_m c B \nabla B / \mu_0$	10^1
Lorentz force (\vec{F}_L)	$\vec{j} \times \vec{B}$	10^3
Electrokinetic force (\vec{F}_E)	$\sigma_d \vec{E}_{ } / \delta_0$	10^3
Magnetic damping force (\vec{F}_M)	$\sigma \vec{v} \times \vec{B} \times \vec{B}$	10^1

^a ($T = 298$ K, $c = 10^3$ mol/m³, $\delta = 10^{-4}$ m, $z = 2$, $V = 1$ V, $\rho = 10^3$ kg/m³, $d = 10^{-2}$ m, $\omega = 10^2$ rad/s, $\delta_0 = 10^{-3}$ m, $\Delta\rho = 10^2$ kg/m³, $\eta = 10^{-3}$ Ns/m², $v = 10^{-1}$ m/s, $B = 1$ T, $\chi_m = 10^{-8}$ m³/mol, $\nabla B = 1$ T/m, $j = 10^3$ A/m², $\sigma_d = 10^{-1}$ C/m², $E_{||} = 10$ V/m, $\sigma = 10^2$ Ω^{-1} /m⁻¹).

Il faut noter que Coey et al, ne présentent aucune expérience sur une solution à espèces paramagnétiques en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail ce qui ne leur permet pas de prouver leur analyse théorique. Les seules tentatives de démonstration expérimentale étant des expériences réalisées hors du domaine de l'électrochimie [63].

Pour ce qui est des résultats publiés par Bund et al, [64], les auteurs étudient les dépôts de cuivre et de nickel en comparant les deux cas pour lesquels le champ magnétique est soit parallèle soit perpendiculaire à l'électrode de travail. Ils utilisent des cathodes et des anodes rectangulaires tantôt identiques tantôts de dimensions différentes.

Dans tous les cas l'augmentation du courant limite en fonction du champ magnétique est confirmée. Bien que l'hypothèse probable d'une force paramagnétique générant la convection magnétique soit présente dans le cas où le champ est perpendiculaire à l'électrode de travail, Bund et al, n'ont pas trouvé le même courant limite lorsque le sens du champ magnétique est inversé sachant que la force paramagnétique est proportionnelle à B². Leur plus récent article [65] qui reporte des travaux sur la dissolution du cuivre dans l'acide sulfurique sous un champ magnétique de 0,5 T avec des électrodes en cuivre de faible diamètre (100 μ m) rapporte des résultats différents puisqu'il y a cette fois plutôt une diminution du courant limite dans un champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail.

Pour Leventis et al, [66,67] qui utilisent des électrodes de travail magnétiques (Nd-Fe-B), les effets sur le transport de matière qu'ils mesurent avec des espèces diamagnétiques donnant par réaction électrochimique des espèces paramagnétiques proviennent de l'action des forces de gradient de champ F_B et de gradient de concentration F_p .

Dans des travaux ultérieurs [68], ils ont utilisé des électrodes de diamètre compris entre 0,5 et 3 mm en platine avec une solution de nitrobenzène (NB) telle que celle utilisée par White et

al, [59]. Ils montrent par image (figure 1.10) le maintien de la couche paramagnétique près de l'électrode de travail sous un champ magnétique de 3,3 T, alors que sans champ, la couche rouge de NB^- augmente en quittant le voisinage proche de l'électrode de travail, ceci leur permet d'avancer l'idée que la force paramagnétique est de sens opposé à la force de gravitation F_g .

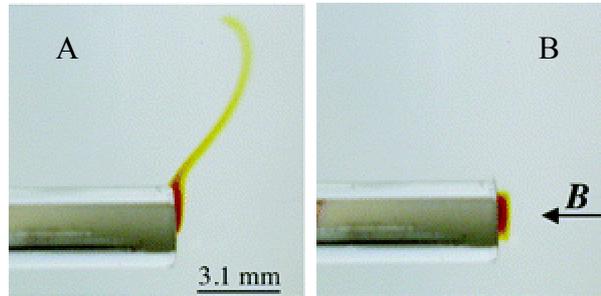


Figure 1.10. Comportement de la couche NB^- avec $B = 0 \text{ T}$ (A) ; $B = 3,3 \text{ T}$ (B) (réf 68)

Puis, par étude des courbes voltamétriques (figure 1.11), ils concluent que le rôle de F_p est mis en évidence par l'absence d'une vague retour d'amplitude importante et suggère l'hypothèse de deux forces paramagnétiques agissant sur la couche paramagnétique, une faible vers l'électrode et une forte dans la direction de la solution, ce qui conduit à un détachement de la couche NB^- et la suppression de la vague retour.

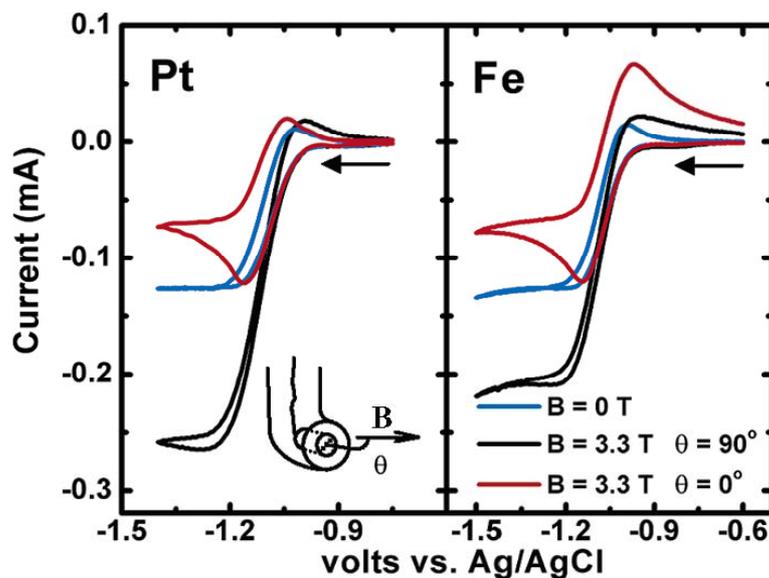


Figure 1.11. Courbes de balayage (réf 68)

1.4. Conclusion

Avec une telle bibliographie aussi riche et diversifiée tant par les expériences que par les développements théoriques, il nous est apparu indispensable d'étudier le phénomène paramagnétique en électrochimie pour mieux comprendre les effets qui peuvent être importants d'une induction magnétique parallèle au courant électrique sur le transport de matière avec beaucoup de précaution expérimentale. L'objectif de notre travail est précisément de combler ce manque de compréhension en mettant en évidence le phénomène paramagnétique.

1.5. Références

1. R C. O'Handley. Modern magnetic materials, Eds John Wiley and Sons, Inc. 2000.
2. G. Bruhat. Electricité, Eds Masson, 1967, Paris.
3. P. Fleury, J.P. Mathieu. Electrostatique courants continus magnétisme Eds Eyrolles, 1967.
4. S. Mohanta, T.Z. Fahidy, Can. J. Chem. Eng, 1972, 50, 248.
5. E. Tronel-Peyroz, thèse d'Etat, 1978, Reims.
6. R. Aogaki, K.Fueki, T. Makaido, Denki Kagaku, 1975, 43, 509.
7. E. Z. Gak Soviet Electrochemistry, 1967, 3, 75.
8. A. Olivier, thèse d'Etat, 1979, Reims.
9. T. Z. Fahidy, J. Appl. Electrochem, 1983, 13, 553.
10. R.A. Tacken, L. J. J. Janssen J. Appl. Electrochem, 1995, 25, 1.
11. B. Trémillion. Electrochimie analytique et réactions en solution, Eds Masson, 1993.
12. C. Amatore. Physical electrochemistry, Eds Rubinstein, Marcel Dekker: New york, 1995.
13. D. Bernoulli, Hydrodynamics, Eds Mineola, N.Y., Dover Publications, 2005.
14. V. G. Levich. Physicochemical hydrodynamics, Eds Prentice- Hall, Inc, 1962.
15. E. J. Kelly, J. Electrochem. Soc, 1977, 124 (7), 987.
16. V. C. Noninski, Electrochim. Acta, 1997, 42, 251.
17. A. Chiba, T. Ogawa, T. Yamashita, Surf. Coat. Technol, 1988, 34, 455.
18. A. Chiba, K. Kitamura, T. Ogawa, Surf. Coat Technol, 1986, 27, 83.
19. P. Fricoteaux, B. Jonvel, J-P. Chopart, J. Phys. Chem B, 2003, 107, 9459.
20. O. Devos, O. Aaboubi, J-P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier, Electrochem, 1999, 67, 180.
21. P. Fricoteaux, thèse, 1991, Reims.
22. O. Aaboubi, thèse, 1991, Reims.
23. L. Yang, J. Electrochem. Soc, 1954, 101, 456.
24. A. Chiba, A. Hosokwa, T. Ogawa, Surf.Coat. Technol, 1986, 27, 131.
25. A. Chiba, T. Niimi, H. Kitayama, T. Ogawa, Surf .Coat.Technol, 1986, 29, 347.
26. I. Mogi, M. Kamiko, J. Cryst. Growth, 1996, 166, 276.
27. I. Mogi, K. Watanabee, M. Motokawa, Synth.Met, 1998, 101, 33.
28. O. Devos, thèse, 1997, Reims.
29. J. M. D. Coey, G. Hinds, M. E. G. Lyons, Europhys. Lett, 1999, 47 (2), 267.
30. G. Hinds, F. E. Spada, J. M. D. Coey, T. R. Ni Mhiocham, M. E. G. Lyons, J. Phys. Chem, B, 2001, 105, 94.
31. T. Z. Fahidy, Progress in surface science, 2001, 68, 155.
32. M. Uhlmann, M. Herrich, A. Gebert, L. Schultz, A. Cziraki, Proceeding of the 5 th International Pamir conference on Fundamental and applied MHD, France 2002, vol1, p III 19.
33. K. Msellak, thèse, 2003, Reims.

34. Z. H. Gu, T. Z. Fahidy, *J. Phys D: Appl. Phys*, 2000, 33, L113.
35. K. Msellak, J-P. Chopart, O. Jbara, M. Serradell, J. Amblard, O. Aaboubi, J. *Magneto*hydro, 2003, 39, 487.
36. R. M. Brady, R.C. Ball, *Nature*, 1984, 309, 225.
37. M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett*, 1984, 53, 286.
38. S. Bodea, V. Heresanu, R. Ballou, P. Molho, *J. Magn. Mater*, 2001, 226, 1978.
39. V. Heresanu, thèse, 2003, Grenoble.
40. R. Aogaki, K. Fueki, T. Makaido, *Denki Kagaku*, 1976, 44, 89.
41. S. Mohanta, T. Z. Fahidy, *Electrochim. Acta*, 1976, 21, 654.
42. T. Z. Fahidy, *Electrochim. Acta*, 1990, 35, 929.
43. O. Aaboubi, J-P. Chopart, J. Douglade, A. Olivier, C. Gabreilli, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc*, 137, 1990, 1796.
44. L. Mollet, P. Dumargue, M. Daguene, D. Bodiot, *Electrochim. Acta*, 1974, 19, 841.
45. O. Devos, O. Aaboubi, J-P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier, C. Gabrielli, B. Tribollet, *Polish. J. Chem*, 1997, 71, 1170.
46. G. B. N. Boum, A. Alemany, *Electrochim. Acta*, 1999, 44, 1749.
47. G. B. N. Boum, thèse, 1998, Grenoble.
48. C. Iwakura, T. Edamoto, H. Tamura, *denki Kagaku*, 1984, 52, 596.
49. J. Lee, X. Gao, L. D. A. Hardy, H. S. White, *J. Electrochem. Soc*, 1995, 142, L90-L92.
50. O. Devos, A. Olivier, J-P. Chopart, O. Aaboubi, G. Maurin, *J. Electrochem. Soc*, 1998, 145, 401.
51. R. N. O'Brien, K. S. V. Sathanam, *Electrochim. Acta*, 1987, 32, 1679.
52. R. N. O'Brien, K. S. V. Sathanam, *J. Appl. Electrochem*, 1990, 20, 427.
53. R. N. O'Brien, K. S. V. Sathanam, *J. Appl. Electrochem*, 1997, 27, 573.
54. J-P. Chopart, thèse d'Etat, 1998, Reims.
55. M. Waskaas, Y. I. Kharkats, *J. Phys. Chem B*, 103, 1999, 4876.
56. M. Waskaas, *J. Phys. Chem*, 1996, 100, 8612.
57. S. R. Ragsdale, K. M. Grant, H. S. White, *J. Am. Chem. Soc*, 1998, 120, 13461.
58. K. M. Grant, J. W. Hemmert, H. S. White, *J. Electroanal. Chem*, 2001, 500, 95.
59. K. M. Grant, J. W. Hemmert, H. S. White, *J. Am. Chem. Soc*, 2002, 124, 462.
60. D. Mehta, H. S. White, *Chem. Phys. Chem*, 2003, 4, 212.
61. A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, *Electrochim. Acta*, 2004, 49, 4127.
62. G. Hinds, J. M. D. Coey, M. E. G. Lyons, *Electrochem. Com*, 2001, 3, 215.
63. J. M. D. Coey, F. M. F. Rhen, P. Dunne, S. McMurry, *J. Solid. Electrochem*, 2007, 11, 711.
64. A. Bund, S. Koehler, H. H. Kuehnlein, W. Plieth, *Electrochim. Acta*, 2003, 49, 147.
65. A. Bund, H. H. Kuehnlein, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 19845.

66. N. Leventis, X. Gao, J. Am. Chem. Soc, 2002, 124, 1079.
67. N. Leventis, X. Gao, Anal Chem, 2001, 73, 3981.
68. N. Leventis, A.Dass, J. Am. Chem. Soc, 2005, 127, 4988.

CHAPITRE 2

Conditions expérimentales et techniques d'étude

Ce chapitre se propose de présenter les méthodes d'études électrochimiques d'élaboration des dépôts électrolytiques sous champ magnétique ainsi que les techniques de caractérisations physiques que j'ai été amenée à utiliser pendant ce travail de thèse

Dans le cas général, pour l'élaboration d'un dépôt nous utilisons une cellule électrochimique à trois électrodes dans l'entrefer d'un électroaimant.

Pour les caractérisations, nous nous intéressons à la structure et à la composition chimique des dépôts qui peuvent être mesurées à l'aide d'un appareil à diffraction de rayons X.

D'un autre côté, en utilisant la fluorescence X, nous déterminons la composition chimique ainsi que l'épaisseur du dépôt. L'observation morphologique est faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage, elle est complétée à l'aide un microscope à force atomique qui permet ainsi d'acquérir des images tridimensionnelles de la surface de l'échantillon et de mesurer la rugosité.

Un descriptif du principe de fonctionnement des différents appareils est rappelé.

2.1 Techniques électrochimiques.

2.1.1. Techniques donnant des résultats stationnaires.

Les techniques électrochimiques stationnaires [1] sont utilisées pour déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de réaction globale du processus.

2.1.1.1. Chronoampérométrie.

La Chronoampérométrie consiste à imposer un saut de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La réponse du courant traversant l'électrode est mesurée en fonction du temps. Cette méthode permet d'étudier l'établissement des conditions stationnaires lorsque l'électrode de travail est soumise à une tension imposée pendant un temps suffisamment long.

2.1.1.2. Voltampérométrie et courbes courant-tension.

La Voltampérométrie consiste à imposer à l'électrode de travail, un potentiel variant avec le temps à partir d'une valeur initiale (généralement égal à une valeur de potentiel pour lequel le courant électrochimique est nul $E_i = 0$) et à enregistrer la réponse en courant du système étudié.

La courbe obtenue est un voltamogramme. L'allure de ce tracé et l'amplitude des courants relevés renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu. En effet, les pics de courant observés sur ces courbes courant-tension traduisent la cinétique d'une réaction électrochimique

dont la vitesse dépend essentiellement de la concentration en espèces électroactives à l'électrode. Cette méthode permet donc de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur rapidité.

Généralement lorsque la vitesse de balayage en potentiel est de l'ordre de 1 mVs^{-1} ou inférieure, la courbe tracée est quasi stationnaire. La courbe courant-potential stationnaire quant à elle, est obtenue point par point : à chaque potentiel imposé, la valeur du courant n'est relevée que lorsqu'elle est invariante dans le temps ce qui n'est pas toujours possible en particulier lorsque la surface évolue (électrodéposition ou électrodissolution).

2.1.1.3. Appareillage électrochimique, d'enregistrement et de traitement des données.

Les courbes courant-potential $I(E)$ et chronoampérométriques $I(t)$ ont été obtenues à l'aide d'un potentiostat-galvanostat développé au laboratoire qui permet d'imposer la polarisation stationnaire E entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Un logiciel également développé au laboratoire permet le pilotage du potentiostat-galvanostat, l'acquisition et le traitement des données. Le dispositif expérimental est donné sur la figure (2.1).

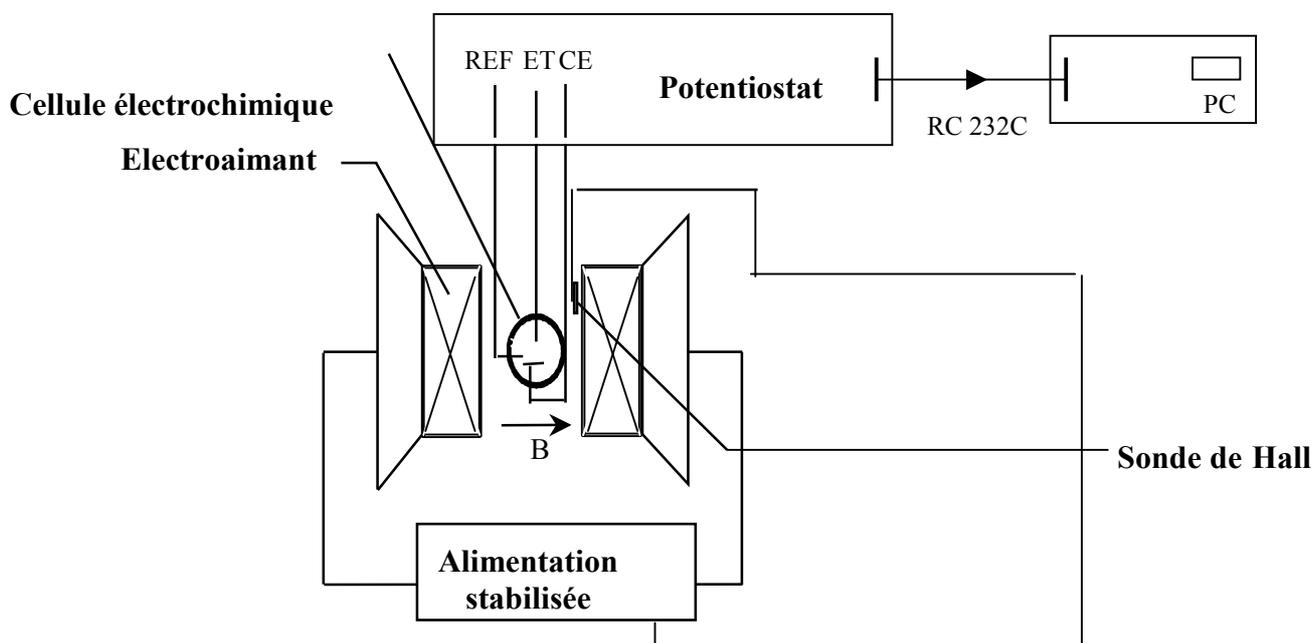


Figure 2.1. Montage expérimental pour les mesures stationnaires

2.1.2. Techniques non stationnaires.

2.1.2.1. Impédance électrochimique [2]

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de distinguer les divers processus (réaction de transfert de charge, adsorption, transport de masse....) d'une réaction globale lorsqu'elles ont des constantes de temps suffisamment différentes.

La mesure de l'impédance électrochimique est effectuée en superposant à un potentiel constant de polarisation E_0 , une variation de potentiel $\Delta E(t)$ de faible amplitude et en enregistrant la réponse en courant du système. Inversement $\Delta I(t)$ peut être imposé au courant stationnaire I_0 et le potentiel enregistré (figure 2.2).

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est le rapport de la tension sur le courant dans le domaine des fréquences de perturbation variables ($f = \omega / 2 \pi$). La mesure de Z tout au long de la courbe courant-tension conduit à une caractérisation complète du système électrochimique non linéaire et permet ainsi une comparaison avec un modèle mécanistique [3].

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel. Dans ce qui suit, nous considérons le cas d'une régulation en potentiel (contrôle potentiostatique).

L'électrode de travail est polarisée en un point M (I_0, E_0) de la courbe stationnaire $I(E)$. Le potentiel est ensuite modulé autour de sa valeur stationnaire. Si l'amplitude de la perturbation est suffisamment petite, le système électrochimique non linéaire peut être considéré comme linéaire autour du point de polarisation. La réponse en courant est alors proportionnelle à la perturbation en potentiel.

Si la perturbation en potentiel est de la forme :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin \omega t \quad (2.1)$$

ΔE , amplitude de la tension alternative et ω , pulsation en rad/s, ($\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence)

Et si l'amplitude $|\Delta E|$ (indépendante de ω) reste suffisamment petite pour satisfaire aux conditions de linéarité, alors la réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \quad \text{où} \quad \Delta I(t) = |\Delta I| \sin (\omega t - \phi) \quad (2.2)$$

$|\Delta I|$, amplitude du courant et ϕ , déphasage entre la réponse en courant $\Delta I(t)$ et la perturbation en potentiel $\Delta E(t)$. Il est à noter que $|\Delta I|$ dépend de ω et que la réponse et la perturbation ont la

même pulsation. Les signaux $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$ sont illustrés sur la figure 2.3.

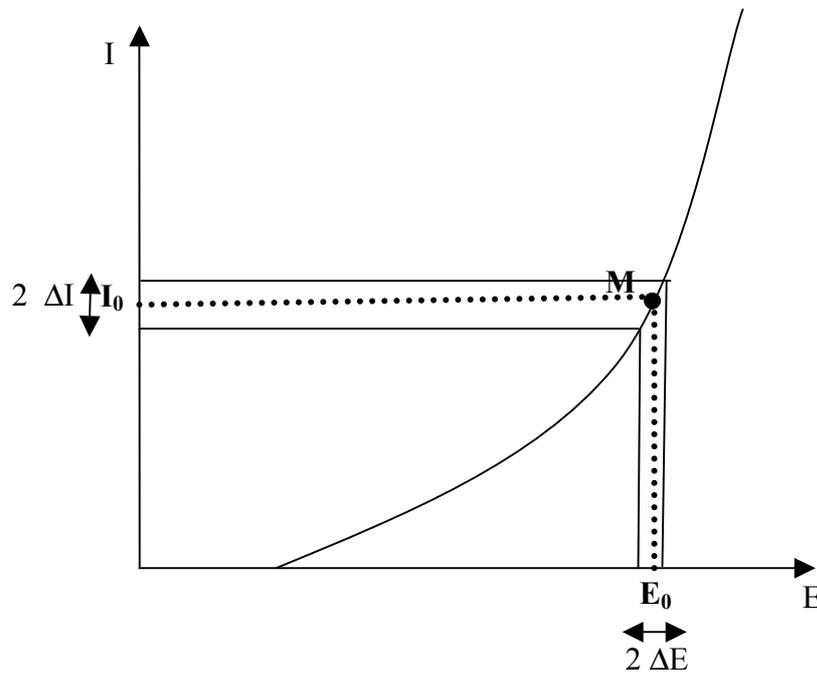


Figure 2.2. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire $M(E_0, I_0)$

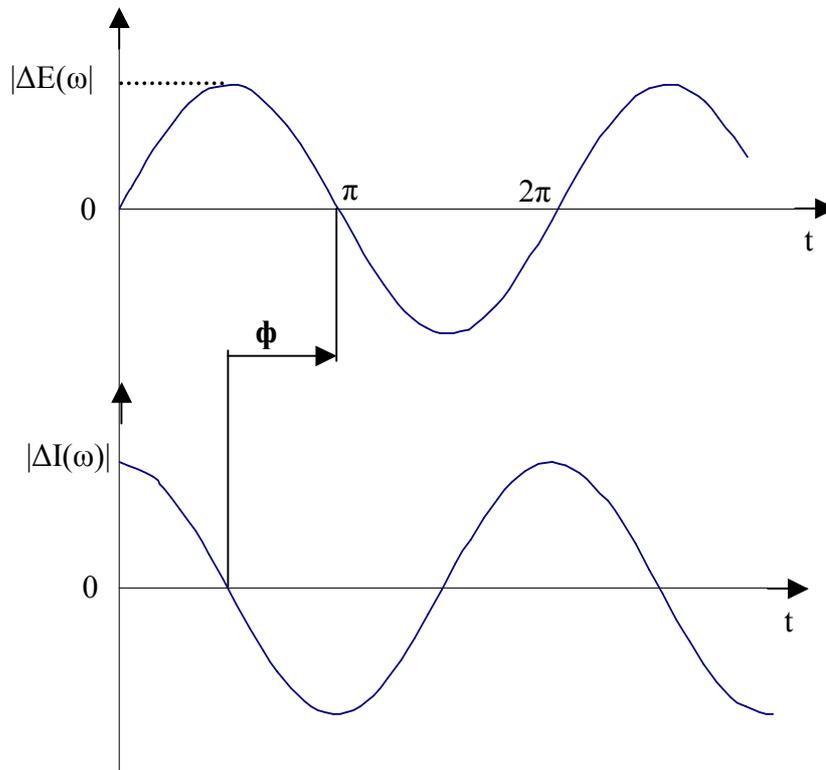


Figure 2.3. Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant.

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe définie à chaque pulsation ω par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \phi)}} = |Z| e^{j\phi} \quad (2.3)$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, i.e. $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$ respectivement.

$|Z|$ représente le module et ϕ l'argument de l'impédance.

Comme $|\Delta I|$ dépend de ω , $|Z|$ est fonction de la fréquence appliquée.

$Z(\omega)$ peut aussi être exprimée en termes de partie réelle et partie imaginaire :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z(\omega)) + j.\text{Im}(Z(\omega)) \quad (2.4)$$

Excepté le cas d'un comportement purement résistif, Z est fonction de ω . Deux représentations sont possibles pour l'impédance électrochimique.

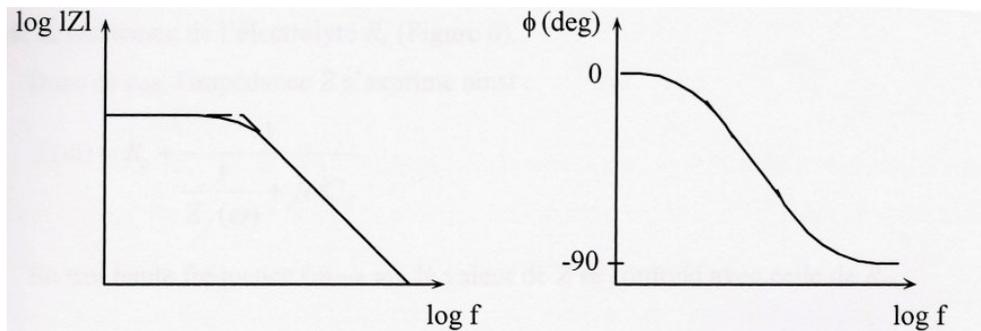


Figure 2.4. Exemple de diagrammes de Bode.

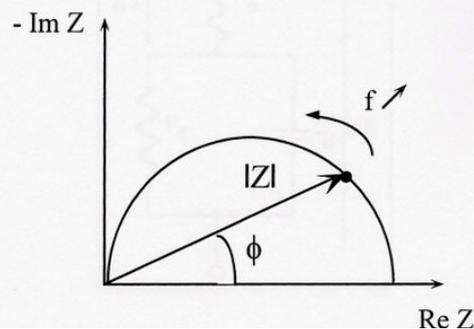


Figure 2.5. Exemple d'un diagramme de Nyquist.

Les diagrammes de Bode consistent à tracer le module de $|Z|$ et l'angle de phase en fonction du logarithme décimal de la fréquence (figure 2.4).

L'impédance peut encore être représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes x et y sont respectivement $\text{Re}(Z)$ et $-\text{Im}(Z)$. Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist (figure 2.5). Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée.

A l'interface métal-électrolyte, il existe deux origines du courant :

- le courant faradique I_f , lié au transfert d'électrons à travers l'interface (réaction électrochimique),
- le courant capacitif, I_c , issu de la charge de la double couche électrique et illustrant une modification de la répartition des charges électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du côté de l'électrode et excès ou défaut de charges ioniques du côté de l'électrolyte).

Au courant I_f correspond une impédance faradique Z_f et au courant I_c correspond une impédance Z_c définie ainsi :

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C_{dc}} \quad (2.5)$$

En terme d'impédance, la double couche électrique est représentée par une capacité C_{dc} qui est de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les électrodes métalliques en solution aqueuse.

Si les processus de double couche et faradique sont considérés comme indépendants, l'impédance totale mesurée Z est le résultat de la mise en parallèle de I_f et I_c et de la mise en série de la résistance de l'électrolyte R_e (figure 2.6)

Dans ce cas, l'impédance Z s'exprime ainsi :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{Z_f(\omega)} + j\omega C_d} \quad (2.6)$$

En très haute fréquence ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de Z se confond avec celle de R_e

De façon générale, Z peut se calculer en considérant le courant I comme une fonction du potentiel, des variables x_i déterminant l'état stationnaire du système (C_i : concentrations des intermédiaires de réactions, θ_i : taux de recouvrement de l'électrode par des espèces adsorbées, propriété d'une couche, diffusion.....). Les x_i dépendent du potentiel. Ainsi le courant s'exprime par :

$$I = f(E, x_i(E)) \quad (2.7)$$

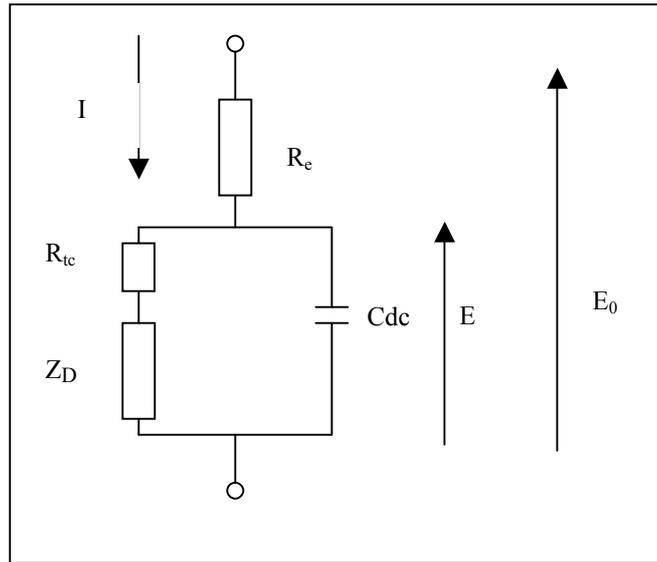


Figure 2.6. Exemple d'un circuit équivalent d'une cellule électrochimique

L'expression de l'admittance $1/Z_f$ au point stationnaire (E_0, I_0) s'obtient par différenciation de l'équation (2.7). Les termes d'ordre supérieur à 1 sont négligés car l'amplitude de la perturbation est choisie suffisamment faible pour que le système puisse être considéré comme linéaire :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta I}{\Delta E} = \left(\frac{dI}{dE}\right)_{C_i, \theta_i, \dots} + \sum \left(\frac{\partial I}{\partial C_i}\right)_{E, \theta_i, \dots} \frac{\Delta C_i}{\Delta E} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_i}\right)_{E, C_i, \dots} \frac{\Delta \theta_i}{\Delta E} + \dots \quad (2.8)$$

Aux fréquences élevées, les phénomènes physiques liés aux paramètres C_i, θ_i, \dots n'ont pas le temps de relaxer pendant une période du signal sinusoïdal et l'expression de Z_f se simplifie au premier terme de l'expression ci-dessus qui définit la résistance de transfert de charge R_{tc} :

$$R_{tc} = \frac{1}{\left(\frac{dI}{dE}\right)_{C_i, \theta_i, \dots}} \quad (2.9)$$

Pour les basses fréquences, les phénomènes liés aux variables x_i relaxent. Chaque terme de la somme donne la contribution de chaque variable x_i . Par conséquent, chaque variable x_i est susceptible d'induire un processus de relaxation distinct. Ce processus se trouve dans $Z(\omega)$.

Ainsi la forme du diagramme d'impédance, mesuré dans un large domaine de fréquences, permet d'obtenir des informations sur l'état du système.

En très basse fréquence ($\omega \rightarrow 0$), Z_f tend vers la résistance de polarisation notée R_p définie ainsi

$$R_p = \frac{dE}{dI} \quad (2.10)$$

Qui est identique à l'inverse de la pente de la courbe stationnaire $I(E)$ au point de polarisation.

A partir d'un modèle cinétique donné, l'expression théorique de $Z(\omega)$ peut-être établie puisque les équations différentielles qui gouvernent la dépendance avec le temps des variables (concentration, taux de recouvrement...) sont linéaires. $Z(\omega)$ peut-être mesurée dans un large domaine de fréquences allant de 10^5 à 10^{-3} Hz.

Une comparaison peut-être faite entre les valeurs de Z expérimentale et Z théorique et les paramètres apparaissant dans l'expression de Z théorique peuvent être obtenus par une technique numérique d'ajustement des paramètres.

L'impédance du circuit équivalent pour lequel Z_f est constituée des termes R_{tc} et Z_D en série (figure 2.6) est schématisée en représentation de Nyquist (figure 2.7) pour une épaisseur de couche de diffusion d'épaisseur finie.

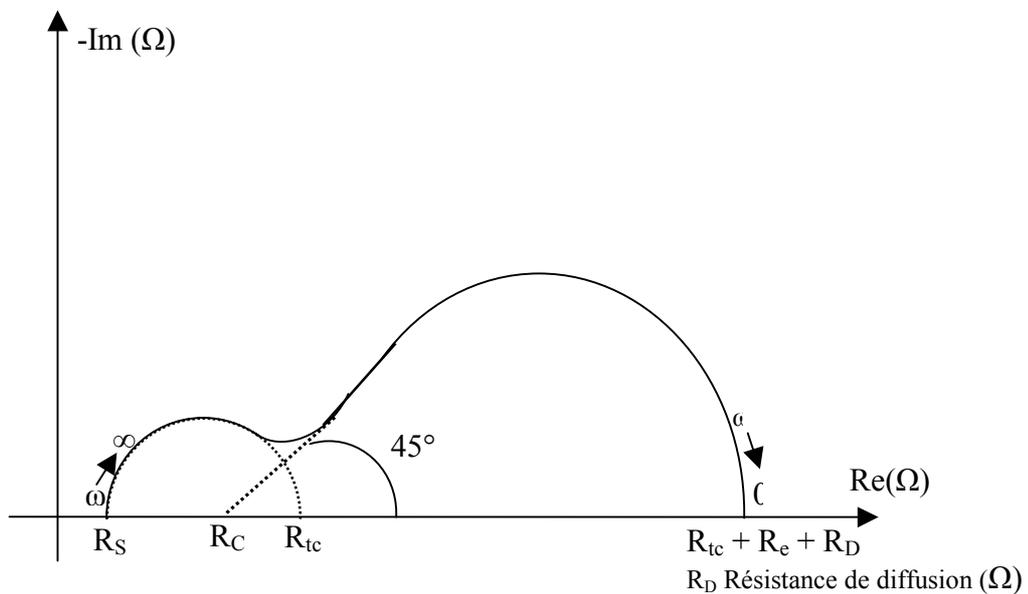


Figure 2.7. Représentation schématique dans le plan de Nyquist de l'impédance du circuit équivalent de la figure 2.6

- La première boucle hautes fréquences caractérise le processus de transfert de charge à l'interface électrode/solution.
- La deuxième boucle basses fréquences identifiée par sa pente initiale égale à 45° le processus de transport de matière.

En résumé, la mesure d'impédance peut fournir la valeur de :

-la résistance d'électrolyte R_e , dont la contribution à l'impédance globale doit être corrigée dans chaque milieu faiblement conducteur (solutions diluées, eaux naturelles, milieux organiques, etc.).

-la capacité de double couche C_{dc} ,

-la résistance de polarisation R_p , définie par :

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_f(\omega) \quad (2.11)$$

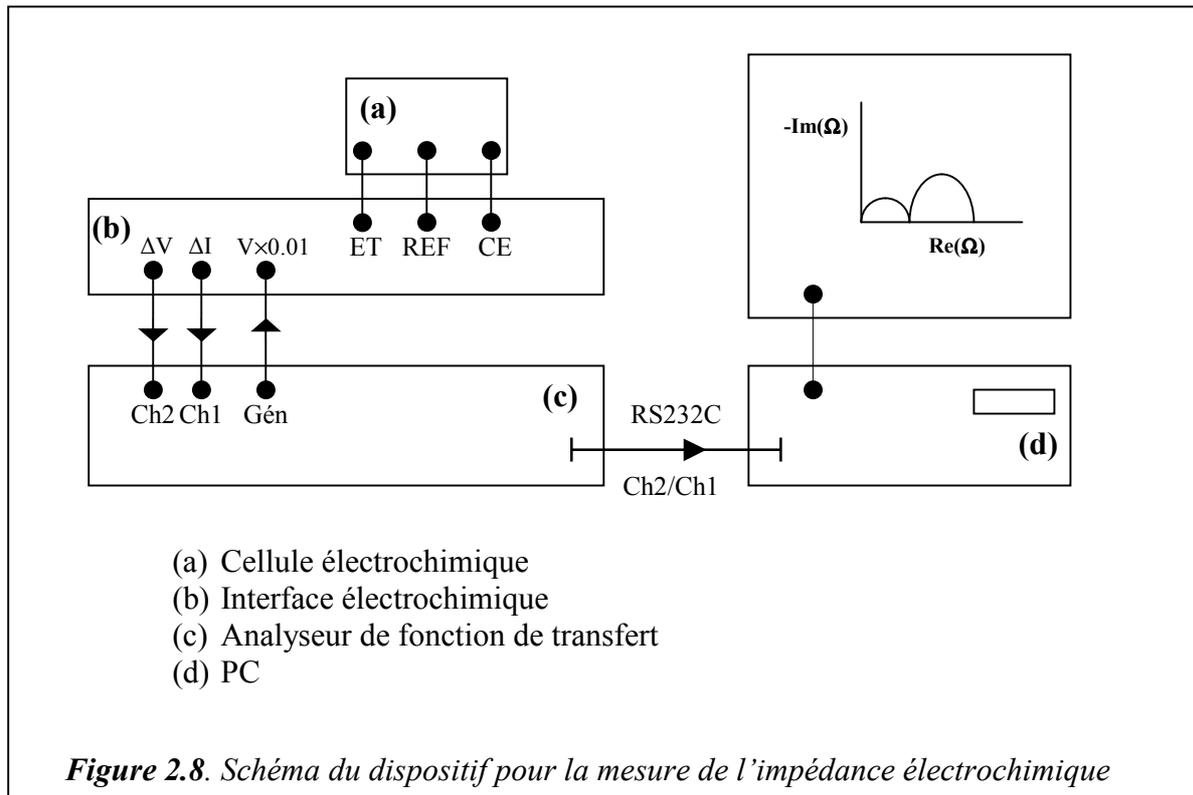
-la résistance de transfert de charge R_{tc} , définie par :

$$R_{tc} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_f(\omega) \quad (2.12)$$

et l'ensemble des grandeurs caractéristiques du processus faradique (constantes de vitesse,.....)

Le schéma de principe [4] pour la mesure des impédances électrochimiques est donné sur la figure (2.8). Il est utilisé en courant alternatif et se compose de :

- une cellule électrochimique à trois électrodes.
- un potentiostat-galvanostat développé au laboratoire, qui impose le potentiel d'étude,
- un analyseur de fonction de transfert développé au laboratoire qui permet de mesurer la réponse $\Delta E/\Delta I$ couplé à un générateur programmable en fréquence qui induit une perturbation sinusoïdale du potentiel,
- un ordinateur compatible pour le pilotage de l'analyseur, l'acquisition et le traitement des données.



2.1.2.2. Fonction de transfert MHD.

La technique permettant la mesure de la fonction de transfert MHD (magnétohydrodynamique) consiste à mesurer la réponse en fréquence du potentiel ou du courant, suite à une perturbation sinusoïdale du champ magnétique. Cette technique fut présentée pour la première fois en 1987 par notre laboratoire [5] puis appliquée à l'étude de plusieurs systèmes électrochimiques [6-9].

La modulation du champ magnétique ΔB induit une modulation du gradient de vitesse d'écoulement à la surface de l'électrode $\Delta \alpha$ qui va engendrer une modulation du gradient de concentration en espèces électroactives à la surface de l'électrode $(d\Delta C/dx)_{x=0}$ et par conséquence, créer une modulation du courant ΔI selon le schéma :

$$\Delta B \rightarrow \Delta \alpha \rightarrow (\partial \Delta C / \partial x)_{x=0} \rightarrow \Delta I$$

L'« impédance » MHD entre dans le cadre de la famille des nouvelles fonctions de transfert (figure 2.9) qui correspondent à des prolongements de l'impédance électrochimique ($\Delta E/\Delta I$). Cette technique permet d'isoler les processus interfaciaux influencés par le champ magnétique et multiplie les informations en fournissant deux nouvelles fonctions de transfert $\Delta I/\Delta B$ et $\Delta E/\Delta B$.

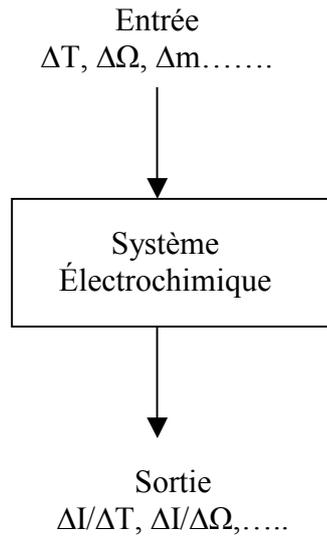


Figure 2.9. Représentation des différentes fonctions de transfert

Pour établir l'expression théorique de la fonction de transfert magnétohydrodynamique, O. Aaboubi et al, [7] ont repris la suite des travaux de Deslouis et al, [10] qui proposent une démarche théorique permettant d'interpréter les résultats obtenus à l'aide d'une électrode tournante à vitesse de rotation modulée. Les résultats obtenus à l'aide de cette méthode sont très proches de ceux obtenus par la technique de la fonction de transfert MHD. En effet ces deux techniques entraînent une modulation de la vitesse du fluide au voisinage de l'électrode.

En mode potentiostatique par exemple, l'expression théorique de la fonction de transfert $\left(\frac{\partial I}{\partial B}\right)_E$ au courant limite a été établie [6] pour un système contrôlé par le transport de masse. Elle peut s'écrire sous la forme d'un produit de trois fonctions de transfert :

$$\frac{\Delta I}{\Delta B} = \frac{\Delta I}{(\partial \Delta C / \partial x)_{x=0}} \cdot \frac{(\partial \Delta C / \partial x)_{x=0}}{\Delta \alpha} \cdot \frac{\Delta \alpha}{\Delta B} \quad (2.13)$$

$\frac{\Delta I}{(\partial \Delta C / \partial x)_{x=0}}$ est un nombre réel constant sachant que $\frac{\Delta I}{nFA} = D(\partial \Delta C / \partial x)_{x=0}$

$\frac{\Delta \alpha}{\Delta B}$ est également un nombre réel supposé indépendant des coordonnées spatiales et de la fréquence.

La fonction de transfert MHD est directement proportionnelle à $[(\partial\Delta C/\partial x)_{x=0}/\Delta\alpha]$. Ce dernier terme peut être obtenu par la résolution de l'équation de conservation de matière en régime de modulation du champ magnétique. La fonction de transfert $\frac{\Delta I}{\Delta B}$ peut être étudiée en fonction de la fréquence [7,8,11] adimensionnelle $\sigma = \omega\delta^2/D$. On donne sur la figure (2.10) la représentation théorique de la fonction de transfert $(\partial\Delta C/\partial x)_0/\Delta\alpha$ dans le plan de Nyquist et dans le plan de Bode.

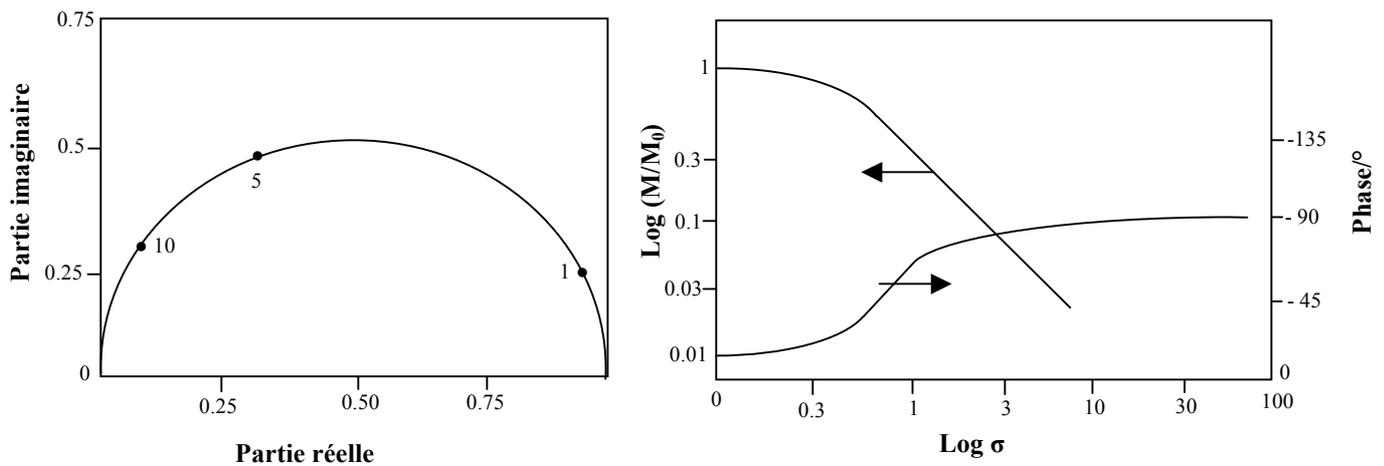


Figure 2.10. Variation théorique de la fonction de transfert $(\partial\Delta C/\partial x)_0/\Delta\alpha$ en fonction de $\sigma = \omega\delta^2/D$ (1) dans le plan de Nyquist. (2) dans le plan de Bode

2.2. Appareillages et conditions opératoires pour l'obtention des dépôts.

L'élaboration des dépôts ou les mesures électrochimiques sous champ magnétique nécessitent un montage expérimental (figure 2.1) dans l'entrefer d'un électroaimant avec une préparation soignée de l'électrode de travail. Voici les différentes conditions expérimentales :

2.2.1. Le champ magnétique.

Au laboratoire nous disposons de deux électroaimants de type Bouhnik 13181B et DRUSCH EAM20G.

Les pièces polaires du premier électroaimant de diamètre 18 cm permettant d'avoir un champ magnétique de 1,6 T pour un entrefer de 50 mm. Les pièces polaires du deuxième électroaimant ont un diamètre de 20 cm. Cet électroaimant peut aller jusqu'à 1,1T pour un entrefer supérieur à 50 mm.

Une alimentation stabilisée délivre le courant qui alimente les bobines de l'électroaimant refroidies par une circulation d'eau.

Une sonde de Hall placée dans l'entrefer permet la régulation de l'intensité du champ magnétique imposé. Dans les deux cas, le champ produit est horizontal et homogène sur toute la cellule.

Les expériences réalisées sous champ intense l'ont été au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses (LCMI) [12] à Grenoble. Le champ magnétique produit pouvant atteindre 13 T est vertical.

2.2.2. La cellule électrochimique.

Il s'agit d'une cellule classique à trois électrodes (figure 2.1) :

Suivant le système électrochimique étudié l'électrode de travail circulaire est en platine lorsqu'il s'agit du ferricyanure/ferrocyanure ou en cuivre en faisant un prédépôt au préalable. Elle est en titane pour les expériences de nucléation et les dépôts métalliques.

La contre-électrode est en général une grille de platine de grande surface supérieure à celle de l'électrode de travail.

L'électrode de référence, est une électrode à sulfate de mercure saturée lorsqu'on étudie des électrolytes riches en sulfates (dépôt de cuivre), ou une électrode au calomel saturée lorsque l'électrolyte contient des chlorures (système Cu^+/Cu ou ferricyanure/ferrocyanure).

La cellule est constituée d'une double paroi en verre permettant une circulation d'eau (à 25 °C). Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat piloté par un ordinateur.

2.2.3. Préparation de l'électrode de travail.

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, la surface de l'électrode est polie en respectant les étapes suivantes :

- Polissage de la surface au papier verre P # 1200 jusqu'à # 4000.
- Polissage à l'aide d'un feutre ESCIL avec une suspension d'alumine dont l'épaisseur du grain est de 1 μm .
- Lavage à l'eau distillée.

Puis l'électrode est traitée chimiquement suivant le type d'expérience à réaliser. En effet pour éviter toute épitaxie lors des expériences de déposition sur l'électrode de titane, celle-ci est oxydée en surface par action d'eau oxygénée à 30%.

2.3. Techniques d'analyse de surface.

2.3.1. Le MEB couplé à l'analyse par spectrométrie de rayons X

2.3.1.1. Le microscope électronique à balayage (MEB).

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type JSM-6460 LV (JEOL) équipé d'un spectromètre à sélection d'énergie.

Ce système permet d'acquérir des images électroniques et aussi des spectres d'émission X ainsi que les cartographies chimiques de la zone analysée.

Lors de l'irradiation de la matière par un faisceau électronique, trois types d'électrons sont émis : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les électrons dit Auger. Ces derniers ne concernent pas cette étude.

a) Les électrons secondaires.

Ces électrons sont produits par l'interaction des électrons primaires avec les électrons des atomes de la cible. Ce sont des électrons de faible énergie. Les images obtenues à l'aide de ces électrons permettront d'avoir un contraste topographique de l'échantillon avec une résolution spatiale conditionnée par la taille du faisceau primaire.

b) Les électrons rétrodiffusés.

Ces électrons représentent la fraction des électrons primaires qui ont quitté la cible irradiée après avoir cédé une part plus ou moins importante de leur énergie. Grâce à leur grande énergie cinétique, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante que les électrons secondaires. Par conséquent la résolution spatiale des images correspondantes sera moins bonne. Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent des contrastes topographiques ou des contrastes chimiques.

2.3.1.2. Analyse par spectroscopie d'émission X.

Le but de l'analyse est d'identifier les éléments présents dans l'échantillon. Une fois l'échantillon préparé, les conditions de travail du MEB doivent être optimisées pour exciter convenablement les atomes constituant la cible et permettre par la suite la mesure de l'intensité du rayonnement caractéristique émis par un élément donné.

Les bases physiques de la microanalyse X ont été établies par Castaing [13] qui a démontré l'existence d'une relation entre cette intensité et la concentration de l'élément correspondant, permettant ainsi une mesure quantitative des proportions des éléments présents dans l'échantillon.

2.3.2. La microscopie à force atomique.

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy - AFM) appartient à une famille plus large de techniques d'analyses de surfaces nommées techniques à balayage de sonde (ou scanning probe microscopies, SPM). Il est admis que la plupart de ces techniques sont issues de l'invention du microscope électronique à transmission (STM) en 1982 [14]. Quatre ans plus tard, Binnig et al, [15], accédaient, grâce à l'adaptation de l'un de ces microscopes, au premier microscope à force atomique.

a) Principe

Le microscope à force atomique est constitué de différentes parties : la sonde qui interagit avec la matière, le système de scanner piézo-électrique et le système optique de mesure de déflexion, comme le montre la figure (2.11)

La surface de l'échantillon est balayée par une sonde décrivant des lignes parallèles. Cette sonde détecte et mesure une interaction locale dans la région champ-proche et enregistre sa valeur pour chaque nouvelle position. Cette interaction correspond aux forces de surface existant entre les atomes de surface de l'échantillon et ceux de l'extrémité de la pointe AFM balayant cette surface.

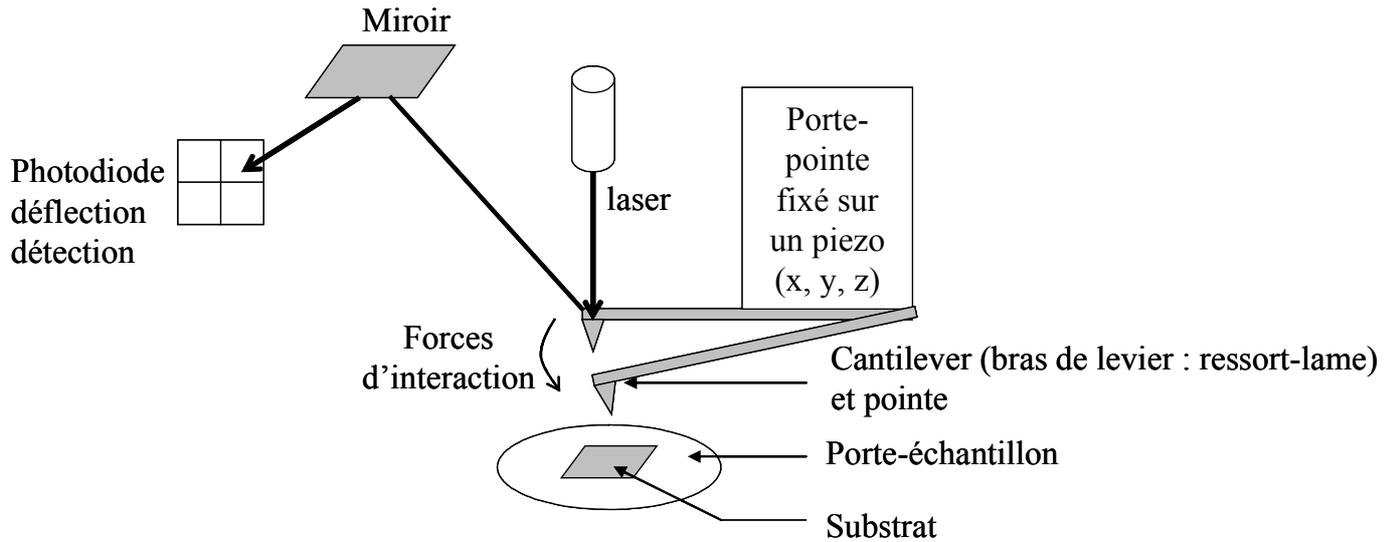
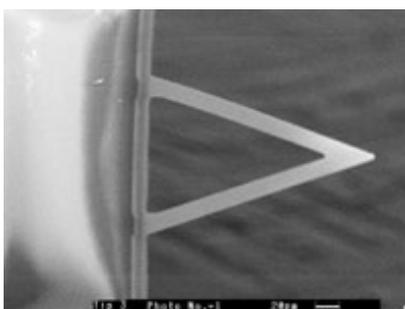


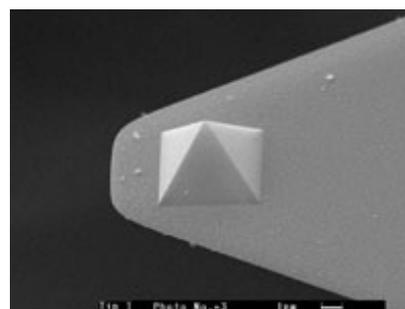
Figure 2.11. Principe de mesure de forces d'interaction entre une pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon.

b) La pointe et le "cantilever"

La pointe rigide est portée par un "cantilever" extrêmement flexible assurant la transduction du signal où elle se situe à l'extrémité libre du "cantilever". Il peut être de forme lamellaire ou triangulaire (Figure 2.12) et mesure de 23 à 300 μm de long, de 10 à 30 μm de large et de 0,5 à 5 μm d'épaisseur. Ceux utilisés le plus couramment sont en nitrure de silicium (Si_3N_4) ou en silicium et présentent des constantes de raideur variant de 0,01 à 100 N.m^{-1} .



(a)



(b)

Figure 2.12. Images MEB a) D'un "cantilever" triangulaire, b) D'une pointe AFM pyramidale.

Toute interaction entre la pointe et l'échantillon conduit à une inclinaison ou courbure (et parfois à une torsion) du "cantilever". Si l'inclinaison n'est pas excessive, elle sera proportionnelle à la force d'interaction pointe-surface. De façon à permettre la détection d'une quelconque inclinaison ou torsion, l'AFM utilise un petit laser venant frapper l'extrémité du "cantilever" sur la face opposée à la pointe. La réflexion du rayon laser est dirigée sur une photodiode et c'est la variation du point d'incidence du rayon réfléchi sur la photodiode qui mesure une quelconque courbure ou torsion du "cantilever", et donc l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Ce mécanisme optique permet la détection de forces variant de 10^{-7} à 10^{-12} N. Suivant les dimensions de la pointe du "cantilever", une erreur peut être introduite lors de l'imagerie d'une surface. En effet, la pointe utilisée est de forme pyramidale avec un angle d'ouverture de 37° .

c) Les différents modes d'imagerie

- Le mode contact

Le balayage est obtenu par un mouvement de la pointe (ou de l'échantillon). La pointe est montée sur un support piézoélectrique (ou scanner piézo) qui, en plus de permettre le balayage en (xy) grâce au déplacement de la pointe, contrôle également son mouvement selon l'axe z. Ce type d'élément subit une altération de ses dimensions de l'ordre de 1 nm.V^{-1} . En conséquence, quand la pointe arrive au contact d'une bosse ou d'un creux, il y a changement de la force d'interaction. Grâce à une boucle d'asservissement, ce changement conduit à une approche ou à un éloignement de l'échantillon par rapport à la pointe de façon à maintenir cette force d'interaction constante et égale à la valeur fixée par l'expérimentateur, associant ainsi une valeur z à chaque paire xy. Les données sont enregistrées par l'ordinateur puis utilisées pour la reconstitution d'une pseudo-image tri-dimensionnelle de la surface de l'échantillon.

- Le mode tapping

En plus du mode contact traditionnel décrit ci-dessus, les AFM récents comprennent un autre mode de balayage, appelé mode "tapping" ou acoustique résonnant. Ce mode utilise une excitation acoustique de la pointe avec une ligne de base en hauteur, une fréquence et une amplitude qui sont prédéfinies. Les altérations de ces paramètres dues à une interaction de la pointe avec l'échantillon sont fonction de la topographie de ce dernier. De la même façon que pour le mode contact, ces données sont utilisées par l'ordinateur pour générer une pseudo-image tri-dimensionnelle de la surface de l'échantillon. En dépit des difficultés à définir des paramètres expérimentaux, tels que l'amplitude (jusqu'à 20 nm) et la fréquence (normalement comprise entre 10 et 40 kHz pour des mesures en solution aqueuse, mais s'étendant jusqu'à 650 kHz), le mode tapping mène dans la plupart des cas à une meilleure résolution, en minimisant de plus les

dommages occasionnés aux échantillons mous. Les déplacements de phase de l'oscillation de la pointe par rapport au signal de contrôle, induits par l'interaction de la pointe avec un échantillon hétérogène peuvent aussi être utilisés pour obtenir une cartographie supplémentaire de sa surface.

- Le mode contact et mesure de conductivité

Dans un autre mode AFM, appelé AFM avec mesure de courant (Current Sensing AFM - CS-AFM), une pointe conductrice est utilisée pour obtenir simultanément une image de la topographie et une image en courant de la surface. Ce mode permet aussi d'enregistrer une courbe courant-tension en un point sélectionné de l'image, là où l'on veut obtenir des caractéristiques électriques de cette même surface.

d) Appareillage

L'équipement AFM commercial PicoScan 2100 (Molecular Imaging) que j'ai utilisé comprend :

- un contrôleur (PicoSPM I) qui permet la gestion du scanner et l'acquisition des données recueillies à l'aide du photodétecteur,
- un scanner large zone (100 μm x 100 μm),
- une base supportant le scanner et son photodétecteur. La base est équipée d'un dispositif de micro positionnement en x, y de l'échantillon.
- un système de visualisation optique du "cantilever" grâce à un zoom optique complété par une caméra permettant la numérisation, l'exploitation et la sauvegarde des images observées.

L'ensemble zoom/caméra est situé à la verticale du système / pointe et permet ainsi un pré positionnement indispensable de la pointe sur une zone prédéterminée de l'échantillon avec une précision de l'ordre du micromètre. Cet équipement AFM permet de travailler en mode contact, en mode acoustique résonnant (mode tapping) ou encore en mode contact avec mesure de conductivité (mode current sensing).

2.3.3. Diffraction des RX.

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus

ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec les rayons X, et à analyser l'intensité qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme.

La source de rayons X est un tube sous vide constitué de :

- sources d'électrons : électrons émis par effet thermoïonique à partir d'un filament chauffé (K). La chaleur apporte une énergie suffisante pour que des électrons quittent leur support. Ces électrons sont soumis à une tension accélératrice qui leur confère une grande énergie. Ceux-ci sont ensuite freinés brutalement par une cible en tungstène (A) (bloc de freinage). Le faisceau électronique bombarde la cible appelée anode ou anti-cathode. Le ralentissement des électrons par les atomes de la cible provoque un rayonnement continu de freinage : les rayons X.

Ces 3 éléments sont nécessaires simultanément, sinon il n'y a pas de production de rayons X.

Les expériences de diffraction de rayons X ont été effectuées avec un générateur BRUKER D8 ADVANCE équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu K\alpha} = 1,54050 \text{ nm}$).

2.3.4. Fluorescence X.

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non destructive de l'échantillon. Elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux.

L'appareil de fluorescence X comprend deux éléments essentiels : le système de production du rayonnement excitateur (tube à rayons X) et le système d'analyse et de détection (compteur proportionnel et électronique associé).

L'analyse quantitative sert à différencier et à caractériser les matériaux. Le phénomène de fluorescence X résulte de l'interaction photon-matière. Certaines substances ont la propriété de réémettre un rayonnement différent de celui reçu (s'il a une énergie suffisante). Le rayonnement de fluorescence est caractéristique du matériau excité et peut permettre de déterminer des épaisseurs de dépôts.

2.4. Références

1. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie*, Eds Masson, 1982.
2. I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, *Compr. Treatise. Electrochem*, 1984, 9, 61.
3. C. Gabrielli “use and applications of electrochemical impedance techniques”, 1990.
4. K. Msellak, thèse, 2003, Reims.
5. A. Olivier, J.P. Chopart, J. Douglade, C. Gabrielli. B, Tribollet, J. *Electroanal. Chem*, 1987, 227, 275.
6. O. Aaboubi, J.P. Chopart, J. Douglade, A. Olivier, C. Gabrielli. B, Tribollet, J. *Electrochem. Soc*, 1990, 137, 1796.
7. O. Aaboubi, thèse 1991, Reims.
8. O. Devos, O. Aaboubi, J.P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier, *Electrochemistry*, 1999, 67, 180
9. A. Olivier, J.P. Chopart, J. Amblard, E. Merienne, O. Aaboubi, *Models in Chem*, 2000, 137 (2-3), 213.
10. C. Deslouis, O. Gil, B. Tribollet, *Fluid. Mech*, 1990, 215, 85.
11. V. Ye Nakoryakov, A.P. Budukov, O.N. Kashinsky, P.I. Geshev. *Electrodifussion Method of Investigation into the Local Structure of Turbulent Flows*, Eds, V.G Gasenko, Novosibirsk, 1986.
12. K.L. Rabah, J-P. Chopart, M. Uhlemann, Annual report 2004 GHMFL, Grenoble.
(<http://ghmfl.grenoble.cnrs.fr/Totaleactualites.htm>)
13. R. Castaing, thèse, ONERA n° 55 1952.
14. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Applied Physics Letters*, 40(2), 1982, 178.
15. G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht, C. F. Quate, *Europhysics Letters*, 3(12), 1987, 1281.

CHAPITRE 3

Effet du champ magnétique sur les dépôts métalliques

3.1. Effet du champ magnétique sur la nucléation et la croissance du cuivre.

3.1.1. Introduction.

Le dépôt électrochimique des métaux est une technique utilisée depuis plus d'un siècle, cependant c'est un sujet qui continue à être très étudié vu l'importance industrielle qu'il représente et les progrès qui restent encore à obtenir sur les différentes techniques dans ce domaine. Ainsi, les dépôts réalisés sous magnétoélectrochimie présentent des aspects de croissance et de morphologie tels qu'ils représentent à eux seuls un très vaste champ d'investigations, de plus l'interprétation totale du rôle du champ magnétique demeure encore insuffisamment comprise en dépit des effets reconnus d'une induction magnétique sur le transport de matière.

Les effets observables d'un champ magnétique sur la morphologie (paragraphe 1.3.3 du chapitre 1) d'un dépôt électrochimique nous ont amenés à chercher les autres effets d'un champ perpendiculaire sur le phénomène de nucléation-croissance.

La nucléation dépend de l'état de surface du substrat (possibilité ou non d'épitaxie, c'est-à-dire de recopier le réseau cristallin du substrat de base pour les premières couches atomiques déposées) alors que la croissance des germes est régie suivant les cas, soit par le transport par diffusion des espèces réagissantes, soit par le processus de transfert électronique. Ainsi le problème de nucléation-croissance comporte deux facettes distinctes qui doivent être considérées : la connaissance de la surface support (physique de la surface) et le mode de nucléation-croissance du dépôt métallique sur cette surface (physique de la croissance).

Pour contrôler la croissance il est nécessaire de comprendre comment le dépôt se forme à l'échelle atomique dès les premiers instants.

Certains travaux ont montré la complexité du phénomène qui dépend de plusieurs facteurs à la fois comme la tension appliquée, la composition de l'électrolyte, l'état de surface...

La littérature est très abondante sur ce sujet, on peut citer parmi les chercheurs pionniers dans ce domaine Scharifker et Hills [1,2] qui avaient discuté du modèle mathématique [3-6] décrivant la nucléation suivant deux modes caractéristiques : nucléation instantanée ou nucléation progressive. En traitant le phénomène de nucléation-croissance et en présentant ces courants dans une forme adimensionnelle sur plusieurs systèmes (Ag, Zn,.... sur carbone vitreux), ils avaient montré que l'analyse des courants transitoires $I(t)$ donne des informations sur la densité, la vitesse et le type de nucléation. Pour eux les nucléations instantanée et progressive peuvent être caractérisées à l'aide du courant maximal I_m et du temps t_m qui lui correspond tels qu'ils sont montrés sur la figure (3.1) :

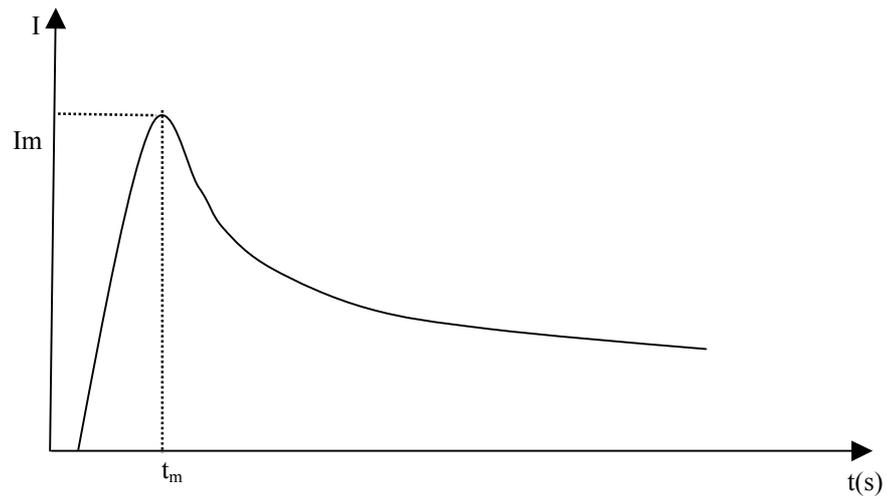


Figure 3.1. Courant transitoire $I(t)$ de la nucléation-croissance de l'oxyde d'indium (référence 1)

L'allure de la courbe (figure 3.1) est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation-croissance sous contrôle diffusionnel. Le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes et l'accroissement de leur superficie jusqu'à atteindre un maximum (t_m , I_m) puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire. Il peut être exprimé par un modèle mathématique (donné au paragraphe 3.1.3) représentant une nucléation 3D à régime instantané ou progressif.

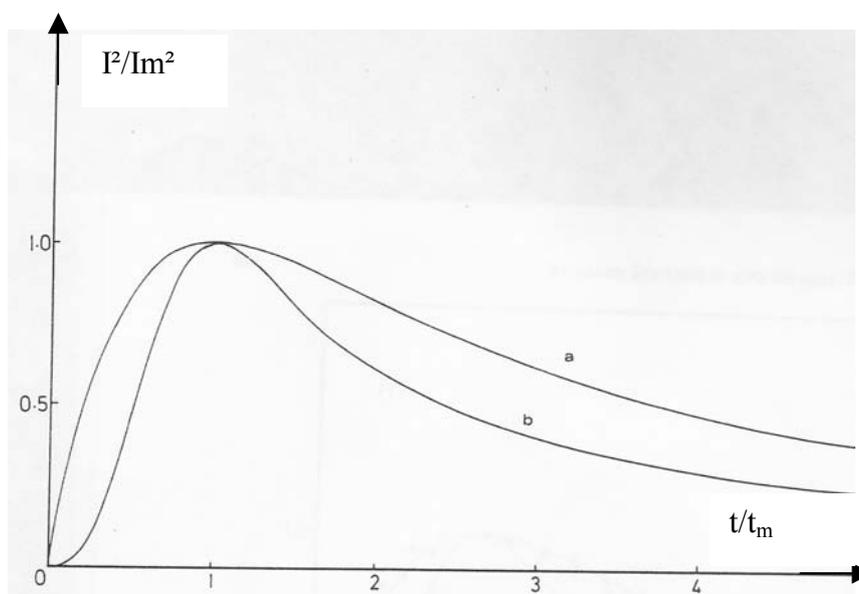


Figure 3.2. Transitoires normalisés I^2/I_m^2 pour une nucléation progressive (b) et une nucléation instantanée (a) (référence 1)

La figure (3.2) montre les courbes théoriques adimensionnelles d'une nucléation instantanée et progressive sachant que la nucléation instantanée se caractérise par une vitesse de nucléation-croissance très importante et une faible formation de sites actifs alors que pour une nucléation progressive, la vitesse est lente mais le nombre de sites actifs est important. Les nucléations instantanée et progressive peuvent être considérées comme des cas extrêmes d'un phénomène plus général de nucléation hétérogène sur un nombre fini de sites actifs sur une surface d'électrode [7].

Dutra et al, [8] ont étudié la nucléation du cuivre sur un substrat de titane sous certaines conditions expérimentales. Ils ont remarqué que ce phénomène dépend fortement de la tension appliquée et de la température et que l'agitation de la solution électrolytique modifie la nucléation et la croissance pour les forts potentiels cathodiques.

Prosini [9] et Zhang [10] se sont intéressés à l'effet du traitement de surface sur la nucléation-croissance. Prosini, en étudiant la croissance du cuivre-indium sur le molybdène avait remarqué que le traitement de surface par l'ammoniaque peut enlever la couche d'oxyde de la surface de l'électrode ce qui change la structure morphologique du dépôt. Ainsi des substrats non traités reçoivent une nucléation instantanée. Alors que sur des substrats traités par l'ammoniaque il avait trouvé une nucléation progressive avec croissance 3D et une densité importante de grains de petite taille. D'après Zhang, le mécanisme de nucléation est modifié si on porte la couche d'oxyde de titane à haute température. Ainsi un traitement de la couche d'oxyde de titane par plasma à forte température ou forte pression mène à bloquer les sites d'activation ce qui forme une barrière au transfert électronique et donne par conséquent une nucléation progressive.

L'étude de la nucléation du cuivre sur un substrat de carbone vitreux menée par Pesic et al, [11], a montré la dépendance du phénomène suivant certaines conditions expérimentales ; par exemple, en augmentant le pH et la concentration de la solution ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$), la densité de nucléation diminue mais la taille des germes augmente contrairement à ce qui se passe quand le potentiel appliqué est augmenté. Ils ont également analysé les effets de l'électrolyte support et de la température sur la nucléation ; pour un pH égal à 1 sans électrolyte support, la nucléation du cuivre est instantanée mais pour un pH égal à 3 avec électrolyte support la nucléation est progressive.

La cinétique de la nucléation du cuivre a été aussi examinée par Chang et al. [12] Ils ont utilisé une solution de ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) et des substrats en titane couverts d'une fine couche d'oxyde de titane (2 à 3 nm). Bien que la présence de cette couche isolante soit supposée bloquer le transfert de charge, une nucléation significative est observée. Ils ont proposé un mécanisme par effet tunnel pour expliquer une telle nucléation.

Comme Chang et al, Delplancke et al, [13,14] ont étudié l'influence de la couche d'oxyde de titane sur la nucléation pendant l'électrodeposition du cuivre. Ils ont montré que la couche d'oxyde de titane est résistive et que la densité de nucléation diminue avec elle

Magagnin et al, [15] ont travaillé sur la nucléation du cuivre sur un substrat de nitrure de titane. Cette couche considérée comme barrière, est formée à l'aide d'un processus PVD (Evaporation plasma). L'analyse des courants transitoires montre une nucléation instantanée suivie d'une croissance contrôlée par la diffusion.

Dans une récente étude au laboratoire menée par Msellak [16], le phénomène de nucléation-croissance a été étudié dans un bain de cuivre sous champ magnétique parallèle à l'électrode de travail (carbone vitreux, titane oxydé ou non). Avec ses conditions expérimentales il a montré que le champ magnétique (modéré ou intense) ne modifiait pas les régimes de germination mais l'analyse morphologique a révélé une diminution notable du nombre moyen des cristallites et une augmentation de leur taille moyenne.

Dans ce chapitre, nous allons reporter les études faites sur la nucléation et la croissance du cuivre sur un substrat de titane oxydé sous champ magnétique perpendiculaire à la surface du substrat et présenter les différentes caractérisations de ces dépôts.

Une analyse des courants transitoires $I(t)$ et une analyse morphologique des cristallites faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage seront ainsi montrées en comparant nos résultats avec ceux de Msellak [16].

Dans la deuxième partie, nous allons étudier l'effet du champ magnétique sur la structure cristalline, la morphologie et la composition des codépôts de cobalt fer en comparant les codépôts obtenus sous champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'électrode de travail.

Nous commencerons par un bref aperçu sur les modèles théoriques de nucléation et croissance permettant d'analyser les courants transitoires.

3.1.2. Théorie.

Les premiers stades d'une électrodeposition métallique sont souvent associés à des processus de nucléation à deux ou trois dimensions.

La densité des germes ainsi formés est fortement dépendante du potentiel cathodique appliqué d'où la nécessité d'établir une relation exacte entre le potentiel et la cinétique de la nucléation.

Les premières descriptions de la croissance des germes sous contrôle diffusionnel sont basées sur l'hypothèse que le transfert d'ions en germes ou nuclei individuels se fait à une dimension c'est-à-dire en diffusion linéaire. Ce n'est que quelque temps plus tard que compte tenu de la

petite taille du germe, la croissance pourrait être mieux décrite en termes d'une diffusion sphérique localisée.

Le courant dû à la nucléation-croissance d'un seul germe hémisphérique à un instant t est :

$$I_{1,t} = \frac{zF\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (3.1)$$

D : coefficient de diffusion.

C : concentration en solution de l'espèce réagissante.

zF : charge molaire

M, ρ : masse molaire et densité du matériau déposé.

Le courant total est pris comme étant la somme de tous les courants individuels :

$$I_{N,t} = \sum_1^N I_{i,\tau} \quad (3.2)$$

$I_{i,\tau}$: courant pour un germe individuel i d'un age τ et N le nombre total des nuclei. Si la nucléation initiale est effectivement instantanée, tous les germes seront de même age et se développeront à la même vitesse et donc la relation (3.2) peut être simplifiée suivant :

$$I_{N,t} = NI_{1,\tau} = \frac{zF\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}Nt^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (3.3)$$

Cependant, plusieurs auteurs [17,18] par mesures du courant et observations microscopiques, ont montré que la vitesse de croissance des cristallites est nettement moins importante que celle prévue par l'équation (3.3) ce qui veut dire qu'elle est inférieure au produit de N fois la vitesse de croissance d'une cristallite isolée. Ceci montre qu'il faut prendre en considération les interactions mutuelles qui deviennent importantes durant la croissance.

D'autres analyses effectuées à partir des courbes $\log I = f(\log t)$ montrent (figure 3.3) qu'il y a une transition de $I(t^{3/2})$ à $I(t^{1/2})$ ce qui signifie qu'un régime progressif est détecté durant les premiers stades de transitoires I(t).

Après ces premiers instants, le courant est déterminé par la relation :

$$I(t) = \frac{2zFAN_{\infty}\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}t^{1/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (3.4)$$

A : constante de la vitesse de nucléation dans l'état stationnaire par site.

N_{∞} : densité des sites actifs.

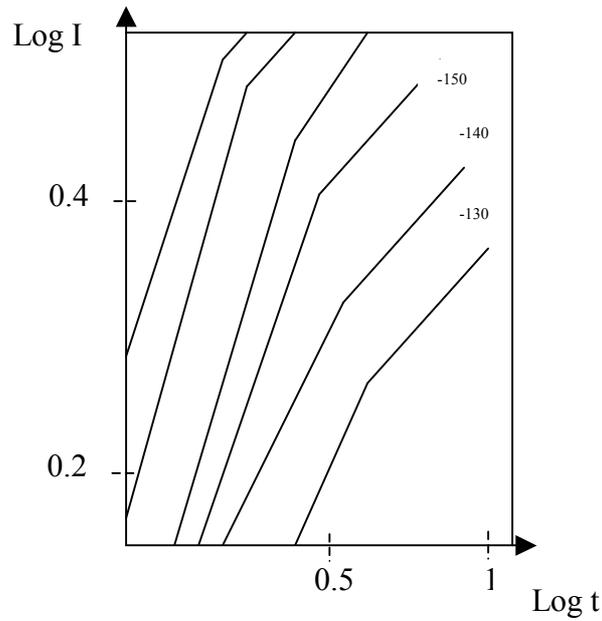


Figure 3.3. $\text{Log } I = f(\text{log } t)$ montrant la transition de $I(t^{3/2})$ à $I(t^{1/2})$ référence 1.

Après la période progressive, plusieurs sites de nucléation sont arrêtés et un comportement instantané prend la suite avec un certain délai qui correspond à une période au cours de laquelle les nuclei sont toujours produits à une vitesse comparable à leur croissance. Cette image semble être une caractéristique générale de la nucléation dans un certain nombre de systèmes où la nucléation-croissance est contrôlée par le transfert de masse.

3.1.3. Le courant transitoire.

On considère un lot de germes hémisphériques distribués aléatoirement sur la surface qui croissent sous contrôle diffusionnel (figure 3.4). Chaque zone de diffusion hémisphérique se développe avec une vélocité radiale telle que le rayon δ est fonction du temps :

$$\delta(t) = (kDt)^{1/2} \quad (3.5)$$

k : constante numérique déterminée par les conditions expérimentales.

Pour les temps courts, le courant doit être donné par l'équation (3.3) mais puisque les rayons des zones de diffusion évoluent et se chevauchent, le déplacement de matière dans les plans voisins est gêné et la solution unique pour déposer les espèces est d'atteindre l'électrode perpendiculairement comme le montre la figure (3.5).

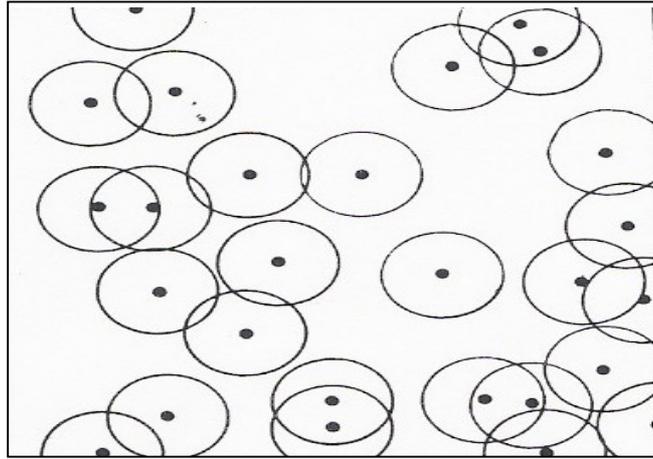


Figure 3.4. Plan schématique des germes hémisphériques (●) entourés par leurs zones de diffusion (référence 1)

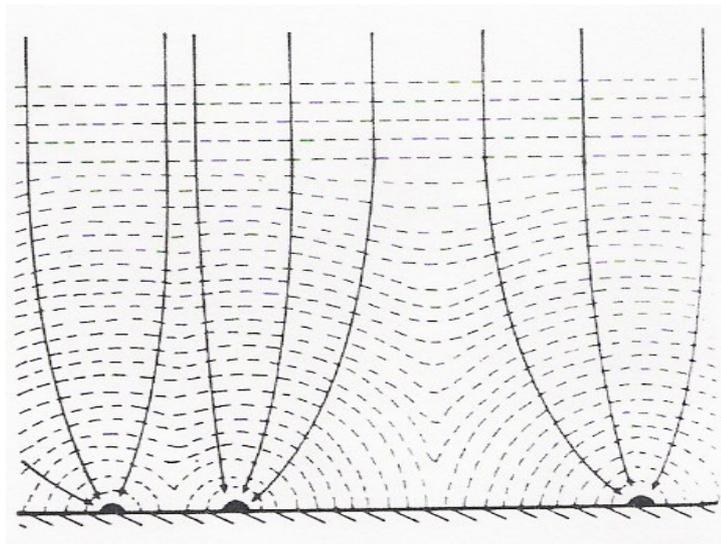


Figure 3.5. Représentation schématique du développement des zones de diffusion (référence 1)

L'aire planaire d'une zone de diffusion est donnée par :

$$S(t) = \pi\delta^2(t) = \pi kDt \quad (3.6)$$

Si à l'instant initial ($t = 0$), N centres de nucléation sont instantanément créés par unité de surface, à un temps t on aura une partie de la surface couverte de zones de diffusion, on a alors :

$$\theta_x = N\pi kDt \quad (3.7)$$

avec θ_x : la fraction de surface couverte par les zones de diffusion sans prendre en considération le chevauchement.

Si N centres sont aléatoirement distribués sur la surface de l'électrode, la fraction de surface effectivement couverte, θ peut être liée à θ_x par le théorème d'Avrami [19] suivant :

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_x) \quad (3.8)$$

La conservation de masse fait que la quantité de matière entrant dans les zones de diffusion doit être égale à la quantité incorporée dans les germes en évolution et du fait que le système est sous contrôle diffusionnel, il est nécessaire d'utiliser l'équation de Cottrell ; la densité du courant de toute la surface de l'électrode est donc :

$$I = \frac{zFD^{1/2}C\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (3.9)$$

A des temps très courts, $N\pi kDt \ll 1$ et

$$1 - \exp(-N\pi kDt) \approx N\pi kDt \quad (3.10)$$

En conséquence quand $Nt \rightarrow 0$, (3.9) devient :

$$I_{Nt \rightarrow 0} = zFD^{3/2}C^{1/2}Nkt^{1/2} \quad (3.11)$$

Ce courant doit être identique à celui qui correspond à N germes hémisphériques isolés c'est-à-dire celui décrit par l'équation (3.3).

En faisant l'égalité des expressions (3.3) et (3.9) on obtient l'expression de k :

$$k = (8\pi CM / \rho)^{1/2} \quad (3.12)$$

En revanche si la nucléation est progressive c'est-à-dire si le nombre de sites suit la relation suivante :

$$N(t) = AN_{\infty}t \quad (3.13)$$

alors

$$\theta_x = \int_0^t AN\pi k' D t dt = AN_{\infty}\pi k' D \frac{t^2}{2} \quad (3.14)$$

et

$$I = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-AN_{\infty}\pi k' D \frac{t^2}{2}\right) \right] \quad (3.15)$$

k' est évalué en prenant la limite quand $AN_{\infty}t \rightarrow 0$, et donc pour une nucléation progressive k' est donné par :

$$k' = \frac{4}{3} (8\pi CM / \rho)^{1/2} \quad (3.16)$$

Dans chaque cas, le courant atteint un maximum puis il approche le courant limite de diffusion pour une électrode plane.

Le courant I_m et le temps t_m correspondant au maximum peuvent être évalués. Leurs expressions pour les nucléations progressive et instantanée sont données dans le tableau 3.1.

En résumé, les densités de courants transitoires peuvent être décrites par un modèle mathématique représentant une nucléation 3D sous contrôle diffusionnel tel que :

$$j = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (3.17) \quad \text{Pour une nucléation instantanée}$$

$$j = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2AN\pi kDt^2}{3}\right) \right] \quad (3.18) \quad \text{Pour une nucléation progressive}$$

Dans chaque cas nous retrouvons une partie croissante du courant (entre crochets) caractérisée par le nombre de sites actifs N et la vitesse de nucléation A ; et une autre partie décroissante du courant caractérisée par l'équation de Cottrell ($j = zFD^{1/2}C / \pi^{1/2}t^{1/2}$) pour un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

Tableau 3.1. Les expressions de t_m et I_m pour les nucléations progressive et instantanée

Nucléation instantanée	Nucléation progressive
$t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD}$	$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_{\infty}\pi k' D}\right)^{1/2}$
$I_m = 0.6382zFC(kN)^{1/2}$	$I_m = 0.4615zFD^{3/4}C(k' AN_{\infty})^{1/4}$
$I_m^2 t_m = 0.1629(zFC)^2 D$	$I_m^2 t_m = 0.2598(zFC)^2 D$
$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2$	$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2$

Les équations (3.17) et (3.18) ne sont pas faciles à exploiter pour analyser les courants transitoires, c'est pour cette raison qu'il est d'usage de convertir ces équations et les résultats expérimentaux dans une forme adimensionnelle donnée dans le tableau (3.1).

3.1.4. Conditions experimentales d'etude.

Nous avons utilise un montage electrochimique classique a trois electrodes comme decrit au chapitre 2. Il contient :

- une electrode de travail en titane circulaire verticale de 1cm^2 de surface couverte d'une couche d'oxyde superficielle.
- Une contre electrode en cuivre de surface superieure a celle de l'electrode de travail. L'oxydation de la contre electrode evite l'appauvrissement de la solution en Cu^{2+} durant l'electrodeposition du cuivre.
- Une electrode de reference qui est soit un barreau en cuivre ($E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V/ESH}$) soit une electrode au sulfate de mercure saturee (Tacussel) $E^\circ = 0,65 \text{ V/ESH}$.

La cellule est constituee d'une double paroi en verre permettant une circulation d'eau a 25°C . Les trois electrodes sont reliees a un potentiostat/galvanostat Radiometer pilote par un ordinateur equipe du logiciel Voltmaster.

Le choix du titane oxyde en surface comme electrode de travail est fait pour minimiser l'influence epitaxiale. Quant a l'etat de surface, il est evidemment controle avant chaque experience ; la surface est polie en respectant le protocole experimental decrit au chapitre 2. Tout de suite apres, pour creer la couche d'oxyde superficielle, l'electrode est trempee dans une solution d'eau oxygenee (H_2O_2) pendant 30 secondes puis rincee a l'eau distillee et enfin avec la solution d'etude.

Le bain electrolytique est constitue d'une solution de sulfate de cuivre en milieu acide ($\text{CuSO}_4 0,1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Les produits utilises sont de qualite analytique. Une fois les depots elabores, on procede a l'etude morphologique des cristallites a l'aide d'un microscope electronique a balayage.

3.1.5. Exploitation des resultats experimentaux.

3.1.5.1. Les courbes courant-tension.

La figure (3.6) montre les courbes densite de courant-tension pour differentes intensites du champ magnetique et une concentration egale a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en sulfate de cuivre. Elles permettent de determiner les potentiels correspondant au regime diffusionnel.

Quelque soit l'intensite du champ magnetique, le courant commence a croitre a partir de $0,2 \text{ V/Cu}$. Il augmente jusqu'a atteindre une valeur limite a partir de $0,3 \text{ V/Cu}$ ou on observe un plateau de diffusion.

Les courants limites cathodiques augmentent avec l'amplitude du champ magnetique impose, cette variation sera detaillee et analysee au chapitre 4.

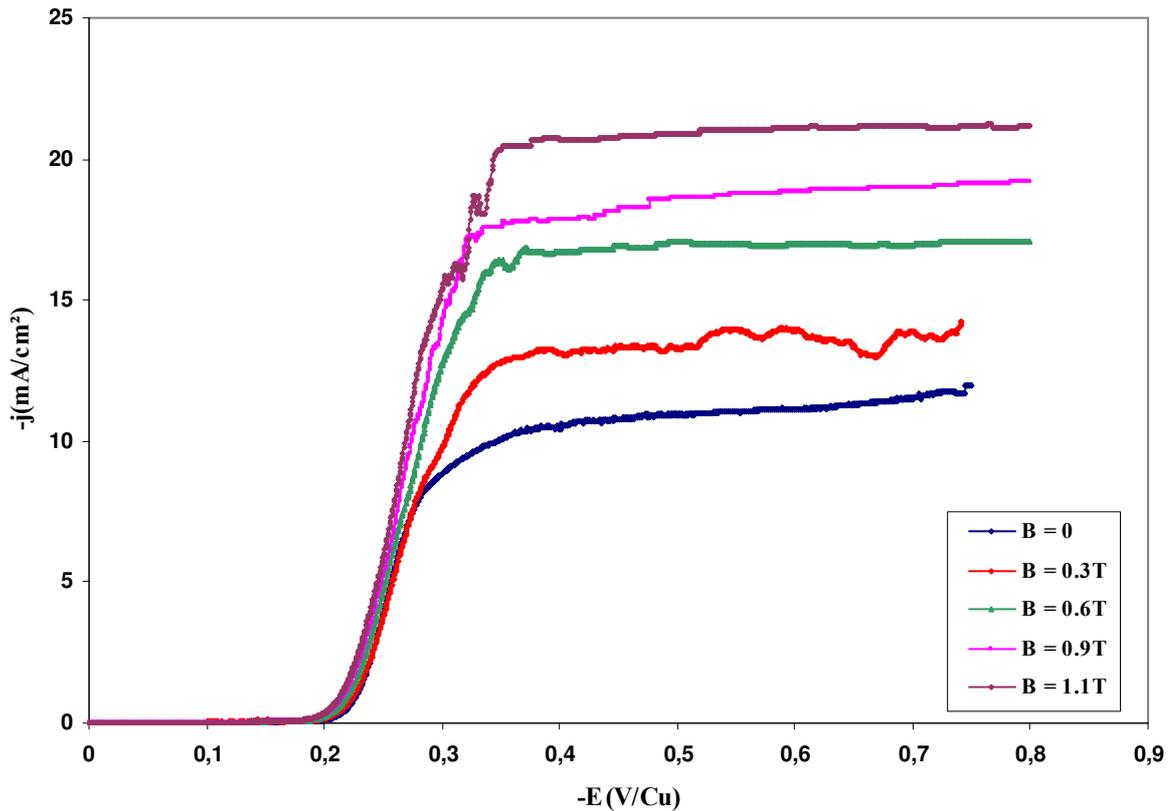


Figure 3.6. Courbes densité de courant – potentiel sur cuivre $S = 1 \text{ cm}^2$
 $C = \text{CuSO}_4 0,1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $B \uparrow$

3.1.5.2. Transitoires du courant en absence du champ magnétique.

La figure (3.7) montre les transitoires $j(t)$ obtenues à différentes valeurs du potentiel appliqué (- 400 à - 600 mV/Cu) pour un dépôt de cuivre sur titane oxydé et en absence d'induction magnétique ($C = \text{CuSO}_4 0,1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$)

Chaque courbe débute par un pic de courant capacitif provenant de la charge de la double couche puis le courant croît du fait de l'augmentation du nombre des germes et la croissance individuelle de chaque germe. Durant cette période le transport des espèces électroactives vers les sites actifs se fait à travers des zones de diffusion hémisphériques développées autour de chaque site ; le rayon de ces zones augmente avec le temps du fait de la croissance des germes et progressivement le recouvrement de ces zones a lieu conduisant ainsi à une zone de diffusion planaire. A partir de là, le courant décroît depuis la valeur maximale I_m et tend vers le courant limite correspondant au transfert de masse linéaire.

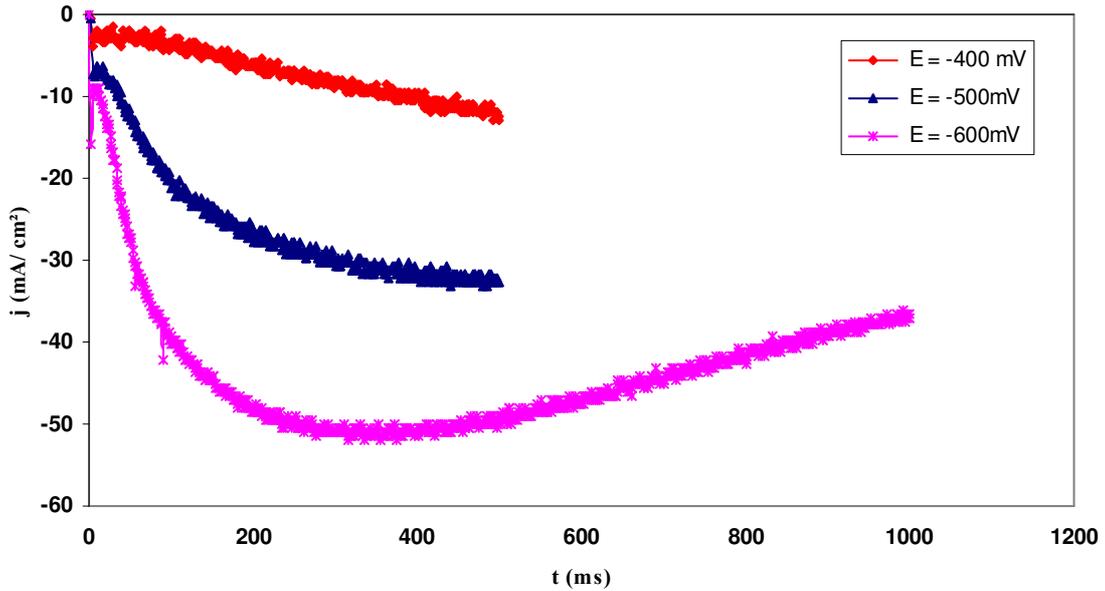


Figure 3.7. Transitoires $j(t)$ pour différents potentiels sur titane oxydé $S = 1 \text{ cm}^2$
 $C = \text{CuSO}_4 0,1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ $B = 0 \text{ T}$

3.1.5.3. Transitoires du courant en présence de champ magnétique.

L'allure des courbes $j(t)$ sous champ magnétique (figure 3.8) reste la même que la précédente. Néanmoins, le courant atteint son maximum approximativement deux fois plus vite que dans le cas précédent ($t_{\text{max } B = 1\text{T}} \approx \frac{1}{2} t_{\text{max } B = 0\text{T}}$). Ceci signifie que le champ magnétique agit sur la vitesse de nucléation en augmentant l'apport des espèces vers les sites actifs.

Le calcul de l'épaisseur moyenne du dépôt e (équation 3.19) pour le temps correspondant au maximum de la courbe à un potentiel $E = -600 \text{ mV/Cu}$ montre qu'on recouvre une surface beaucoup plus rapidement avec un champ magnétique perpendiculaire imposé ce qui montre l'efficacité de la convection magnétique à augmenter le flux de matière vers l'électrode de travail.

$$e = \frac{QM}{Fn\rho S} \quad (3.19)$$

Q , quantité de charge donnée par l'intégration de la courbe $I(t)$ entre $t = 0$ et $t = t_m$.

Tableau 3.2. Épaisseur moyenne du dépôt de cuivre à t_m . (équation 3.19).

$M = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $\rho = 8,9 \text{ g/cm}^3$; $S = 1 \text{ cm}^2$, $n = 2$; $E = -600 \text{ mV/Cu}$

B / T	t_m / ms	Q / mC	e / nm
0	335	14	5,1
1	182	10	3,7

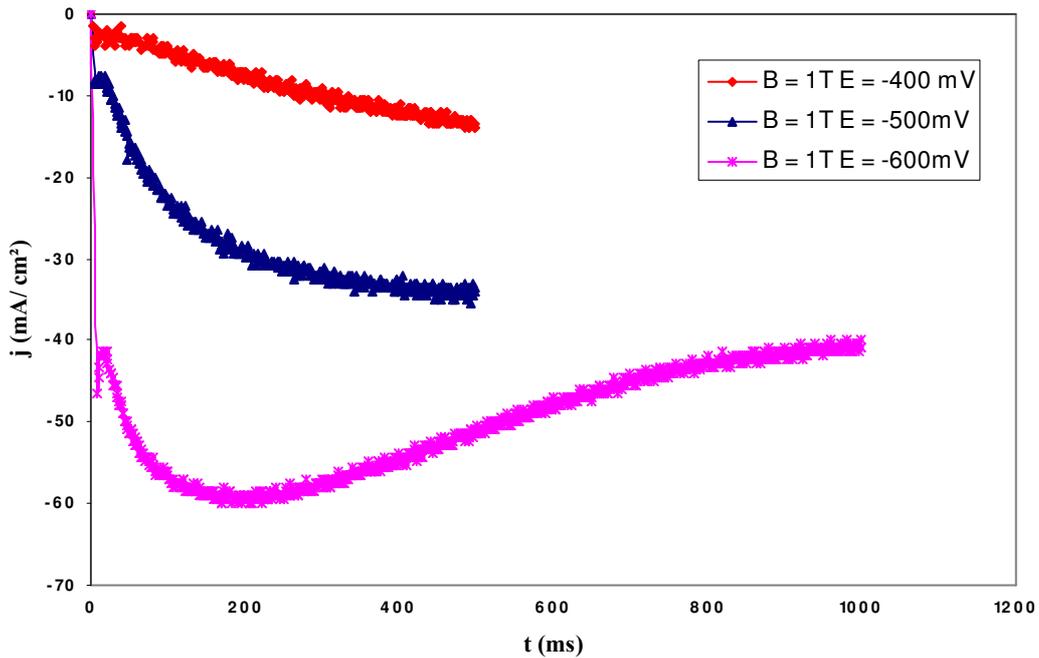


Figure 3.8. Transitoires $j(t)$ pour différents potentiels sur titane oxydé $S = 1 \text{ cm}^2$
 $C = \text{CuSO}_4 0, 1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0, 5 \text{ mol.L}^{-1}$ $B = 1T B_T$

3.1.5.4. Analyse numérique des transitoires.

Afin de déterminer le type de nucléation, il est nécessaire de mettre les équations des transitoires $j(t)$ sous une forme adimensionnelle donnée précédemment (tableau 3.1).

Ainsi pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (3.20)$$

Et pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (3.21)$$

La figure (3.9) montre des exemples caractéristiques de transitoires normalisées de courbes expérimentales et les courbes théoriques correspondant à des nucléations progressive et instantanée.

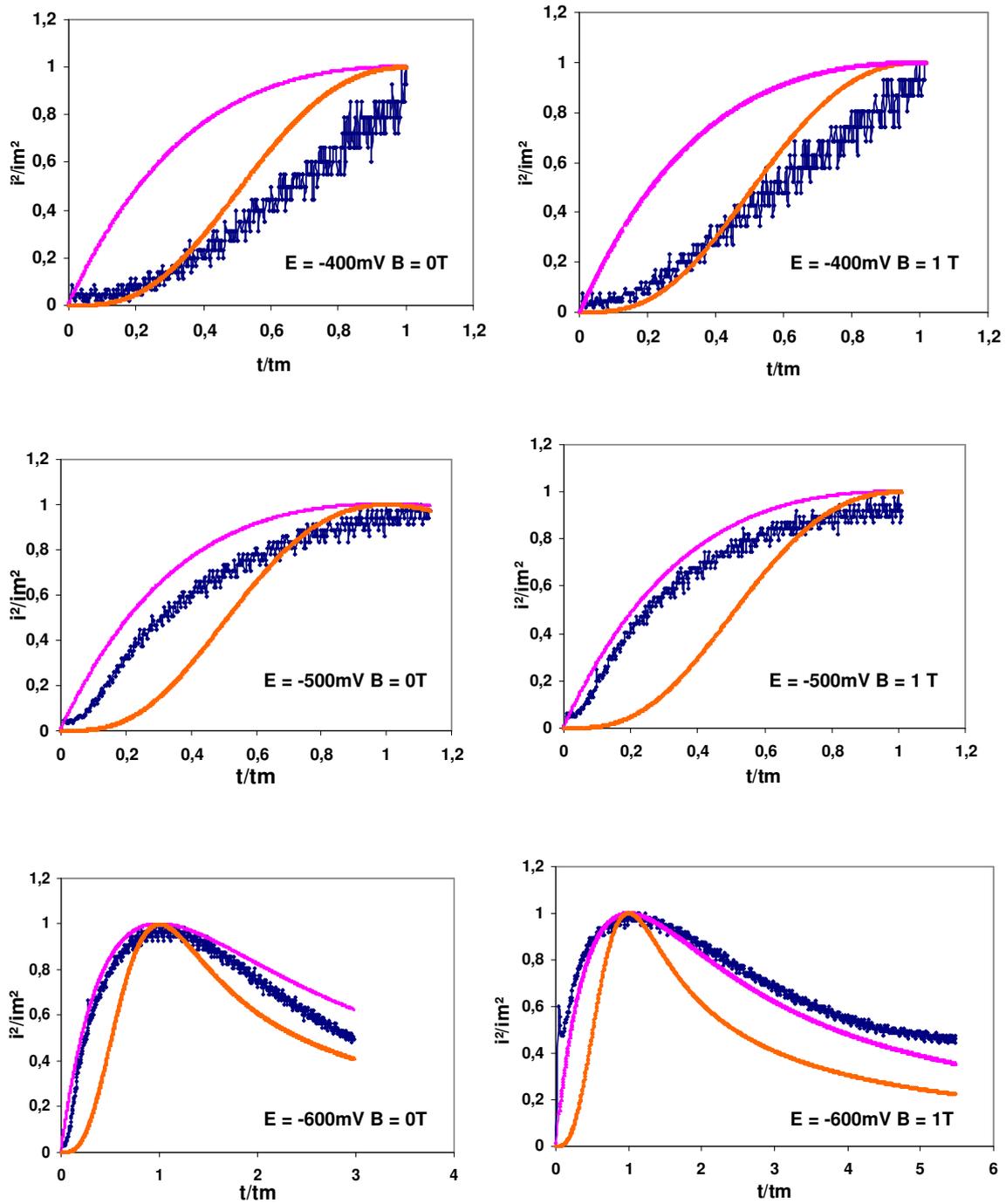


Figure 3.9. Transitoires du courant normalisés i^2/i_m^2 en fonction de t/t_m sur titane oxydé $S = 1\text{ cm}^2$ $C = \text{CuSO}_4\ 0,1\text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\text{ mol.L}^{-1}$; $B \uparrow$

Courbe expérimentale ———
 Nucléation progressive ———
 Nucléation instantanée ———

En comparant les différentes courbes, il est clair que le champ magnétique n'a pratiquement pas d'effet sur le type de nucléation qui n'est ici contrôlée que par la surtension imposée ; on retrouve d'ailleurs le résultat classique qui montre le passage d'une nucléation de type progressif à une nucléation de type instantané lorsque la surtension cathodique augmente.

Lors d'une nucléation instantanée, la vitesse de croissance augmente avec le temps mais le nombre de sites actifs reste égal à sa valeur initiale [20]. Le calcul d'épaisseurs nous a montré qu'avec un champ magnétique, une surface est plus rapidement couverte ce qui peut vouloir dire que le champ magnétique augmente le nombre des sites actifs ou agit sur l'accroissement des germes déjà déposés.

Pour un potentiel appliqué égal à -600 mV/Cu les transitoires sont caractéristiques d'une nucléation de type instantanée avec ou sans champ magnétique (figure 3.9) on peut donc à l'aide de la relation liant la valeur de t_m à celle du nombre de sites actifs N (tableau 3.1) déterminer ce dernier dans les deux cas.

$$t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD}$$

Pour le cuivre ($D = 6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), avec $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de CuSO_4 on obtient sans champ magnétique ($t_m = 335 \cdot 10^{-3} \text{ s}$) une valeur de N égale à $1,27 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et pour une induction de 1 T ($t_m = 182 \cdot 10^{-3} \text{ s}$), une valeur N égale à $2,35 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, c'est-à-dire sensiblement deux fois plus élevée.

A priori, une telle différence (facteur 2) n'est pas significative pour un phénomène de germination et doit être corroborée ou infirmée par d'autres expériences. Nous disposons au laboratoire d'un microscope électronique à balayage (voir chapitre 2) qui permet des analyses des dépôts dans les premiers instants.

Nous avons donc réalisés plusieurs dépôts pour observer à la précision de cet appareil des cristallites. Celles-ci sont élaborées dans les conditions expérimentales correspondant à des tensions de -400 et -500 mV/Cu appliquées pendant $0,5$ seconde (figure 3.10). Pour chaque expérience (réalisée sur une électrode de 1 cm^2), on analyse systématiquement la surface en dénombrant et en mesurant la taille des cristallites sur l'ensemble de la surface. Pour ceci, on « découpe » l'électrode en zones carrées de 1 mm^2 et on effectue plusieurs microphotographies sur chaque zone de façon à obtenir une valeur moyenne par zone [16].

A champ magnétique nul, les cristallites observables ne sont pas nombreuses et leur taille n'est pas très importante. Avec l'application d'un champ magnétique de $0,9 \text{ T}$, le nombre des

crystallites visibles augmente et leur taille reste sensiblement la même (tableau 3.3). Il est à noter que la répartition des cristallites est homogène sur l'ensemble de la surface avec ou sans induction magnétique imposée. Ce résultat diffère de celui qui avait été trouvé lorsque le champ magnétique appliqué était parallèle à la surface de l'électrode puisque dans ce dernier cas, le champ magnétique parallèle à l'électrode de travail était responsable d'une augmentation de la taille moyenne des cristallites, d'une diminution de leur nombre moyen et d'une inhomogénéité de répartition sur la surface de l'électrode [16].

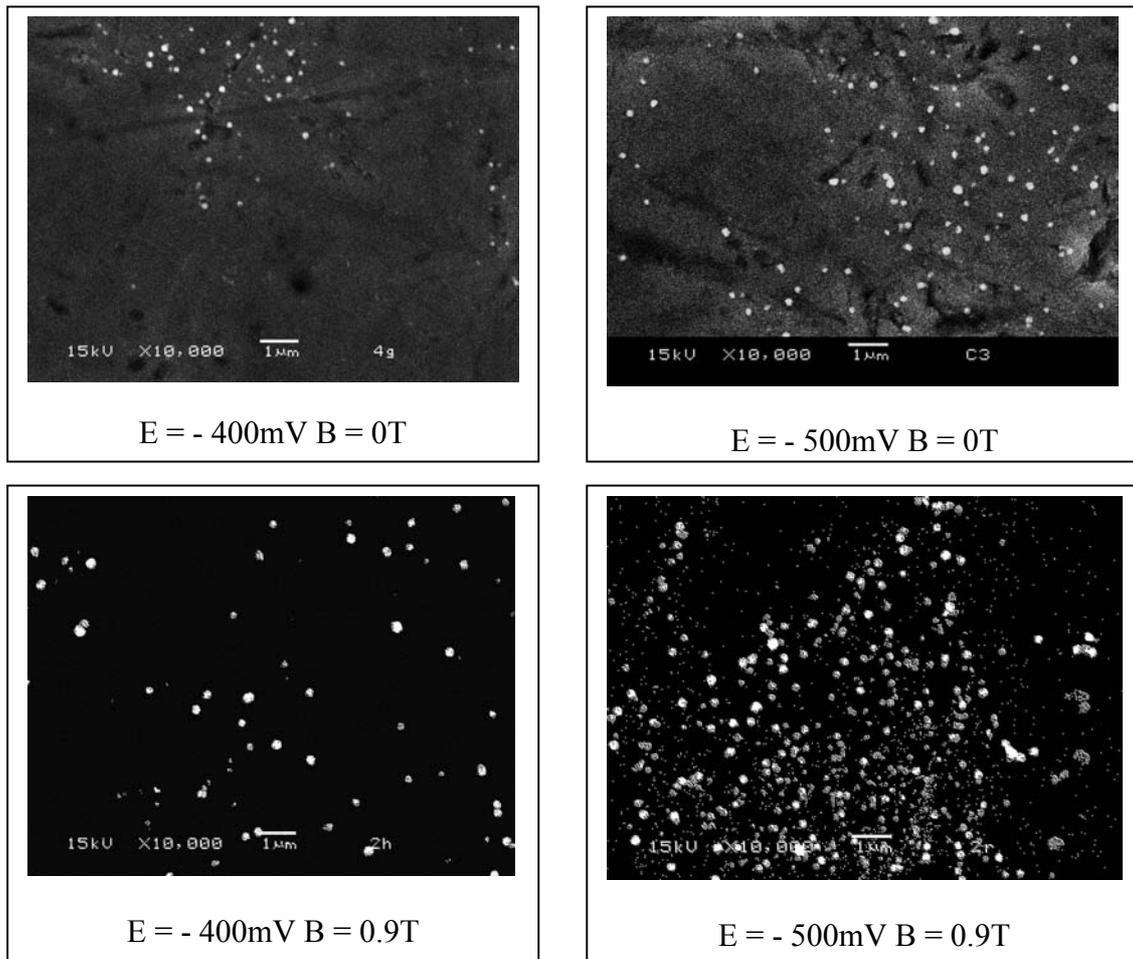


Figure 3.10. Images MEB des cristallites déposées pendant 0,5 s pour différents champs magnétiques et potentiels appliqués sur titane oxydé. $S = 1 \text{ cm}^2$ $C = \text{CuSO}_4 0,1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ $B \perp$

Tableau 3.3. Taille et nombre moyens des cristallites électrodéposées

B / T	- E / mV	Nombre moyen/ mm ⁻²	Taille moyenne/μm
0	400	45	1.28
0.9	400	68	1.39
0	500	98	1.89
0.9	500	168	2.01

Ainsi une analyse des microphotographies MEB (figure 3.10) des germes obtenus pour un même potentiel appliqué semble confirmer l'augmentation apparente du nombre de sites actifs trouvée lorsqu'une induction magnétique perpendiculaire est appliquée, cette augmentation étant homogène sur l'ensemble de la surface de l'électrode contrairement à ce qui était produit par un champ magnétique parallèle [16].

Cette conclusion sur une augmentation du nombre de sites actifs que provoquerait le champ magnétique ne peut être considérée comme valable à ce niveau. En effet le nombre de sites actifs est caractéristique du substrat et du potentiel cathodique imposé et l'énergie apportée au système par le champ magnétique est trop faible pour pouvoir le modifier. A ce stade, la conclusion qui s'impose alors est que c'est uniquement un apport convectif du champ qui permet aux cristallites de croître plus rapidement et donc d'être observables au microscope en plus grand nombre, la différence relevée par calcul n'étant effectivement pas significative.

3.1.5.5. Effet du champ magnétique sur la morphologie des dépôts de cuivre.

La morphologie des dépôts de cuivre sur titane oxydé est analysée à l'aide du même microscope électronique à balayage.

Les dépôts sont élaborés à un potentiel de -500 mV/Cu appliqué pendant une durée d'électrolyse de 120 s pour des champs magnétiques de 0 T, 0,6 T et 1 T. Bien que la forme des grains (figure 3.11) soit la même partout, la taille des grains croît avec le champ magnétique.

Entre 0 T et 0,6 T, on ne relève aucune différence, la taille des grains étant sensiblement la même. Dans cette zone on assiste à une concurrence entre la convection naturelle et magnétique, le courant diminue. En revanche à 1 T, le courant est beaucoup plus important dû à l'effet du champ magnétique et on constate une augmentation de la taille des grains.

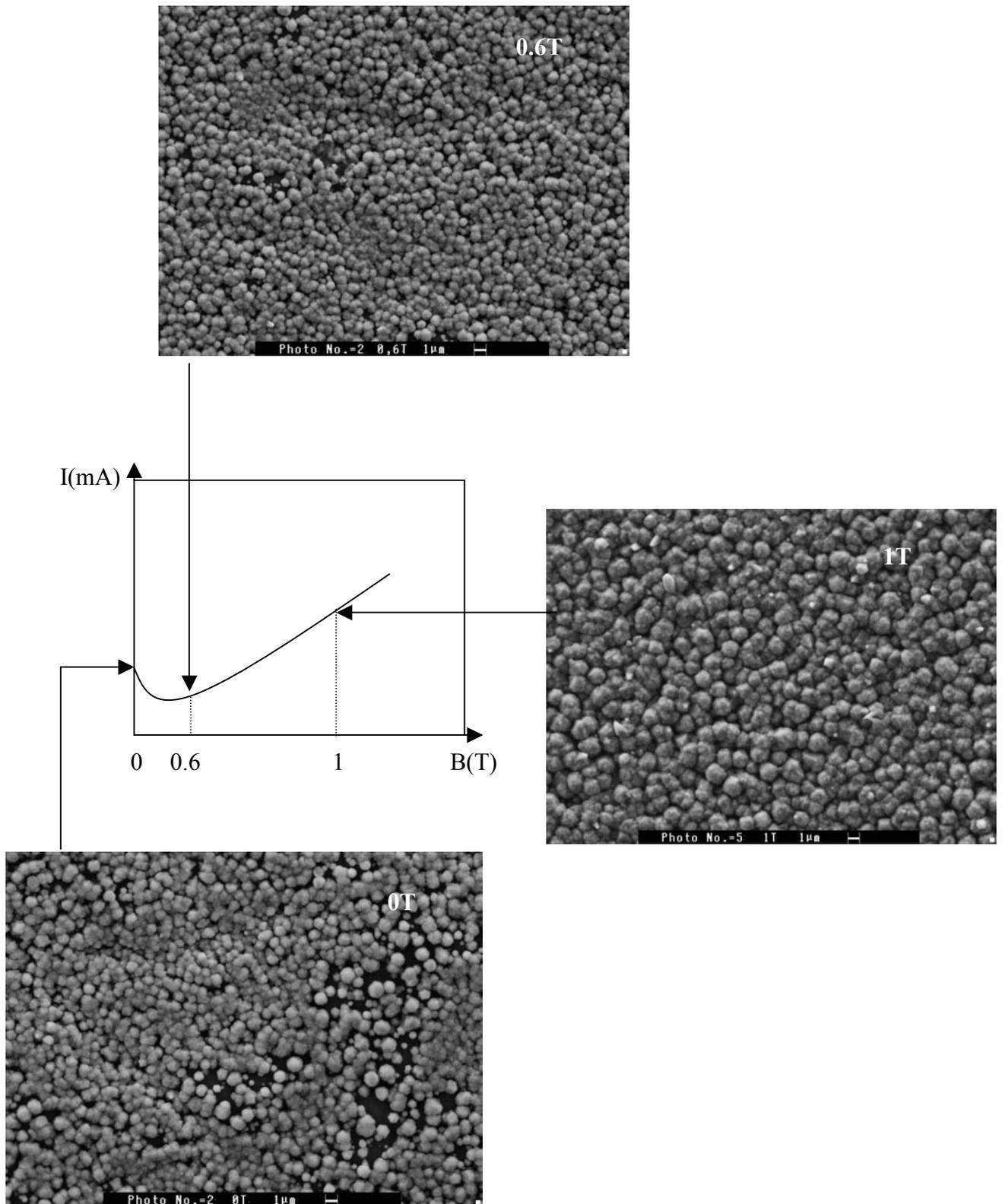


Figure 3.11. Microphotographies du dépôt de cuivre pour différents champs magnétiques
 $S = 1 \text{ cm}^2$ (cuivre) $C = \text{CuSO}_4 0, 1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0, 5 \text{ mol.L}^{-1}$ $E = - 500 \text{ mV/Cu}$ $B \uparrow$

Dans ce cas de dépôts « épais », on peut relever sur des images prises au centre des dépôts avec un grossissement plus faible, la présence de trous (figure 3.12) alors que des images prises sur les bords montrent un dépôt plus homogène (figure 3.13). Une vue en section d'épaisseur confirme cet effet de bord. Sur la figure (3.14) sont présentées les images en section d'épaisseur des dépôts précédemment analysés. On peut remarquer l'effet de bord qui conduit à des épaisseurs plus importantes en bord d'électrode qu'au centre pour les deux cas analysés. Les valeurs moyennes de ces épaisseurs qui sont reportées dans le tableau 3.4 donnent des écarts relatifs qui ne sont pas significativement différents même si on peut noter un écart légèrement plus grand (20 %) pour un champ de 1 tesla que celui obtenu sans champ magnétique (15 %). En revanche, il est à signaler que l'épaisseur au centre en présence d'induction perpendiculaire est bien supérieure (13 %) à celle déposée au même endroit sans champ.

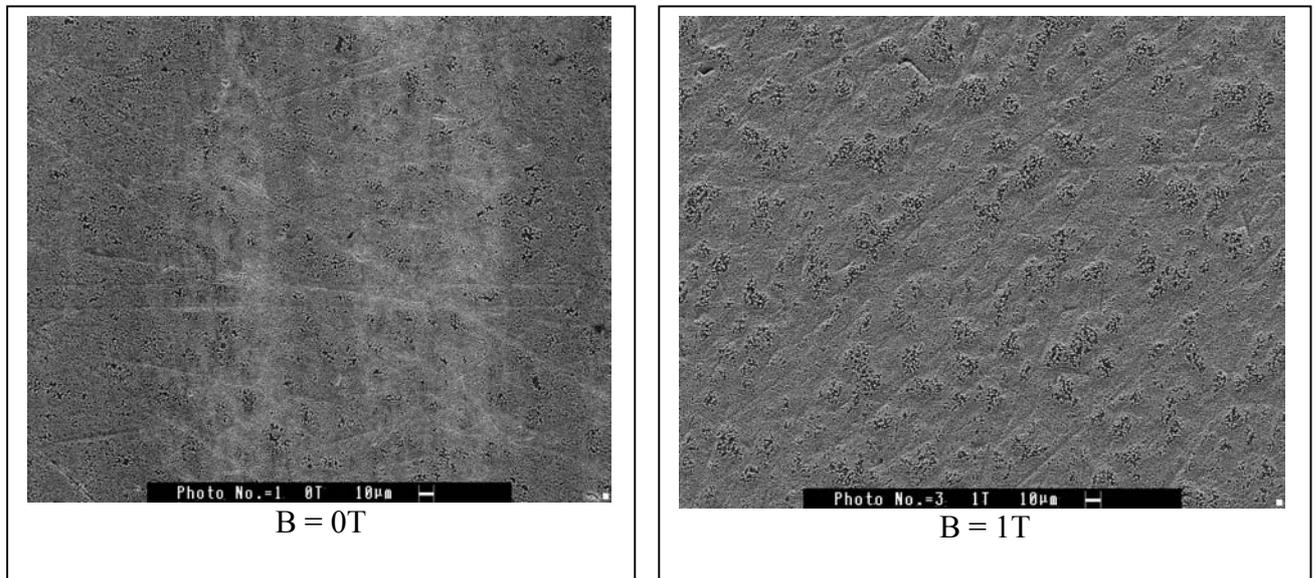


Figure 3.12. Images MEB du dépôt au centre de l'électrode $S = 1 \text{ cm}^2$ (cuivre) $C = \text{CuSO}_4 0,1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ $E = -500 \text{ mV/Cu}$ $B \uparrow$

Tableau 3.4. Les épaisseurs du dépôt de cuivre sur le bord et le centre de l'électrode, mêmes conditions que la figure 3.12

B / T	Centre Epaisseur moyenne/ nm	Bord Epaisseur moyenne / nm
0	670	770
1	760	910

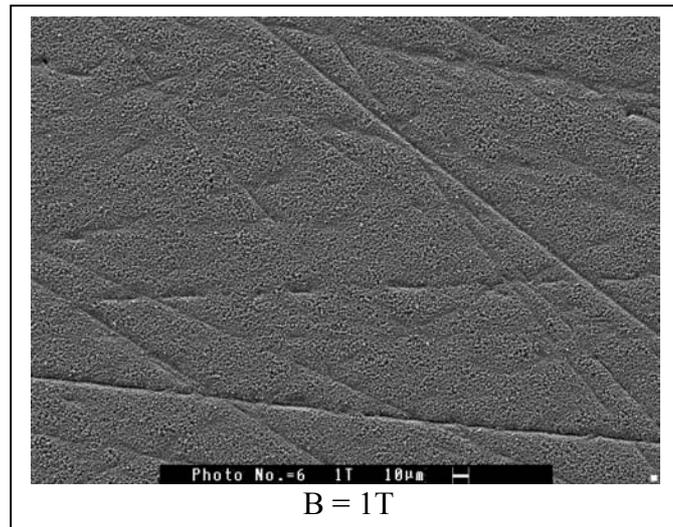


Figure 3.13. Images MEB du dépôt aux bords de l'électrode, mêmes conditions que la figure 3.12

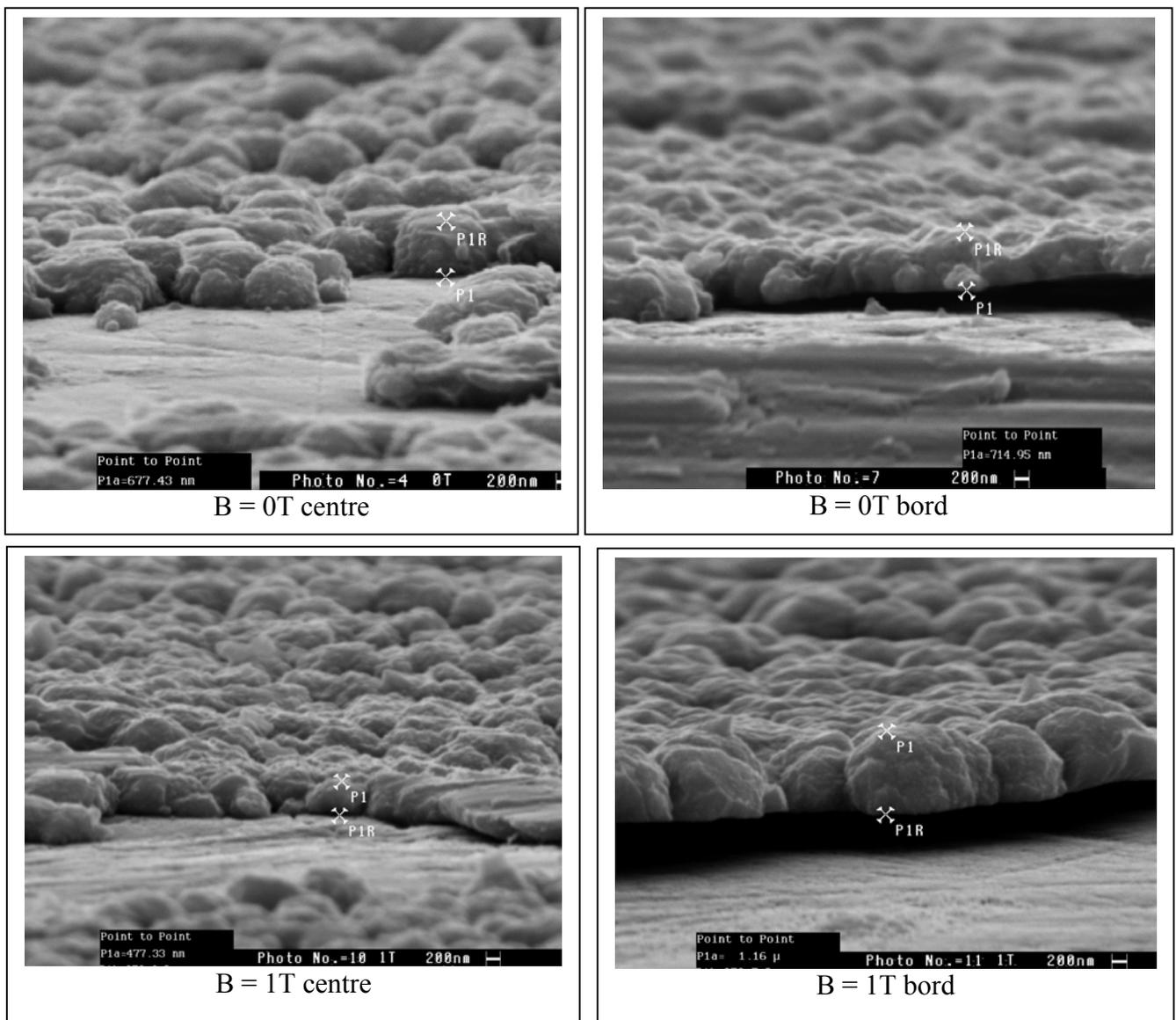


Figure 3.14. Vues en section épaisseur ($B = 0$ ou $1T$) mêmes conditions que la figure 3.12

3.1.5.6. Effet du champ magnétique sur la rugosité des dépôts de cuivre.

D'autre part, pour avoir une idée sur l'effet d'un champ magnétique sur la rugosité des dépôts nous avons visualisé les dépôts précédents à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM).

Les dépôts sont formés de grains coalescés plus fins en absence de champ magnétique que ce soit en bord ou au centre des dépôts (figure 3.15 et 3.16). Ceci explique une rugosité un peu plus importante sous champ magnétique, les mesures de la rugosité ayant permis de déterminer une rugosité moyenne de 260 nm en absence de champ et de 360 nm pour 1 T.

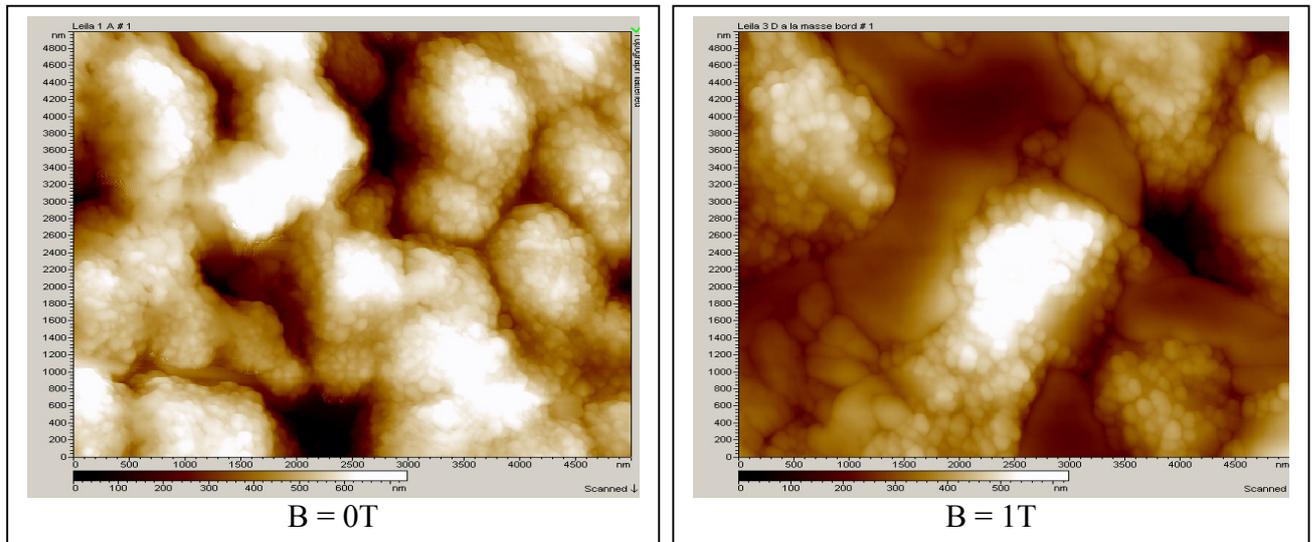


Figure 3.15. Images AFM en 2D de la surface du dépôt pour $B = 0T$ et $B = 1T$, mêmes conditions que la figure 3.14 ; $B \uparrow$

3.1.5.7. Influence du champ magnétique sur la texture des dépôts.

Afin de connaître l'effet du champ magnétique sur l'organisation de la matière dans les dépôts de cuivre, la technique de diffraction des rayons X a été utilisée. La figure (3.17) montre deux diffractogrammes obtenus pour $B = 0 T$ et $B = 1 T$.

En absence de champ magnétique ($B = 0 T$), le diffractogramme montre plusieurs pics dus à la réflexion des différents plans du cuivre de structure cfc (tableau 3.5). Le pic situé à 43.3° se dégage nettement des autres pics et illustre la réflexion du plan (111) du cuivre. Les intensités des pics des autres plans sont plutôt faibles, ce qui indique que le dépôt est texturé (111). En présence du champ magnétique, tous les pics du diagramme de diffraction RX se superposent à ceux correspondant à $B = 0 T$.

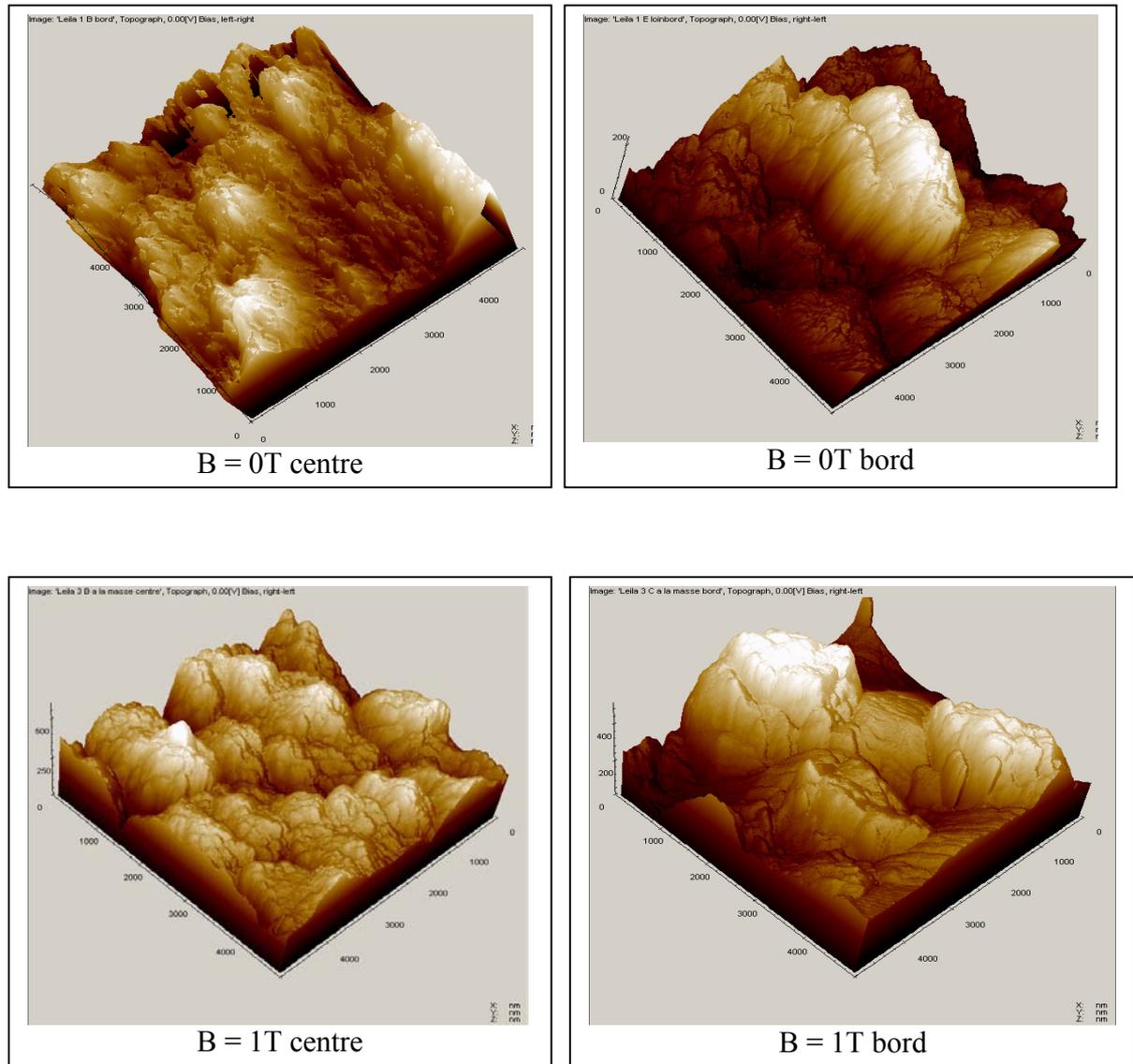


Figure 3.16. Images AFM en 3D de la surface du dépôt sur le centre et les bords, mêmes conditions que la figure 3.14

La comparaison des deux dépôts peut se faire par la méthode de Muresan qui consiste à déterminer la texturation des dépôts en regardant les intensités réduites $i(hkl) = I(hkl) / \Sigma I(hkl)$ par rapport à celles du dépôt non texturé $i_0(hkl) = I_0(hkl) / \Sigma I_0(hkl)$. $I(hkl)$ représente l'intensité expérimentale de la raie (hkl) pour le dépôt considéré et $I_0(hkl)$ celle de la même raie pour le dépôt non texturé donnée par la fiche JCPDS (tableau 3.5). Comme le prouvent les valeurs du tableau 3.5, le champ magnétique ne modifie pas la texturation des dépôts.

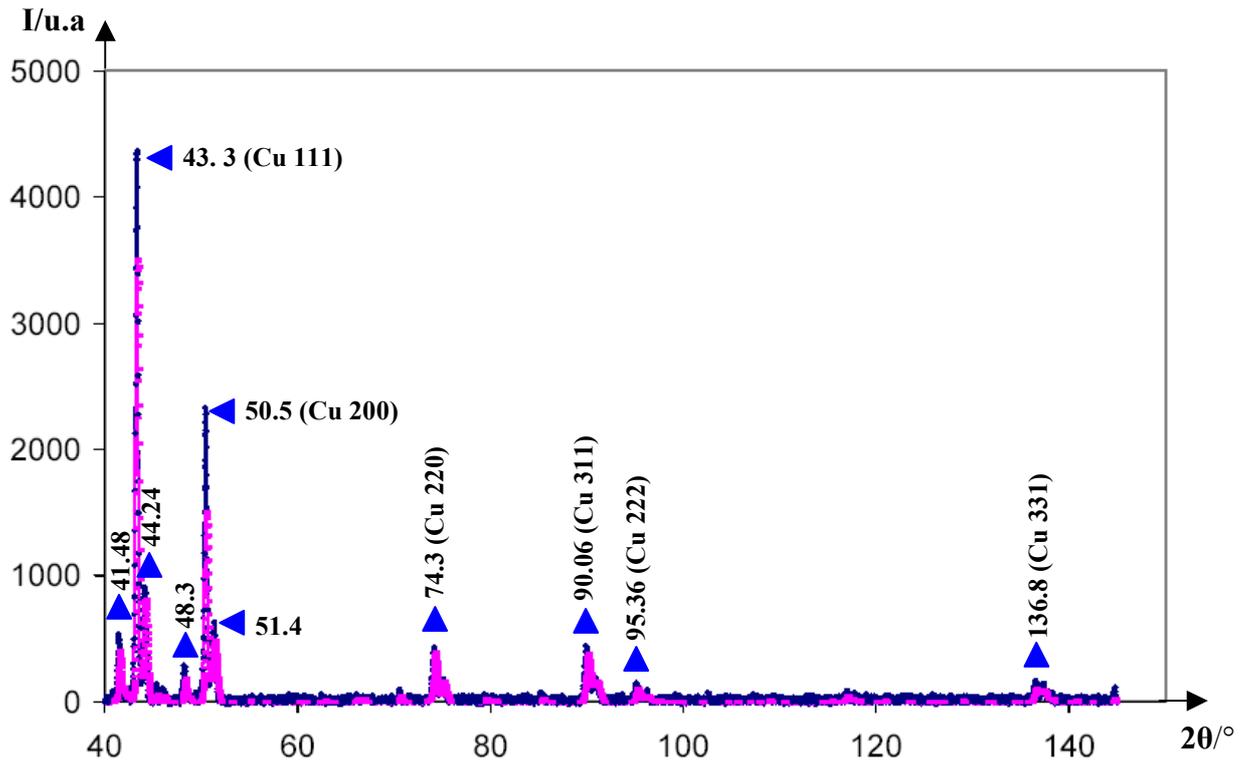


Figure 3.17. Diffractogrammes de RX des dépôts de cuivre $S = 1 \text{ cm}^2$ (cuivre)
 $C = \text{CuSO}_4 0,1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ $E = -500 \text{ mV/Cu}$
 $B = 0 \text{ T}$ —
 $B = 1 \text{ T}$ —

Tableau 3.5. Intensités I des principales raies des diffractogrammes RX des dépôts de cuivre et intensités réduites correspondantes. I_0 est l'intensité de la raie donnée par la fiche JCPDS N 04-0836

hkl	I_0	$I(B = 0)$	$I(B = 1 \text{ T})$	$i(B = 0)$	$i(B = 1 \text{ T})$
111	100	4368	3507	1,1	1,2
200	46	2328	1501	1,2	1,1
220	20	426	392	0,5	0,7
311	17	440	377	0,7	0,8

3.2. Effet du champ magnetique sur les depots electrochimiques de films magnetiques d'alliages CoFe.

3.2.1 Introduction.

En raison de leurs applications industrielles diverses, les alliages magnetiques speciaux (FeNi, CoFe, ...) ont ete tres etudies ces dernieres annees afin de developper des materiaux aux proprietes magnetiques optimisees tels que, tete de lecture – ecriture et tete d'enregistrement, memoires de calculateurs, Ainsi, pour augmenter la capacite de stockage de donnees informatiques il est necessaire de developper de nouvelles familles de materiaux possedant une aimantation a saturation maximale, un champ coercitif minimum, ainsi qu'une resistance et une permeabilite elevees.

Parmi ces composes, on distingue trois groupes de films magnetiques : alliages Nickel-Fer, Cobalt- Fer et alliages ternaires composes d'un element des deux groupes precedents et un troisieme element tel que Cu ou Cr par exemple [16,21-28].

Les effets d'un champ magnetique sur la morphologie et la structure d'alliages deposes par methode electrolytique sont peu apprehendes dans la litterature bien qu'il y ait de nombreuses etudes portant sur les mesures des proprietes magnetiques de ces memes films deposes ainsi que sur le comportement particulier (dit anomal) de la codosition de beaucoup de ces alliages. Cependant, s'il existe un grand nombre d'etudes realisees dans le but de mieux comprendre le mecanisme electrochimique [29-32], d'optimiser les conditions de depot et de maitriser l'influence de l'ajout des substances organiques dans les bains d'electrolyse [33-35], seules quelques etudes ont ete realisees sur l'electrodeposition de ces composes en magneto-electrochimie [16,36-38], alors meme que cette technique est controlee individuellement.

Dans le but d'etudier le binaire CoFe ainsi que les effets du champ magnetique sur la structure cristalline, la morphologie et la composition de ses alliages electrodepotes, nous avons entrepris l'etude des conditions d'electrodeposition de ce systeme. Nous developperons dans un premier temps les resultats des etudes electrochimiques puis ceux des caracterisations physiques en comparant les codepots obtenus sous champ magnetique parallele ou perpendiculaire a l'electrode de travail.

3.2.2. Conditions experimentales.

- La cellule electrochimique

Le montage electrochimique mis en oeuvre pour elaborer les films magnetiques Co-Fe est un montage classique a trois electrodes :

- une electrode de travail en cuivre (ou en titane) de forme circulaire et de diametre egal a 10 mm, la surface de l'electrode etant disposee horizontalement face tournee vers le haut ou verticalement.
- une contre electrode en platine de surface beaucoup plus grande que celle de l'electrode de travail. Elle est placee en face de l'electrode de travail afin d'assurer la repartition la plus homogene possible des lignes de courant.
- une electrode de reference au sulfate de mercure saturee (ESS).

- Preparation de l'electrode de travail :

Pour le polissage des electrodes de travail on suit la procedure decrite au chapitre 2. L'electrode en titane est prealablement polie puis traitee a l'eau oxygenee a 30 %.

- Le bain electrolytique :

L'electrolyte utilise pour la realisation des codepots d'alliages CoFe est compose de : sulfate de cobalt $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, sulfate de fer $0,025$ (ou $0,05$) mol.L^{-1} , acide borique $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$, sulfate de sodium $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, chlorure de sodium $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ (tableau 3.6). La solution est degazee avant toute experience par passage d'un courant d'azote pendant 30 minutes.

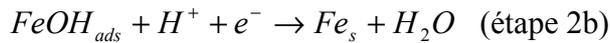
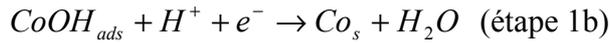
Le pH de la solution est ajuste a 3 par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique. La temperature de la solution est maintenue a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ par circulation d'eau thermostatee dans la cellule a double paroi.

Tableau 3.6. Composition de l'electrolyte $\text{pH} = 3$

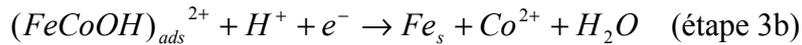
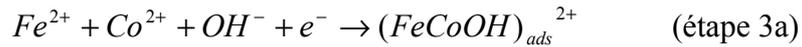
Produits	Concentration / mol.L^{-1}
$\text{CoSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	0,2
$\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	0,025 ou 0,05
H_3BO_3	0,4
Na_2SO_4	0,5
NaCl	0,3

3.2.3. Effet d'un champ magnétique parallèle à l'électrode de travail.

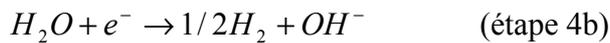
Pour l'électrodeposition du fer et du cobalt, le mécanisme proposé par Zeck [29] et Sasaki [39] considère que les espèces électroactives sont réduites en deux étapes électrochimiques consécutives (ads signifie adsorbé) :



Afin d'expliquer le codépôt anomal, c'est-à-dire pour lequel le métal le moins noble se dépose de façon privilégiée, une réaction catalytique a été proposée :



Ce modèle inclut également la formation de H_2 selon les réactions ci-dessous :



Le courant global I_{tot} est alors défini par :

$$I_{tot} = I_{Co} + I_{Fe} + I_{CoFe} + I_{H_2}$$

Où I_{Co} est le courant correspondant aux étapes 1, I_{Fe} celui des étapes 2, I_{CoFe} celui des étapes 3 et I_{H_2} celui des étapes 4.

L'application d'un champ magnétique parallèle à l'électrode conduit à une augmentation du courant d'électrodeposition par rapport au courant à champ magnétique nul (figure 3.18). Cette augmentation provient de l'effet convectif classique provoqué par la force de Lorentz qui est créée par un champ magnétique perpendiculaire au courant et qui agit sur tous les ions électroactifs Fe(II), Co(II) et H(I) tous soumis au transport de masse. Il est difficile et hors de notre sujet ici d'analyser la loi de modification du courant dont l'expression est fonction de l'agitation, mais aussi des processus d'adsorption et de transferts électroniques.

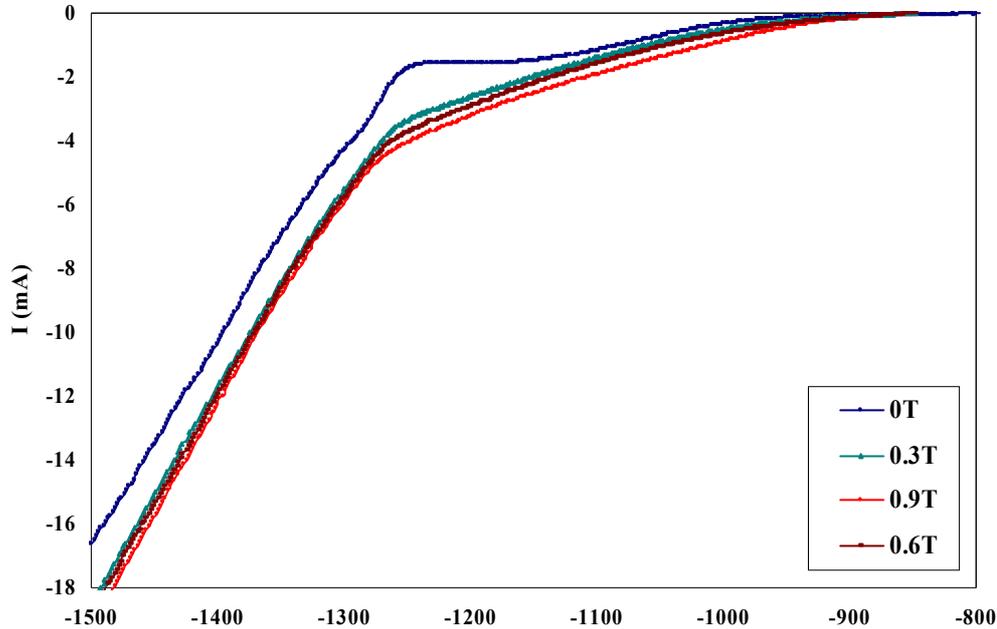


Figure 3.18 : Courbes intensité-potential sur cuivre $\varnothing = 10$ mm

$V = 2$ mV/s, $[Co^{2+}] = 0,2$ mol.L⁻¹, $[Fe^{2+}] = 0,025$ mol.L⁻¹B //

3.2.3.1. Etude de la composition des dépôts.

Les codépôts de CoFe sont effectués sur l'électrode de titane oxydée (mode opératoire déjà décrit) en appliquant un potentiel constant pendant 30 minutes. Pour l'étude de leur composition, les dépôts sont dissous dans 10 cm³ d'acide nitrique 4 M. Le concentré obtenu est ensuite dilué avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 cm³.

Dans un premier temps, les solutions ont été dosées par spectroscopie à émission optique par plasma à couplage inductif (ICP-AES). La concentration des éléments dosés dans cette solution nous permet de déduire la proportion (exprimée en pourcentage massique) de chaque élément dans le dépôt. Certains dépôts ont également été analysés par spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) et les résultats des deux méthodes ont été comparés. Les valeurs des concentrations dans les dépôts étant égales, ceci nous a permis d'analyser par la suite tous les alliages par EDS, méthode plus rapide et disponible au laboratoire. La synthèse des résultats se trouve dans le tableau 3.7.

La conclusion importante de ces mesures est que les concentrations en fer et cobalt dans le dépôt ne sont pas significativement modifiées par une induction magnétique. Ceci traduit que

le champ magnétique n'a pas d'effet sur la composition d'alliage, contrairement à ce qui avait été montré précédemment au laboratoire dans le cas de l'alliage FeNi [16,21].

Les résultats obtenus en fonction du potentiel appliqué montrent que la teneur en fer diminue lorsque le potentiel devient plus négatif. En effet, pour de telles valeurs, cette diminution peut être expliquée par la réaction de réduction du proton H^+ qui est favorisée rendant ainsi sa contribution au courant total non négligeable. Cette réaction conduit à une élévation locale du pH qui inhibe davantage la réduction de l'ion Fe^{2+} que celle de l'ion Co^{2+} .

Tableau 3.7. Résultats de l'analyse des dépôts par spectroscopie à émission optique et EDS [Co^{2+}] = 0,2 mol.L⁻¹, [Fe^{2+}] = 0,025 mol.L⁻¹ pH = 3 T° = 25 °C

Potentiel appliqué	%	0T	0.6T	0.9T
-1.3 V/ESS	%Co	82	82.4	83.4
	%Fe	18	17.6	16.6
-1.4 V/ESS	%Co	85	85	84
	%Fe	15	15	16
-1.5 V/ESS	%Co	88	90	90
	%Fe	12	10	10
Analyse EDS à -1.4V/ESS	%Co	87	86	87
	%Fe	13	14	13

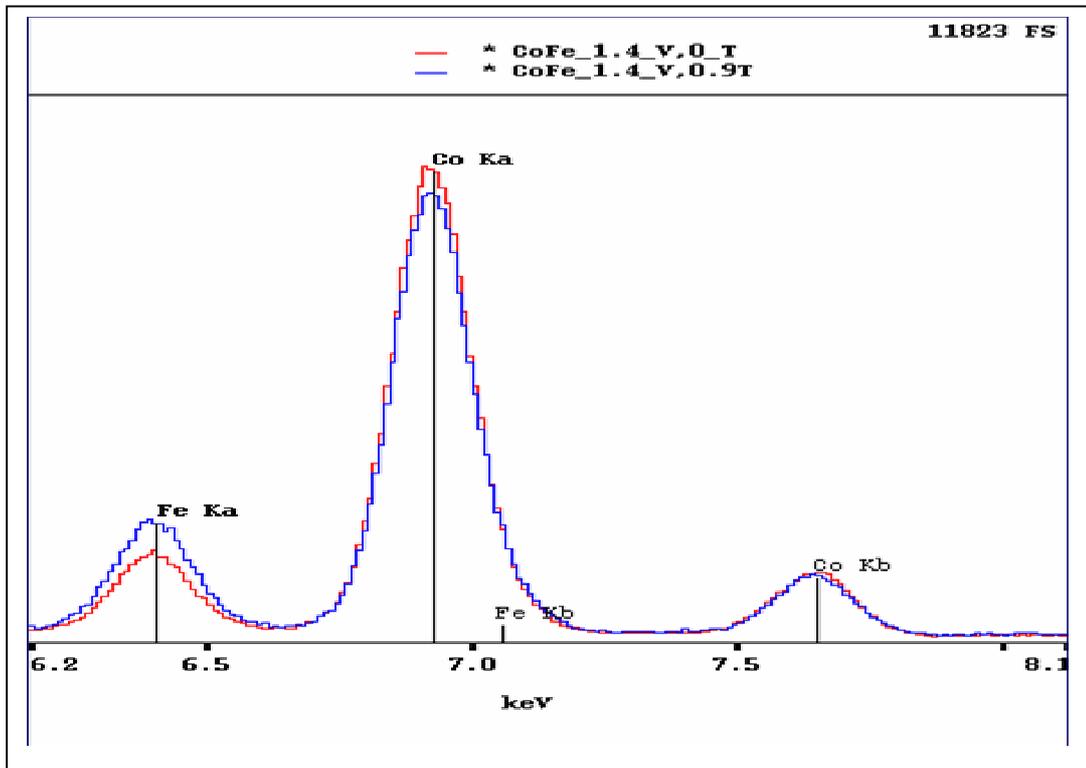


Figure 3.19. Spectre EDS des dépôts CoFe élaborés à -1,4V/ESS [Co^{2+}] = 0,2 mol.L⁻¹, [Fe^{2+}] = 0,025 mol.L⁻¹

3.2.3.2. Etude sur la structure des dépôts CoFe.

Les dépôts sont également réalisés en mode potentiostatique en imposant un potentiel $E = -1,4$ V/ESS pendant 30 minutes sur une électrode de titane préalablement polie et traitée par l'eau oxygénée.

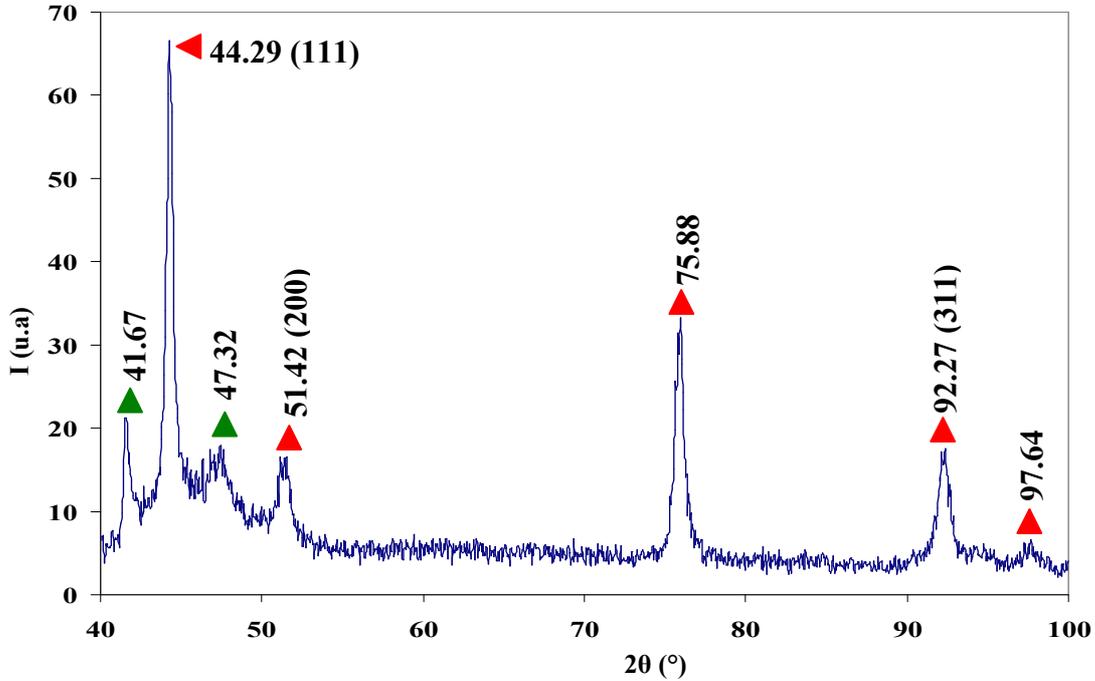


Figure 3.20. Diffractogramme de RX pour le dépôt cobalt seul sur titane $\varnothing = 10$ mm à $E = -1,4$ V/ESS $[Co^{2+}] = 0,2$ mol.L⁻¹, pH = 3, B = 0,9T,

(▲) Cobalt hexagonal, (▲) Cobalt cfc

Tableaux 3.8. Plans hkl pour cobalt cfc (JCPDS N 15-0803) et hexagonal (JCPDS N 05-0727)

2 θ	I	hkl
44.217	100	111
51.524	40	200
75.855	25	220
92.227	30	311
97.66	12	222

Cobalt CFC

2 θ	I	hkl
41.685	20	100
44.763	60	002
47.569	60	002
62.728	1	102
75.941	80	110
84.195	80	103
90.619	20	200
92.537	80	112
94.733	60	201
98.734	20	004

Cobalt hexagonal

Nous avons constaté que, les diffractogrammes de RX de cobalt électrodéposé seul dans ces conditions électrochimiques $[Co^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, en absence ou en présence du champ magnétique parallèle, présentent la même allure. Un exemple de diagramme de diffraction est donné figure (3.20),

Les différents pics observés sont attribuables aux réflexions des plans de deux structures de cobalt : la phase hexagonale et la phase cubique face centrée (tableaux 3.8).

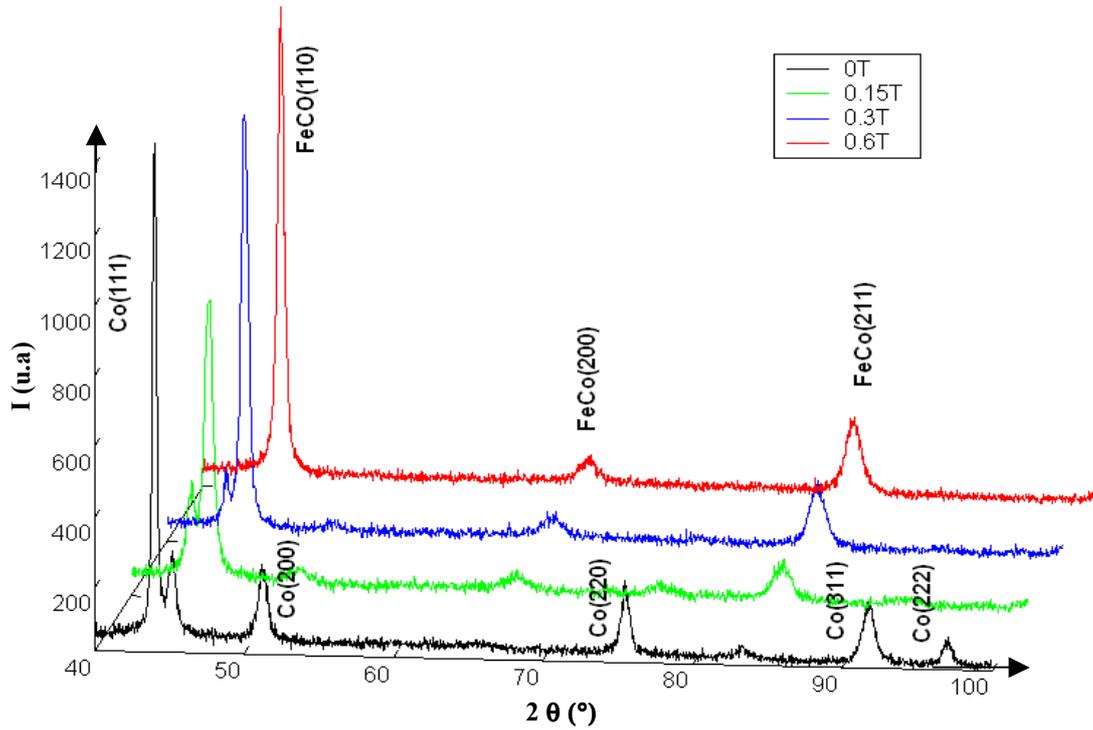


Figure 3.21. Diffractogrammes de RX réalisés sur les dépôts de l'alliage CoFe à $-1,4V/ESS$, $[Co^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sur titane $\varnothing = 10 \text{ mm}$, B est parallèle à la surface de l'électrode.

Tableau 3.9. Plans hkl de Co_7Fe_3 (JCPDS N 50-0795)

2θ	i	h	k	l
45.113	100	1	1	0
65.662	19	2	0	0
83.210	32	2	1	1
100.103	28	2	2	0

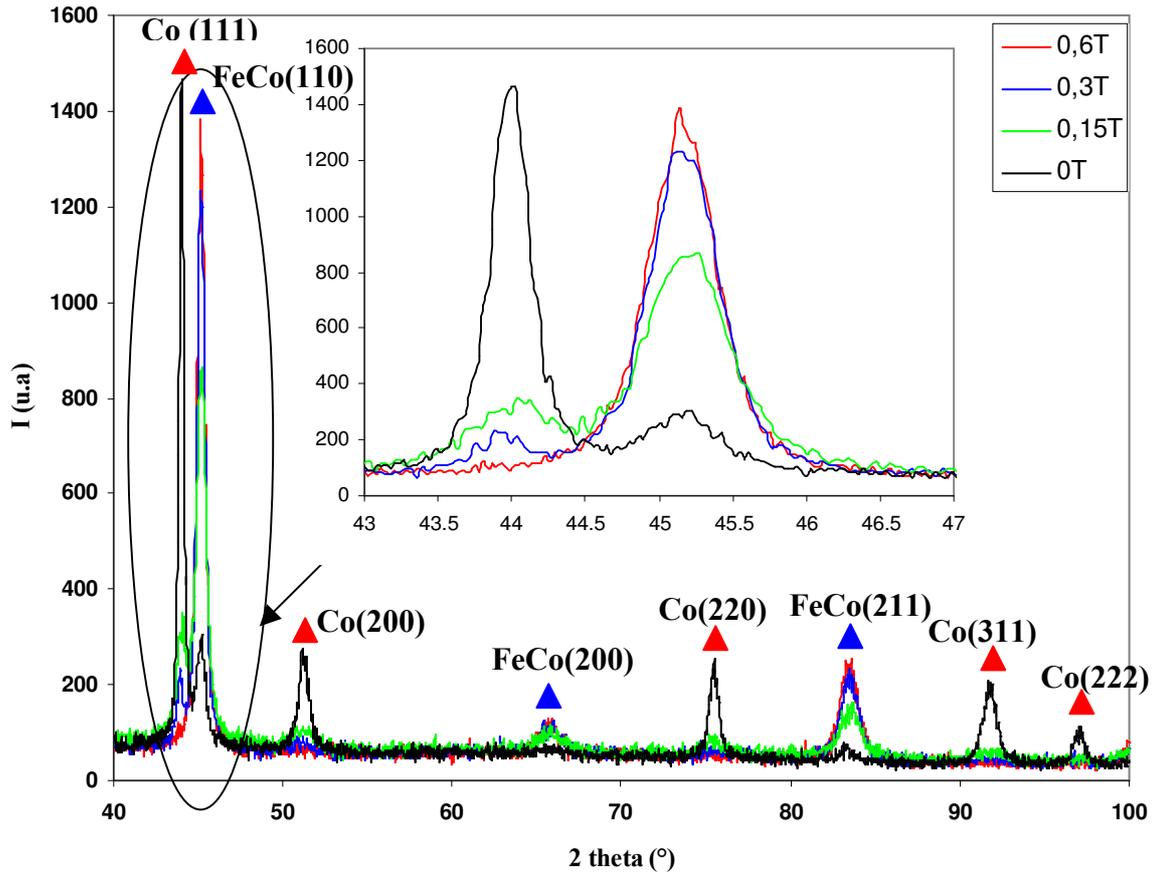


Figure 3.22. Superposition des diffractogrammes de RX réalisés sur les dépôts de l'alliage CoFe à $-14V/ESS$, $[Co^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sur titane $\varnothing = 10 \text{ mm}$, B est parallèle à l'électrode

Les diffractogrammes RX obtenus à partir de dépôts CoFe réalisés avec $[Co^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ à $E = -1,4 \text{ V/ESS}$ pour différentes intensités de champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode de titane sont reportés sur la figure (3.21). On constate que le champ magnétique parallèle au plan de croissance de dépôt favorise la phase Co_7Fe_3 qui possède alors une orientation préférentielle selon la direction (110).

En absence de champ magnétique ($B = 0 \text{ T}$), le diffractogramme (figure 3.21) montre plusieurs pics dus à la réflexion des différents plans de cobalt de structure cubique face centrée. Le pic situé à $44,2^\circ$ se dégage nettement des autres et illustre la réflexion du plan (111). Les intensités des pics des autres plans (200) ($51,5^\circ$), (220) ($75,8^\circ$), (311) ($92,2^\circ$) et (222) ($97,6^\circ$) sont plutôt faibles comparées à celles de la fiche JCPDS correspondante (figure 3.22), ce qui indique que cette phase est texturée (111). Un épaulement à $45,2^\circ$ apparaît à droite du pic principal et augmente avec le champ magnétique (figure 3.22). Ce pic est caractéristique d'une réflexion (110) de l'alliage Co_7Fe_3 de structure cubique face centrée (tableau 3.9).

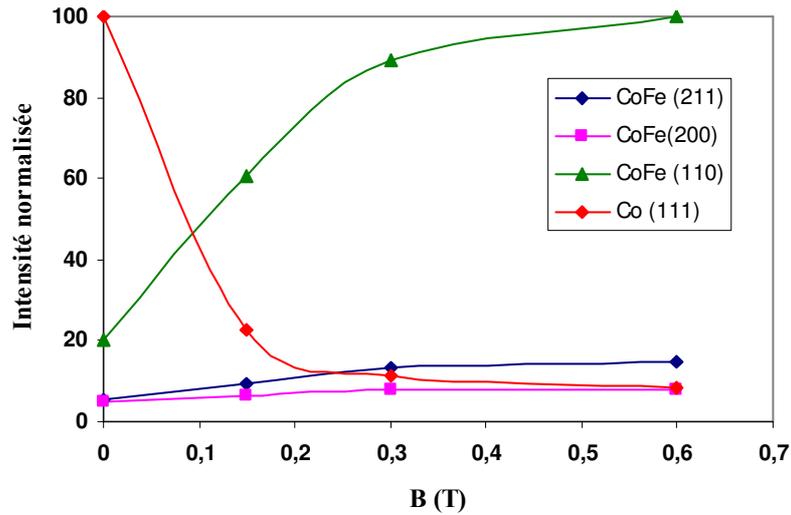


Figure 3.23. Comportement des différentes orientations du cobalt et de l'alliage CoFe en fonction du champ magnétique parallèle à l'électrode de travail

L'augmentation de la valeur du champ magnétique fait disparaître les pics caractéristiques du cobalt cfc et augmente l'intensité des pics caractéristiques de la phase Co_7Fe_3 de structure cubique face centrée (figure 3.23).

De plus, le pic caractéristique du cobalt (111) subit un déplacement de 2θ vers la gauche avec le champ ; ce déplacement signifie que le paramètre de maille augmente. Ce phénomène a été observé par Maire et al, [40] pour les films de CoFeCr. Il est probablement dû à l'insertion du fer dans le cobalt.

3.2.3.3. Etude de la morphologie des dépôts CoFe.

Nous venons de montrer que la texture des codépôts CoFe obtenus en mode potentiostatique dépend des conditions d'électrolyse notamment l'absence ou la présence du champ magnétique. Il est donc important d'observer la morphologie des codépôts et d'examiner les différentes modifications engendrées par le champ magnétique.

La figure (3.24) présente les images de microscopie électronique à balayage, obtenues en mode électrons secondaires des codépôts CoFe élaborés pour différentes valeurs de champ magnétique à un potentiel cathodique de $E = -1,4 \text{ V/ESS}$ appliqué pendant une durée d'électrolyse de 30 minutes.

On observe des grains aux formes géométriques non marquées et un dépôt très homogène (figure 3.24 (a, b, c)) sur toute la surface de l'électrode. La morphologie de ces dépôts est sensiblement affectée en changeant la valeur du champ magnétique. Le champ magnétique diminue la taille des grains (figure 3.24 (c)). Ce résultat est caractéristique d'un nivellement du dépôt avec le champ magnétique.

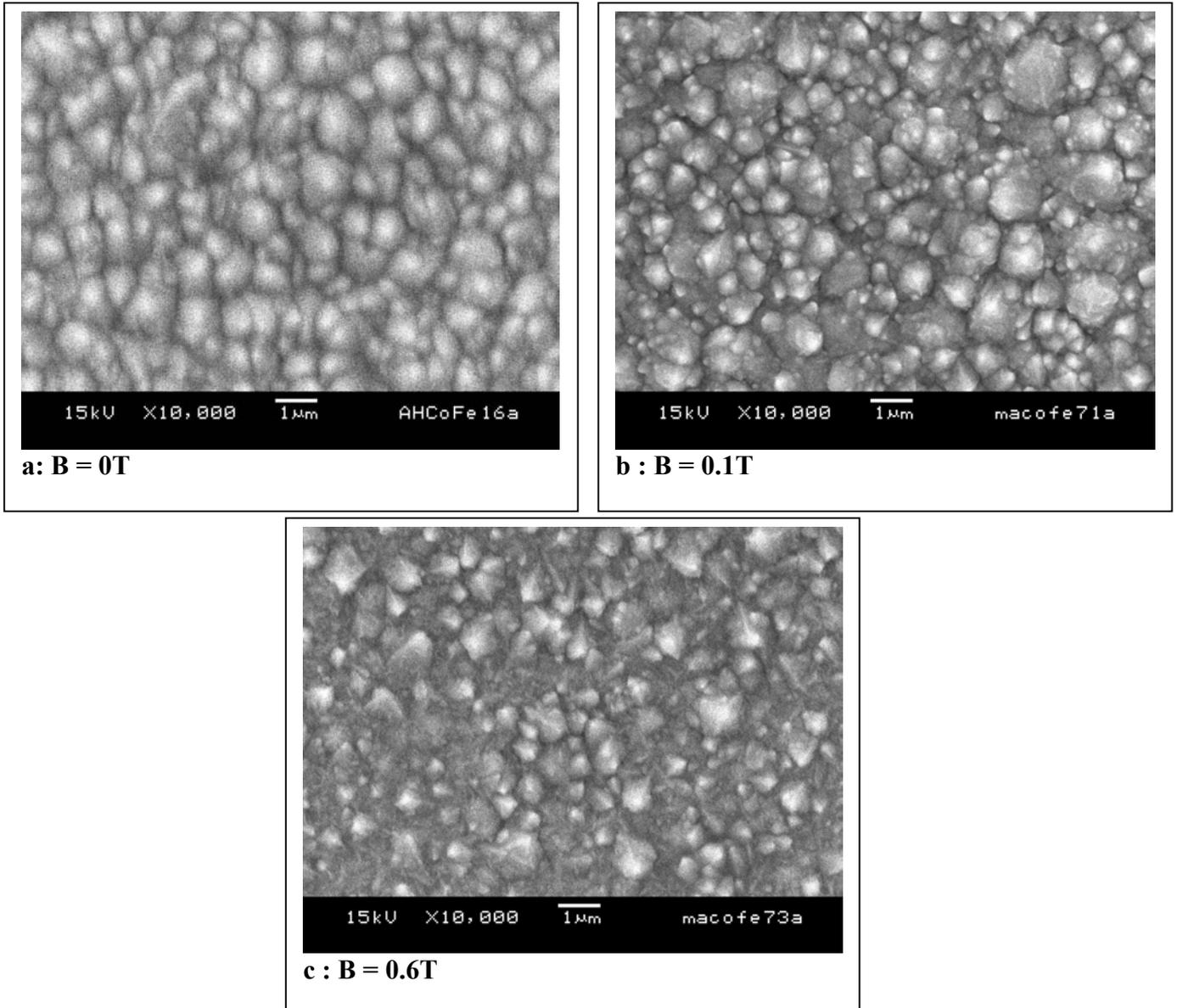


Figure 3.24. Images MEB des codépôts CoFe élaborés à $E = -1,4 \text{ V/ESS}$, $[\text{Co}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ pour différentes B sur titane $\varnothing = 10 \text{ mm}$, B parallèle à l'électrode.

3.2.4. Effet d'un champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail.

3.2.4.1. Influence du champ magnétique sur la structure des dépôts électrolytiques.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, à champ magnétique nul c'est la réflexion du plan (111) du cobalt de structure cfc qui est favorisée.

Avec l'application d'un champ magnétique d'intensité 0,3 T et perpendiculaire à la surface de l'électrode l'intensité du pic $44,2^\circ$ illustrant le plan (111) du cobalt cfc diminue en revanche celle du plan (110) de la phase Co_7Fe_3 augmente (figure 3.25). L'intensité des pics des autres plans sont plutôt faibles (200) ($51,32^\circ$), (220) ($75,49^\circ$), (211) ($83,46^\circ$), (311) ($92,1^\circ$), (222)

(97,09°) et le champ perpendiculaire, pour cette intensité, semble ne pas avoir de forte influence sur leurs intensités.

En comparant les deux diagrammes obtenus pour $B = 0,3 \text{ T}$ à champ magnétique parallèle ou perpendiculaire, il en ressort que l'application du champ parallèle à l'électrode de travail favorise très fortement la phase Co_7Fe_3 et fait disparaître les pics du cobalt cfc alors que pour un champ magnétique perpendiculaire les deux phases Co_7Fe_3 et Co cfc coexistent avec des intensités de pics du cobalt plus faibles que celles obtenues quand le champ magnétique est nul. Cela veut dire que quelque soit l'orientation du champ magnétique, celui-ci modifie la composition de phases cristallographiques de l'alliage CoFe mais de façon moins marquée pour un champ perpendiculaire.

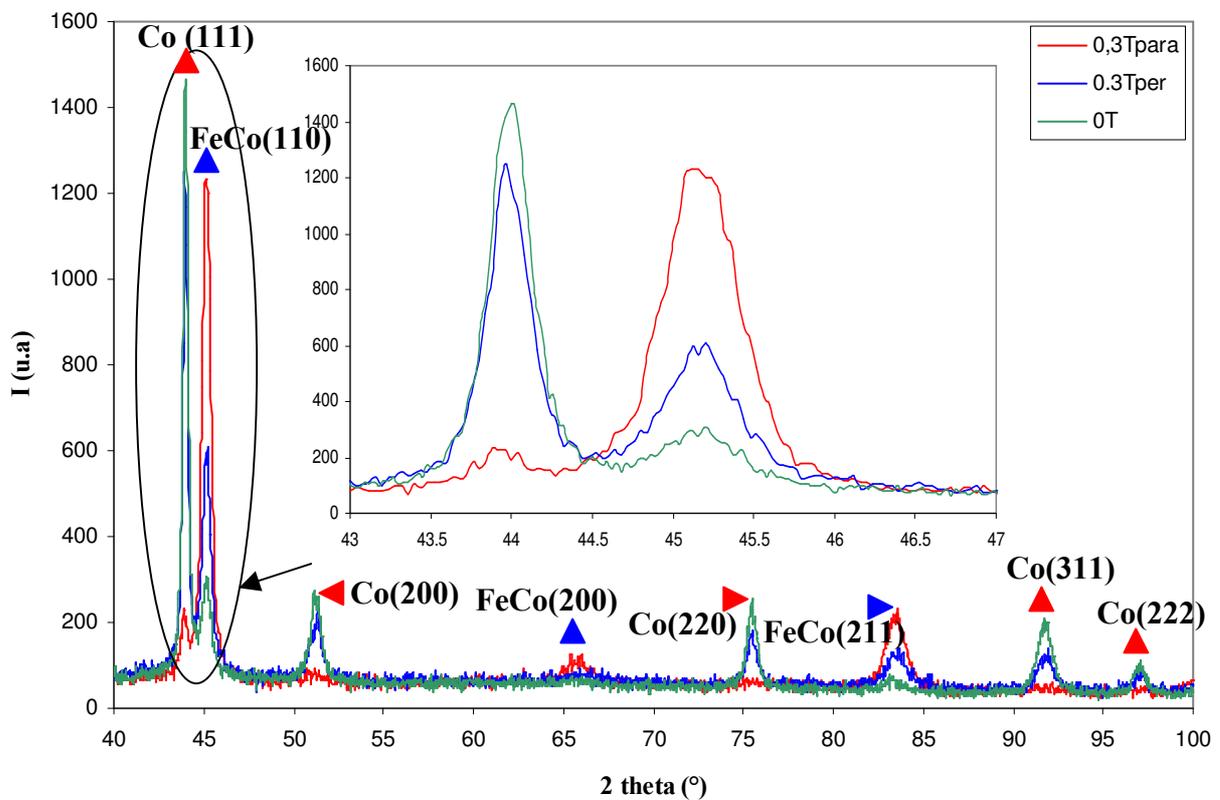


Figure 3.25. Diffractogrammes de RX réalisés sur le dépôt de l'alliage CoFe à $-1,4\text{V/ESS}$, $[\text{Co}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sur titane $\varnothing = 10 \text{ mm}$, B est parallèle ou perpendiculaire à l'électrode

3.2.4.2. Etude de la morphologie des codépôts.

La figure (3.26) présente les images optiques pour les codépôts CoFe élaborés sur titane ($\varnothing = 10 \text{ mm}$) pour un champ magnétique de $0,3 \text{ T}$ à un potentiel cathodique de $E = -1,4 \text{ V/ESS}$ appliqué pendant une durée d'électrolyse de 30 minutes avec une composition de $[\text{Co}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 2,8$. Cette figure montre un effet de rotation de la solution pendant l'électrolyse.

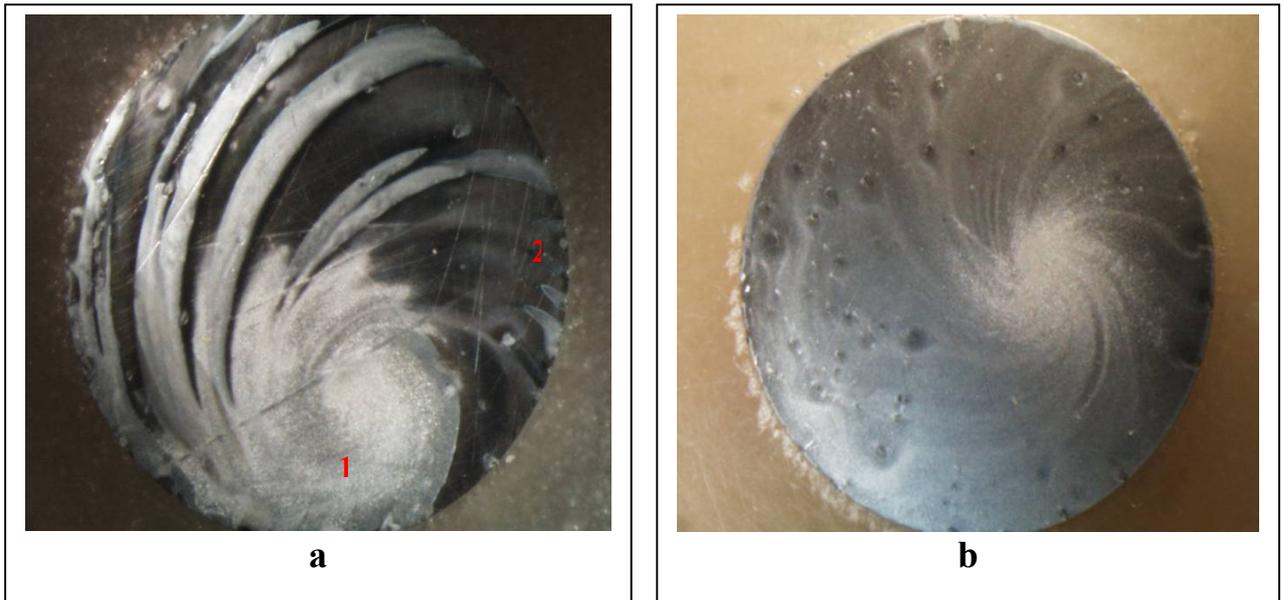


Figure 3.26. Images optiques des dépôts CoFe, $B = 0,3T$ perpendiculaire à la surface de l'électrode en titane $\varnothing = 10 \text{ mm}$, $[\text{Co}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, $E = -1,4 \text{ V/ESS}$

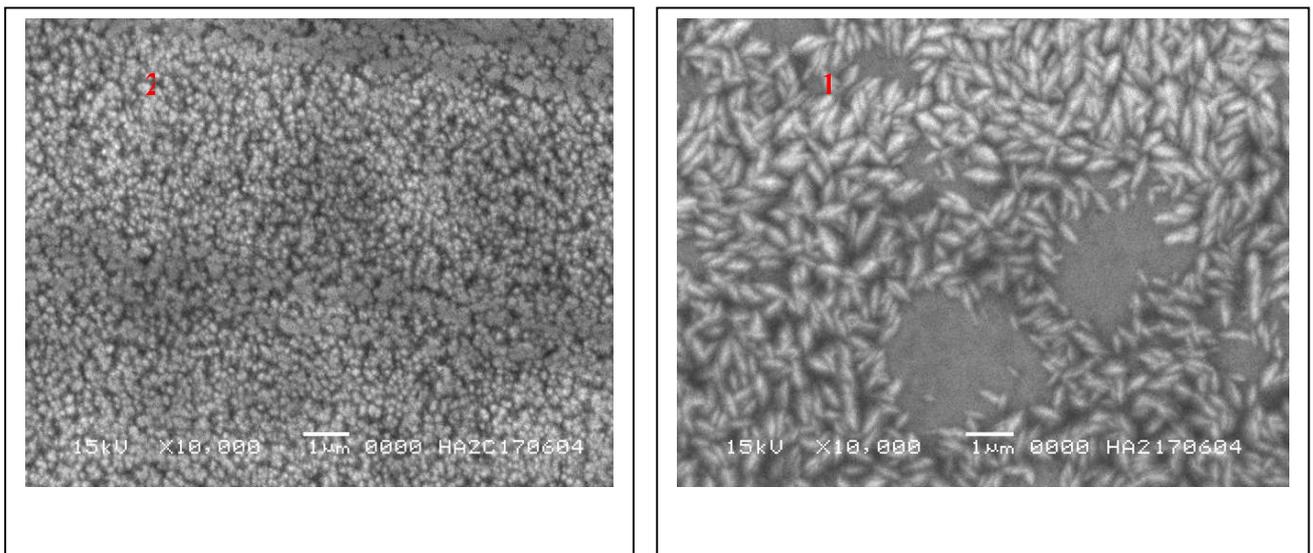


Figure 3.27. Images MEB des dépôts CoFe, $B = 0,3T$ perpendiculaire à la surface de l'électrode en titane $\varnothing = 10 \text{ mm}$, $[\text{Co}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, $E = -1.4 \text{ V/ESS}$

Les images de microscopie électronique à balayage, obtenues en mode électrons secondaires des codépôts CoFe correspondant respectivement aux zones 1 (claires) et 2 (sombres) de l'image (a) de la figure (3.26) révèlent des différences importantes de morphologie alors que l'analyse EDS ne montre aucune différence de composition. Les grains de la zone 2 sont de section très petite alors que ceux de la zone 1 présentent une forme allongée et une taille nettement supérieure. Cet effet provient peut être des modifications locales de pH entraînées par l'évolution de l'hydrogène et à des mouvements tourbillonnaires

qui prennent naissance sur la surface du dépôt ; phénomène qui n'a jamais été mis en évidence avec un champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode.

3.3. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet du champ magnétique, perpendiculaire à l'électrode de travail, sur les premières étapes de la formation du dépôt de cuivre, ainsi que sur la morphologie et la structure cristalline de ce dépôt. De cette étude, il résulte que le champ magnétique perpendiculaire à l'électrode n'a pas d'influence sur le type de nucléation. D'un autre côté, l'effet convectif du champ magnétique influence la morphologie des dépôts de cuivre pour lequel la taille des grains augmente ce qui entraîne une modification de l'épaisseur et de la rugosité des dépôts de cuivre. En revanche, le champ magnétique perpendiculaire à l'électrode, ne modifie pas la texture du cuivre.

Les résultats relatifs à l'étude des codépôts fer-cobalt montrent un phénomène particulièrement intéressant puisque le champ magnétique ne modifie pas la composition chimique du codépôt CoFe mais a une forte influence sur la texture et la morphologie de ces mêmes codépôts. De même l'analyse par RX met en évidence la coexistence des structures du cobalt cfc et de l'alliage Co_7Fe_3 en absence du champ magnétique ou en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail et la présence d'une seule structure d'alliage Co_7Fe_3 lorsque le dépôt est effectué en présence d'un champ magnétique parallèle à l'électrode de travail.

La caractérisation des dépôts CoFe au microscope électronique à balayage montre que le champ magnétique conduit à une diminution importante de la taille des grains. Ceci provient de l'augmentation de l'apport convectif des espèces inhibitrices Fe(II) par diffusion lorsque le champ magnétique est parallèle à la surface de l'électrode de travail. En revanche avec un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode le dépôt n'est pas très homogène sur toute la surface de l'électrode alors que la granulométrie est fine.

Tous ces effets qui demandent encore à être analysés plus en détail présentent pour le champ magnétique appliqué perpendiculairement à la surface des caractéristiques autres que celles des effets d'une induction parallèle. Si certains pourraient relever d'effets de bord ou de géométrie dans le cas des cristallites hémisphériques et donc attribuables à la force de Lorentz, d'autres qui ont lieu loin des bords (modification de morphologie des dépôts loin des bords d'électrode) prouvent bien l'existence d'une convection autre que celle due à la force de Lorentz.

3.4. Références

1. B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 1983, 28, 879
2. B. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem*, 1984, 177, 13
3. D. J. Astley, J. A. Harrisson, H. R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc*, 1968, 64, 172
4. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Eds Pergamon Press, Oxford, 1966
5. G. J. Hills, D. J. Schiffrin, J. Thompson, *Electrochim. Acta*, 1974, 19, 657
6. M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *Electrochim. Acta*, 1960, 2, 22
7. M.Y. Abyaneh, M. Fleischmann, *Electrochim. Acta*, 1982, 27, 1513
8. A.J.B. Dutra & T.J. O'Keefe, *J. Appl. Electrochem*, 1999, 29, 1217.
9. P. P. Prosini, M. L.L Addonizio, A. Antonaia, *Thin Solid Films*, 1997, 298, 191
10. J. Zhang, K-S. Teng & T.J. O'Keefe, *Surf. Coat. Tech*, 1997, 89, 225.
11. D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 2002, 47, 2901
12. H. K. Chang, B. H. Choe, J. K. Lee, *Mat. Sci. Eng. A*, 2005, 409, 317
13. J.L. Delplancke, M. Sun, T.J. O'Keefe, R. Winand, *Hydrometal*, 1989, 23, 47.
14. J.L. Delplancke, M. Sun, T.J. O'Keefe, R. Winand, *Hydrometal*, 1991, 23, 179.
15. L. Magagnin, A. Vincenzo, M. Bain, H. W. Toh, H. S. Gamble, P.L. Cavallotti, *Microelec. Eng*, 2004, 76, 131
16. K. Msellak, thèse 2003, Reims
17. S. Toshev, A. Milchev, E. Vassileva, *Electrochim. Acta*, 1976, 21, 1055
18. A. Milchev, B. R. Scharifker, G. J. Hills, *J. Electroanal. Chem*, 1982, 132, 277
19. M. Avrami, *J. Chem. Phys* 1939, 7, 1103; 1940, 8, 212 ; 1941, 9, 177
20. S. Omanovic, M. Metikos-Hukovic, *Thin Solid Films*, 2004, 458, 52
21. K.Msellak, J-P. Chopart, O. Jbara, O. Aaboubi, J. Amblard, *J. Magn. Mat*, 2004, 28, 295
22. Daheum Kim, D-Y. Park, B.Y. Yoo, P.T.A. Samodjo, N.N. Myung, *Electrochim. Acta*, 2003, 48, 819
23. Allen Bai, Chi- Chang Hu, *Electrochim. Acta*, 2002, 47, 3447
24. I.Shao, P.M.Vereecken, C.L.Chien, R.C Cammarata and P.C.Searson, *J. Electrochem. Soc*, 2003, 150 (9)C184
25. Allen-Bai, Chi-Chang Hu, *Electrochem. Com*, 2003, 5, 78
26. N.Zech ; D.Landolt, *Electrochim. Acta*, 2002, 45, 3461
27. K.-M Yin, S.-L Jan, *Surf. Coat. Tech*, 1996, 79, 252
28. Y. Zhuang, E.J .Podlaha, *J. Electrochem. Soc*, 2000, 147(6), 2231
29. N.Zech , E.J. Podlaha and D.Landolt, *J. Electrochem. Soc*, 1999, 146(8), 2886
30. N.Zech, E.J. Podlaha, D.Landolt, *J. Electrochem. Soc*, 1999, 146(8), 2892
31. M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc*, 1993, 140 (8), 2272
32. T.Z Fahidy, *J. Appl. Electrochem*, 2000, 30, 1169

33. L.Ricq, F.Lallemand, M.P.Gigandet, J.Pagetti, Surf. Coat. Tech, 2001, 138 278
34. F. Lallemand, L. Ricq, M. Wery, P. Berçot, J. Pagetti, Appl. Surf. Sci, 2004, 228, 326
35. F. Lallemand, L. Ricq, P. Berçot, J. Pagetti, Electrochemica Acta, 2002, 47, 4149
36. S. Chouchane, A. Levesque, J. Douglade, R. Rehamnia, J.-P. Chopart, Surf. Coat. Tech, 2007, 201 (14), 6212.
37. A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, Thin Solid Films, 2006, 515(4), 1694
38. A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, J. Solid State Electrochem, 2006, 11(6), 679.
39. K.Y. Sasaki, J.B. Talbot, J. Electrochem. Soc, 2000, 147, 189
40. J.M. Maire, G. Poupon, J. Pagetti, M.P. Gigandet, Electrochem. Soc, 1999, Proc 98, 519

CHAPITRE 4

La force paramagnétique. Mise en évidence et analyses

Un champ magnétique imposé perpendiculairement à une électrode où a lieu une réaction électrochimique sous contrôle de transport de masse partiel ou total génère des effets sur les courants ou les dépôts comme nous l'avons vu au chapitre précédent. Ces effets et particulièrement les variations de courant suscitent depuis quelques années des questions tant du point de vue expérimental que théorique. Il s'agit avant tout de savoir si ces modifications ne sont qu'un artefact dû à des forces de Lorentz s'appliquant sur les bords des électrodes ou sur toute partie de l'électrode non totalement perpendiculaire au champ et où les lignes de courant peuvent ne pas être parfaitement parallèle au champ magnétique. Les effets rencontrés sur les dépôts épais posent toujours question car en cours de réaction, des modifications d'états de surface ou des propriétés magnétiques des matériaux peuvent être suspectées comme étant la cause des résultats relevés en final.

Nous allons donc dans ce chapitre traiter des expériences faites sur les courants limites de diffusion sous champ magnétique perpendiculaire à l'électrode en cherchant des systèmes pour lesquels les problèmes cités précédemment peuvent être rendus inexistantes ou au moins négligeables ; ceci nous permettra de conclure sur l'existence d'une force de type paramagnétique moteur des augmentations de courants observées. Ainsi, une partie importante de ce chapitre sera consacrée à l'évaluation des courants limites en comparant les relations dans le cas d'un champ magnétique parallèle ($B//$) et perpendiculaire ($B \perp$) à une électrode de travail verticale.

4.1. Mise en évidence de la convection magnétique sur les gradients de concentration.

Les effets convectifs d'une induction magnétique sur des réactions électrochimiques ont surtout été étudiés pour des champs parallèles à des électrodes planes. Dans ce cas de géométrie, les travaux publiés n'ont montré aucune influence de la nature magnétique des espèces électrochimiques qui interviennent. De même, les différents modèles ne prennent pas en compte la susceptibilité magnétique des espèces pour obtenir les expressions des courants sous convection magnétique. Seuls quelques travaux se sont intéressés aux effets possibles d'une induction magnétique dont les lignes sont perpendiculaires à la surface de l'électrode. Parmi ceux-ci, on peut citer ceux de Waskaas [1,2] qui a mis en évidence des modifications de phénomènes de corrosion dans le cas d'électrode ferromagnétique, ainsi que ceux de O'Brien et al. [3-5] qui montrent effectivement une convection induite entre deux électrodes en cuivre, parallèles et enserrées entre les parois d'une cellule mince lors de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre. Les auteurs expliquant la convection par la différence entre les forces magnétiques s'exerçant sur les couches de diffusion anodique et cathodique de susceptibilités magnétiques moyennes différentes.

En revanche dans le cas d'une électrode contrôlée potentiostatiquement et en régime de diffusion même faiblement convectif, la force due au gradient de susceptibilité magnétique pouvant exister est souvent considérée comme trop faible pour générer un phénomène

convectif et si la littérature rapporte bien des modifications de courants limites dues à un champ perpendiculaire à l'électrode [6-9] certains auteurs les justifient tout autrement.

La véracité de l'existence de cette force peut être testée en utilisant la différence très importante qui existe sur les valeurs de susceptibilité de certaines espèces chimiques. Aussi, nous allons étudier l'effet d'une induction magnétique sur les réactions électrochimiques d'espèces paramagnétiques (Cu^{2+} et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) et sur des espèces diamagnétiques (Ag^+ et Cu^+).

La force de gradient de concentration devant être fortement influencée par le caractère para ou diamagnétique des espèces mises en jeu, il nous sera ainsi possible de conclure.

4.1.1. Les espèces paramagnétiques

Dans un premier temps nous présentons les courbes courant-potentiel $I(E)$ pour les systèmes $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et hexacyanoferrates (III) et (II) de potassium.

4.1.1.2. Les courbes courant-potentiel $I(E)$.

Elles sont obtenues par l'application d'un potentiel à l'électrode de travail, variant linéairement avec le temps à partir du potentiel d'équilibre jusqu'au potentiel correspondant au courant limite.

La figure (4.1) présente un exemple des courbes courant - potentiel pour le système hexacyanoferrates (II) et (III) de potassium de concentrations égales à 0,1 mol/L avec comme sel de fond du chlorure de potassium molaire. Ces résultats sont obtenus pour des champs magnétiques variant de 0 à 1,5 T sur une électrode de travail en platine de 0,2 cm² de surface. Le balayage est réalisé avec une vitesse de 0,25 mV/s, vitesse suffisamment faible qui permet d'assimiler ces courbes à des courbes stationnaires. Avant chaque série de mesures, la solution préparée est désaérée à l'aide d'un barbotage d'azote pendant environ une demi-heure.

Nous avons également réalisé les courbes courant - surtension sur électrode disque en cuivre de surface 1 cm² correspondant à la réduction des ions $\text{Cu}(\text{II})$ (figure 4.2). Pour éviter une modification de la surface due au dépôt, ces expériences ont été réalisées avec une concentration faible en espèces Cu^{2+} (0,038 mol/L de sulfate de cuivre) et en balayant à une vitesse toujours faible mais supérieure à la précédente (1 mV/s) pour la même raison.

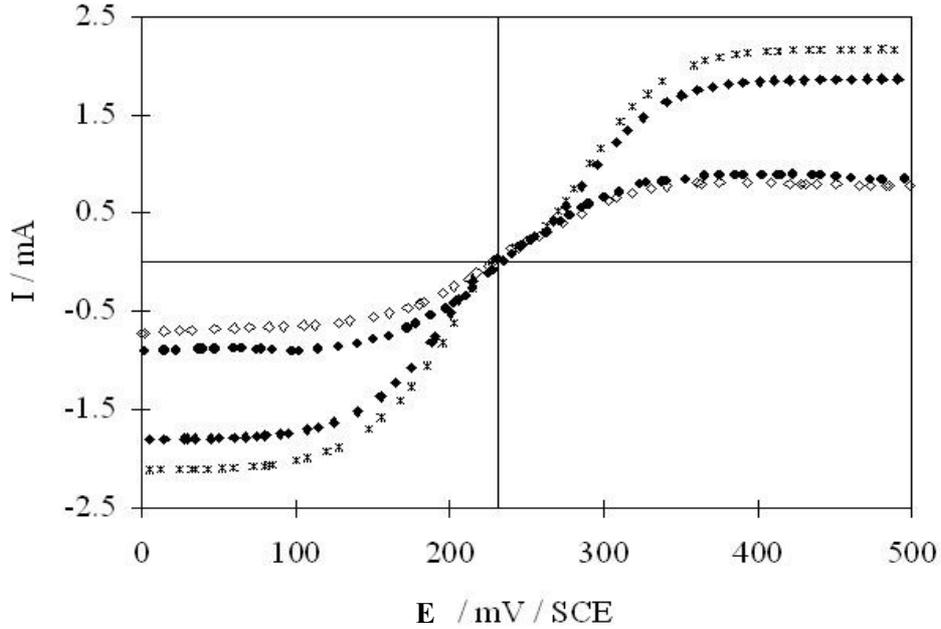


Figure 4.1. Courbes courant – potentiel du système hexacyanoferrates (II) et (III) de potassium Electrode Pt $S = 0,2 \text{ cm}^2$. $C^* = 0,1 \text{ mol/L} + \text{KCl } 1 \text{ mol/L}$. $B \perp$

(\diamond) $B = 0 \text{ T}$; (\bullet) $B = 0,3 \text{ T}$; (\blacklozenge) $B = 1,2 \text{ T}$; ($*$) $B = 1,5 \text{ T}$.

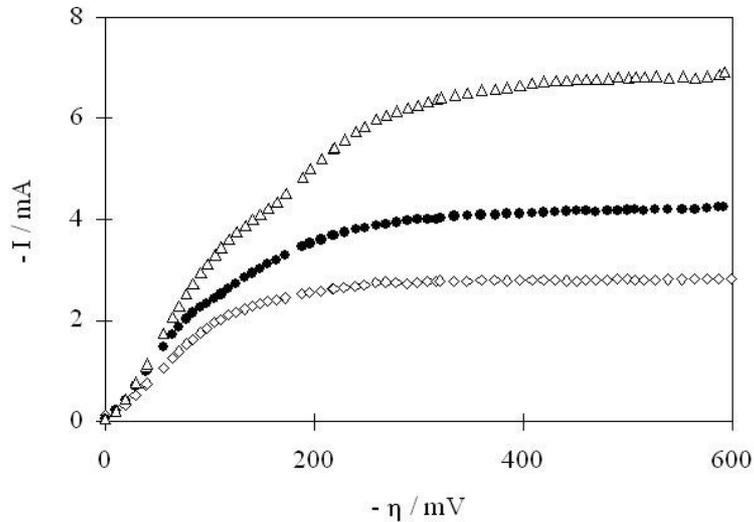


Figure 4.2. Courbes courant- surtension pour le cuivre : $\text{CuSO}_4 \text{ } 0,038 \text{ M} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,15 \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ M}$. Electrode Cuivre $S = 1 \text{ cm}^2$. $B \perp$

(\diamond) $B = 0$; (\bullet) $B = 0,3 \text{ T}$; (Δ) $B = 0,9 \text{ T}$

Les courbes des figures (4.1) et (4.2) montrent l'augmentation des courants limites en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail. Ces augmentations sont très importantes lorsque les valeurs de champ magnétique et de surtension sont élevées. En revanche pour des faibles surtensions aucune augmentation de courant n'est

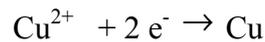
observée, ceci prouve qu'il s'agit uniquement d'un phénomène convectif et qu'il n'y a pas d'évolution de surface en cours de dépôt du cuivre.

4.1.1.3. Le courant limite

Pour étudier les relations entre les courants limites et l'amplitude de l'induction imposée, les valeurs expérimentales peuvent être obtenues de deux manières ; soit en relevant les valeurs du courant limite de la courbe $I(E)$ correspondant au potentiel choisi pour chaque valeur du champ magnétique soit en enregistrant le chronoampérogramme obtenu à un potentiel fixe correspondant au courant limite de diffusion et en notant le courant final stationnaire. La moyenne de plusieurs valeurs obtenues par cette technique donne la valeur du courant limite correspondant au champ imposé.

4.1.1.3.1. Système Cu^{2+}/Cu

Le cuivre se dépose par voie électrochimique sur la cathode selon l'équation :



La courbes $I_B/I_{B=0}$ obtenues pour un potentiel de - 650 mV/ESS sont en général de la forme donnée sur la figure (4.3).

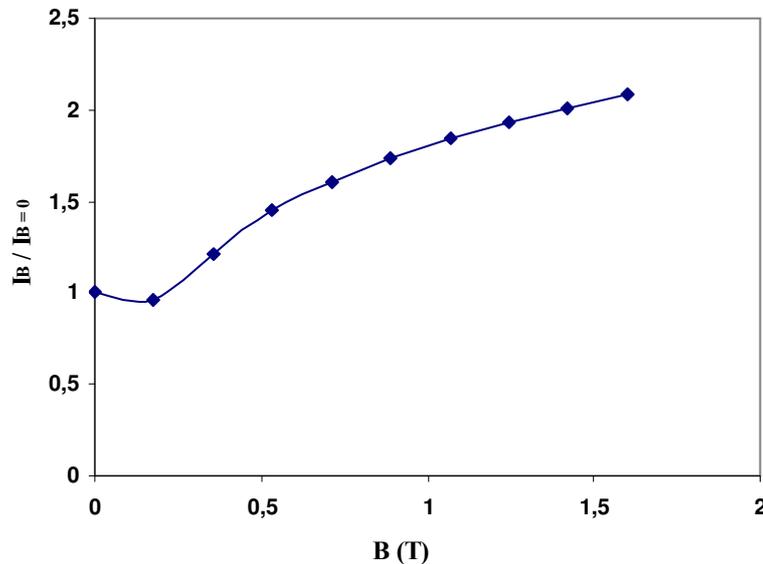


Figure 4.3. Rapport de $I_B/I_{B=0}$; I_B et $I_{B=0}$ respectivement courants de réduction de Cu^{2+} avec et sans champ magnétique perpendiculaire.

CuSO_4 0,1 mol/L + H_2SO_4 0,5 mol/L. Electrode Cuivre $S = 0,2 \text{ cm}^2$.

On constate une diminution de courant avec le champ pour les faibles valeurs de l'induction, le courant augmentant ensuite avec le champ.

La diminution du courant limite pour les champs faibles peut être expliquée par la compétition qui existe entre la convection naturelle et la convection magnétique. Dès qu'on dépasse une certaine amplitude, le courant augmente considérablement et la convection magnétique domine largement.

Le phénomène est identique à celui obtenu avec une électrode verticale plongeant dans une solution soumise à un gradient de température [10].

4.1.1.3.2. Système $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$

En régime anodique le courant limite de la réaction électrochimique $Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^-$ est mesuré pour un potentiel $E = 500$ mV/ECS. Le courant limite de la réaction inverse est obtenu pour un potentiel $E = 0$ mV/ECS (figure 4.4).

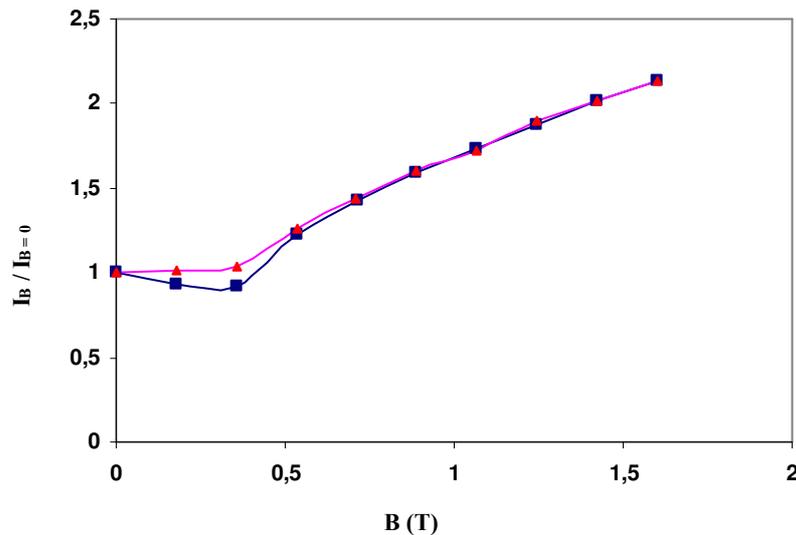


Figure 4.4. Rapport $I_B/I_{B=0}$; I_B et $I_{B=0}$ respectivement courants avec et sans champ magnétique perpendiculaire. Electrode Pt. $S = 0,2$ cm².

Hexacyanoferrates (II) et (III) de potassium $C = 0,1$ mol/L + KCl 1 mol/L.

■ cathodique (▲) anodique

Les courbes intensité – champ magnétique qui sont pratiquement superposées (figure 4.4), ont la même allure que celle donnée au paragraphe précédent pour le cuivre. Nous constatons une augmentation du courant limite en fonction du champ magnétique pour une valeur de champ supérieure à 0,5 T.

4.1.2. Les espèces diamagnétiques.

4.1.2.1. Le système Ag^+/Ag .

La solution d'étude est constituée de nitrate d'argent (0,05 mol/L), de nitrate de potassium (0,5 mol/L) et d'acide tartrique (0,015 mol/L). Nous avons mesuré les courants menant au dépôt d'argent ($\text{Ag}^{(1)} + e^- \rightarrow \text{Ag}$) sur une électrode de travail disque en argent de 0,2 cm² de surface en présence d'un champ magnétique perpendiculaire. Les courants normalisés par rapport à la valeur obtenue à champ nul sont représentés figure (4.5) pour les deux orientations possibles du champ et pour différentes valeurs de surtension. Il est impossible pour ce système de mesurer le courant limite de diffusion car des dendrites évoluent trop vite avec un tel système et aucun courant stationnaire n'est accessible si la densité de courant devient trop grande ; cependant la rapidité de la réaction de réduction de l'ion $\text{Ag}(\text{I})$ est telle que même pour des surtensions relativement faibles, le transport de masse contrôle partiellement le mécanisme et la réaction est donc sensible à la convection.

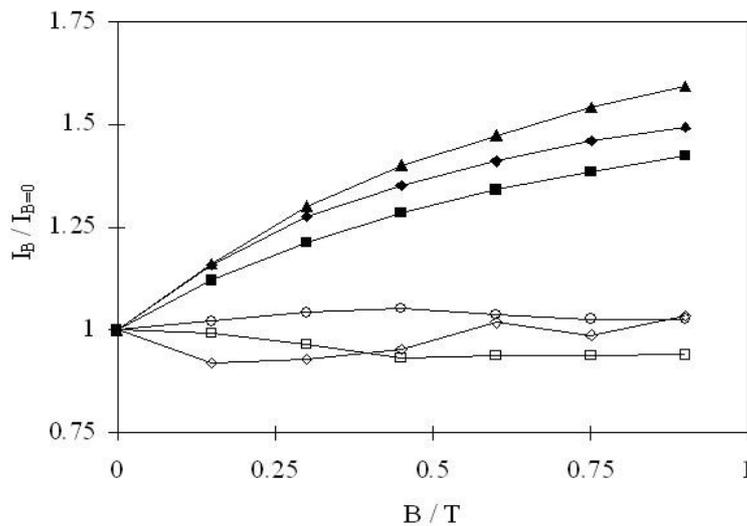


Figure 4.5. Rapport de $I_B/I_{B=0}$. I_B et $I_{B=0}$ respectivement courants avec et sans champ magnétique. Electrode Ag. $S = 0,2 \text{ cm}^2$. Nitrate d'argent 0,05 mol/L + nitrate de potassium 0,5 mol/L + acide tartrique 0,015 mol/L.

1) $B //$; (\blacktriangle) 100 mV; (\blacklozenge) 80 mV; (\blacksquare) 65 mV; 2) $B \perp$; (\lozenge) 80 mV; (\square) 65 mV; (\circ) 50 mV

Les résultats de la figure (4.5) montrent bien qu'en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail, les courants limites n'augmentent pas et qu'il n'y a par conséquent pas d'effet du champ magnétique. Les variations mesurées en augmentation comme en diminution relèvent des incertitudes et des écarts normaux sur ces expériences très sensibles aux états de surface et effets de bord. En revanche, pour un champ

magnétique parallèle à la surface de l'électrode de travail, les courants limites augmentent considérablement par rapport au courant limite à champ nul. Cet accroissement est bien sûr, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1 (paragraphe 1.3.4.1) dû à la force de Lorentz (MHD) alors que dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire à l'électrode de travail la force de Lorentz est quasi inexistante.

4.1.2.2. Le système Cu^+/Cu .

Nous avons fait des expériences similaires avec une solution de chlorure de cuivre(I) CuCl de concentration de 0,05 mol/L en milieu acide chlorhydrique molaire. L'électrode de travail est ici une électrode en cuivre de 5 mm de diamètre. Nous avons fait les mesures $I(E)$ pour la réaction cathodique $\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$, à partir desquelles nous avons relevé les valeurs $I_B/I_{B=0}$ à un potentiel de -400 mV/ECS.

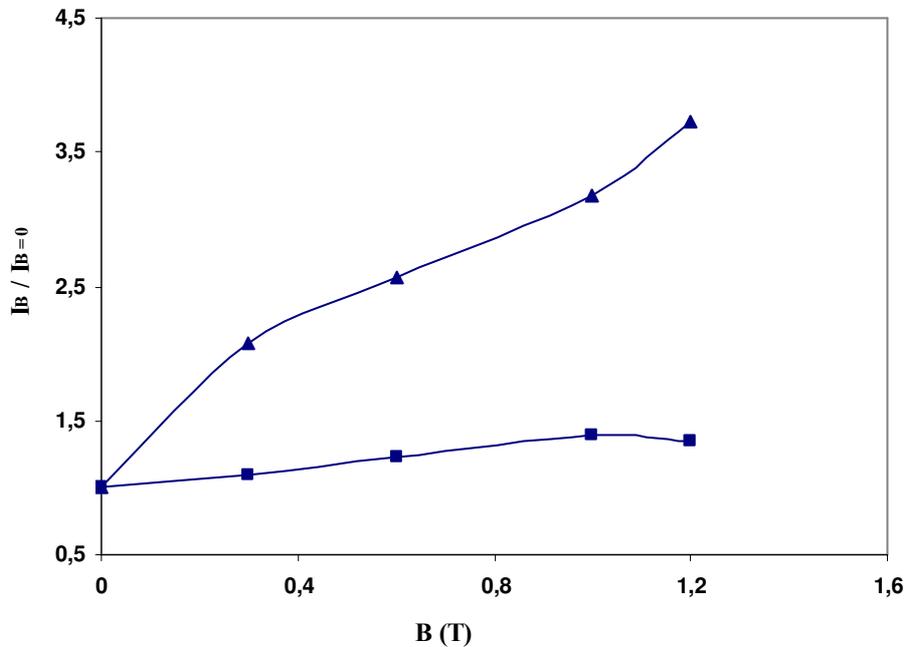


Figure 4.6. Rapport de $I_B/I_{B=0}$. I_B et $I_{B=0}$ respectivement courants avec et sans champ magnétique.

I_B et $I_{B=0}$ respectivement courant avec et sans champ magnétique.

Electrode Cu. $S = 0,2 \text{ cm}^2$. CuCl 0,05 mol/L, + HCl 1 mol/L $E = -400 \text{ mV/ECS}$

▲) $B//$ ■) $B\perp$

Comme pour le cas de l'argent, l'augmentation des courants limites dans un champ magnétique parallèle (figure 4.6 ▲) à l'électrode de travail pour ce système est importante alors qu'avec la configuration perpendiculaire (figure 4.6 ■) nous obtenons des variations non régulières du courant limite sans comparaison qui peuvent être certainement attribuées à des effets de bord. Là encore, nous constatons l'absence d'effet d'un champ magnétique uniforme perpendiculaire à la surface d'une électrode de travail pour un système contrôlé par le transport de masse et par conséquent sensible à la convection magnétohydrodynamique.

Cette étude faite pour comparer les comportements de deux systèmes à espèces paramagnétiques et deux systèmes à espèces diamagnétiques dans un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail montre le rôle que joue la nature de l'espèce électrochimique dans les augmentations du courant limite et présente une preuve tangible de l'existence de la force paramagnétique comme moteur de la convection magnétique créée.

Si les augmentations du courant limite observées pour les espèces paramagnétiques sous champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail étaient dues aux effets de bord comme certains chercheurs le prétendent, pourquoi n'observerait-on pas les mêmes augmentations lorsqu'il s'agit d'espèces diamagnétiques puisque ces effets sont eux indépendants de la nature magnétique des réactifs mis en jeu ?

4.2. Etude des caractéristiques de la force F_p .

4.2.1. Sens du champ magnétique et sens de la force F_p .

Comme il a été expliqué dans le chapitre 1 (paragraphe 1.3.4.2, équation 1.26) la force paramagnétique \vec{F}_p s'exprime suivant :

$$\vec{F}_p = \frac{\chi_M}{2\mu_0} B^2 \vec{\nabla} C$$

Contrairement à la force de Lorentz dont le sens est fonction des sens du courant et de l'induction magnétique, \vec{F}_p est indépendante du sens de B et agit suivant le sens du gradient de concentration des espèces paramagnétiques. Le sens du gradient de concentration est, par définition, dirigé des faibles concentrations vers les fortes concentrations, donc pour une espèce paramagnétique réagissant à l'électrode, la force est dirigée vers le sein de la solution comme il est montré sur la figure (4.7).

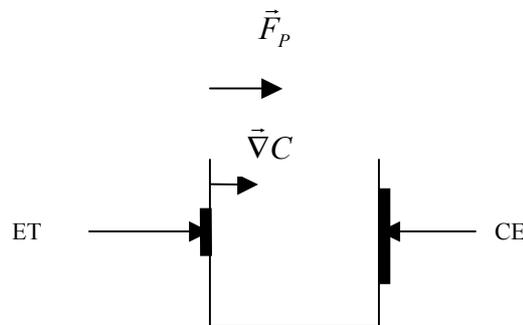


Figure 4.7. Sens de \vec{F}_p



Figure 4.8. Sens de B par rapport à l'électrode de travail (ET).

Afin de vérifier l'influence du sens du champ magnétique sur l'action de \vec{F}_p , nous avons fait l'expérience illustrée sur la figure (4.8) au cours de laquelle nous changeons le sens de l'induction magnétique en utilisant une électrode en cuivre de 5 mm de diamètre dans une solution de sulfate de cuivre (CuSO_4 0,1 mol/L + H_2SO_4 0,5 mol/L)

La figure (4.9) montre que le sens de l'induction magnétique n'est pas un paramètre de la convection engendrée, en accord avec la théorie citée précédemment qui postule bien que seul le sens du gradient $\vec{\nabla}\chi_m$ influence le sens de \vec{F}_p .

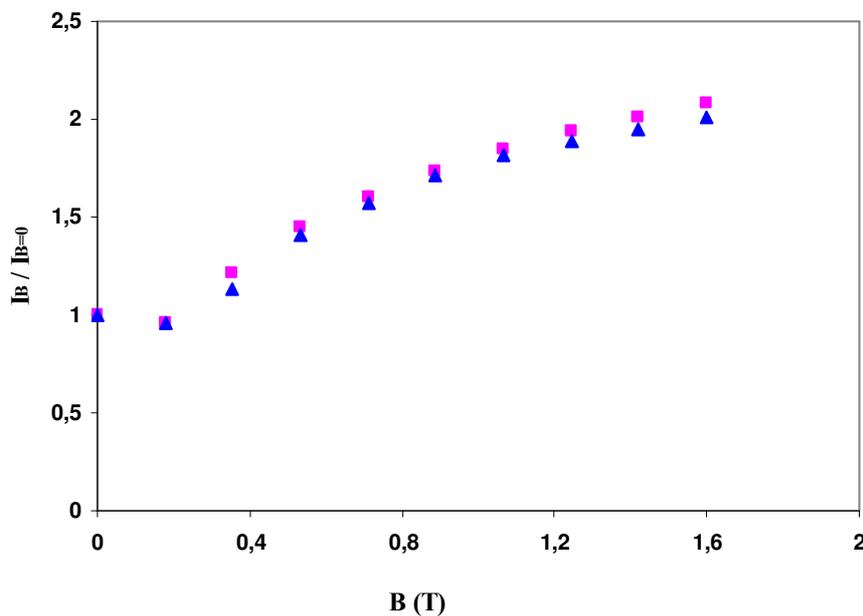


Figure 4.9. Courant limite normalisé ($I_B/I_{B=0}$) pour deux sens de l'induction magnétique B .
 Electrode en cuivre $S = 0,2 \text{ cm}^2$. CuSO_4 0,1 mol/L + H_2SO_4 0,5 mol/L.
 $B \perp E = -650 \text{ mV/ESS}$. ■) Sens 1 ▲) Sens 2

Alors que pour le même système réagissant dans les mêmes conditions électrochimiques il est aisé de vérifier que le sens du champ magnétique modifie les évolutions de courant

puisque aux faibles amplitudes de champ, les deux forces convectives MHD et naturelle sont du même ordre de grandeur et s'ajoutent ou se contrarient mutuellement suivant le sens du champ magnétique. Ainsi, dans le cas A de la figure (4.10), les forces \vec{F}_L et \vec{F}_g (force de gravitation) sont dans le même sens ; elles s'ajoutent et le courant I est croissant pour toute valeur de champ B. en revanche, des champs magnétiques faibles (cas B) les forces \vec{F}_L et \vec{F}_g sont dans des sens opposés et par conséquent, dans cette plage (0 à 0,5T) on a une décroissance de I avec B. Pour des champs magnétiques supérieurs la force \vec{F}_g existe toujours mais la convection magnétique l'emporte sur la convection naturelle et le phénomène de compétition n'existe plus.

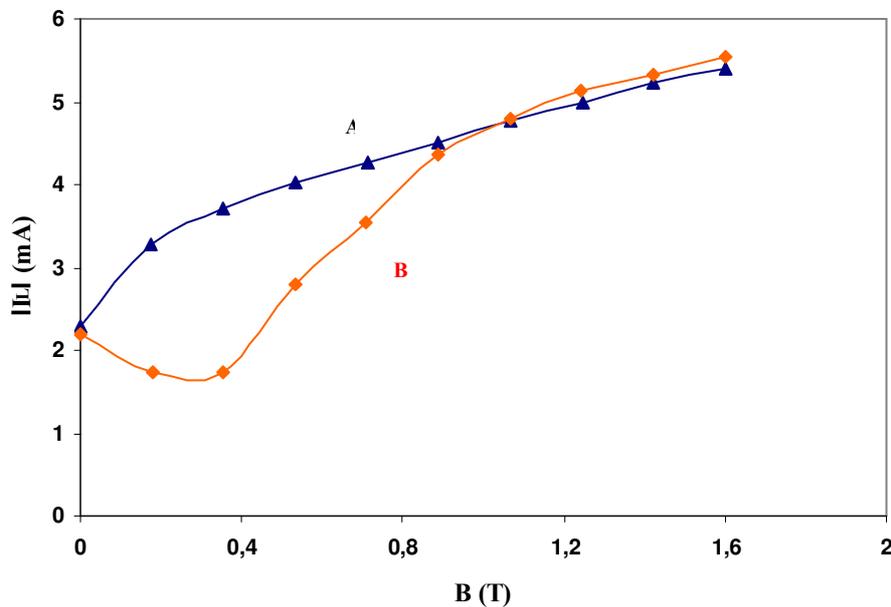


Figure 4.10. Courant I pour les deux sens d'un champ B parallèle à une électrode verticale en cuivre. $S = 0,2 \text{ cm}^2$. $\text{CuSO}_4 0,1 \text{ mol/L} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol/L}$. $E = -650 \text{ mV/ESS}$

Le deuxième aspect concernant ce problème qui doit être relevé est qu'en fait, le sens de la force F_p n'a pas d'influence sur l'augmentation des courants, tout comme un jet immergé dirigé perpendiculairement vers la surface plane d'une électrode de travail conduit au même résultat convectif qu'un effet de pompage du liquide qui a lieu dans la même direction mais en sens inverse et fonctionnant avec le même débit. Ceci est visible grâce aux courbes des courants anodique et cathodique pour le système hexacyanoferrates (II) et (III) reportées figure (4.4). Que le régime soit cathodique ou anodique, c'est-à-dire que le gradient de l'espèce paramagnétique ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) soit dans un sens ou dans l'autre (positif vers la solution en régime anodique et négatif en régime cathodique), l'augmentation de courant est la même.

4.2.2. Aspect convectif du phénomène.

D'après les résultats présentés précédemment nous pouvons en déduire que l'augmentation des courants limites en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode est due à la convection créée par la force paramagnétique au voisinage de l'électrode de travail et non à des effets de bord générés par la force de Lorentz qui peut y agir, même si ces effets de bord ne sont pas *a priori* inexistantes. Cependant, tout comme pour la configuration en champ parallèle à l'électrode où de nombreux auteurs ont pensé mettre en évidence un phénomène autre que convectif [11], il est intéressant de vérifier que les modifications de courants relevées ne proviennent que de cet effet convectif de la force paramagnétique. Pour ceci, il suffit de reprendre le type d'expérience qui avait été utilisé par O. Aaboubi [12]. Il avait utilisé une cellule particulière où la solution électrolytique est contenue dans un canal de même diamètre que l'électrode de travail. Ce type de cellule a déjà été utilisé par A. J. Bard [13] et H.B. Mark [14] pour maintenir des conditions de diffusion linéaire et pour réduire les effets de la convection naturelle. Il avait montré que l'évolution des courants limites était différente puisqu'il n'y avait plus d'augmentation de ces courants. Suivant la même idée, nous avons utilisé une cellule électrochimique classique avec une électrode de travail « protégée » par une couronne (cylindre) en plexiglas de même diamètre que l'électrode de travail (5 mm) et de 2 mm de hauteur (figure 4.11).

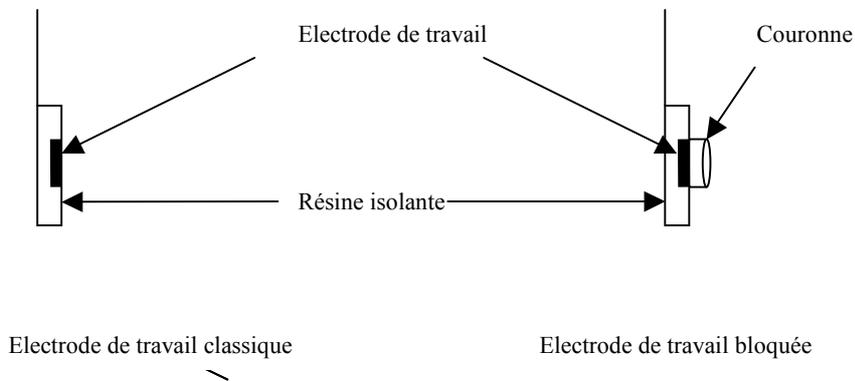


Figure 4.11. Electrodes de travail classique et bloquée.

Les figures (4.12) et (4.13) présentent les courbes courant-potentiel $I = f(E)$ obtenues pour quelques valeurs du champ magnétique sur deux solutions électrolytiques : sulfate de cuivre (CuSO_4 0,1 mol/L + H_2SO_4 0,5 mol/L) et hexacyanoferrates (II) et (III) de potassium avec ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,1 mol/L et $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,1 mol/L + KCl 1 mol/L). Elles sont réalisées suivant le même protocole que pour une électrode classique avec une vitesse de balayage égale à 2 mV/s.

Les courbes obtenues avec une telle électrode bloquée diffèrent de celles obtenues avec une électrode classique (voir figures 4.1 et 4.10). Les courants limites n'augmentent plus sous l'action d'un champ magnétique et restent constants pour toute induction magnétique avec

une valeur plus faible qu'avec une électrode classique montrant bien l'inhibition de la convection naturelle ou magnétique

Il est également intéressant de remarquer que pour le système du cuivre, les courbes intensité-potentiel aux faibles surtensions sont toutes confondues et qu'ainsi, nous pouvons en conclure que même avec une amplitude de 1,6 T, le champ magnétique ne modifie en rien la cinétique de transfert de charge, retrouvant ici le résultat déjà démontré pour un champ magnétique parallèle [15,16].

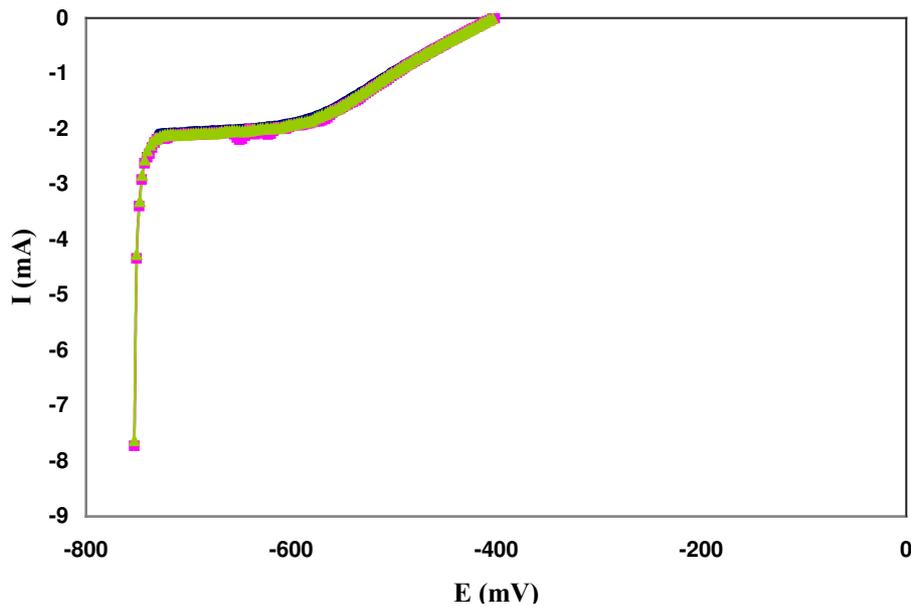


Figure 4.12. Les courbes $I(E)$ pour une électrode en cuivre bloquée $S = 0.2 \text{ cm}^2$
 $C = 0.1 \text{ M CuSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ $B \perp$
 ●) $B = 0$ ▲) $B = 1\text{T}$ ■) $B = 1.6\text{T}$

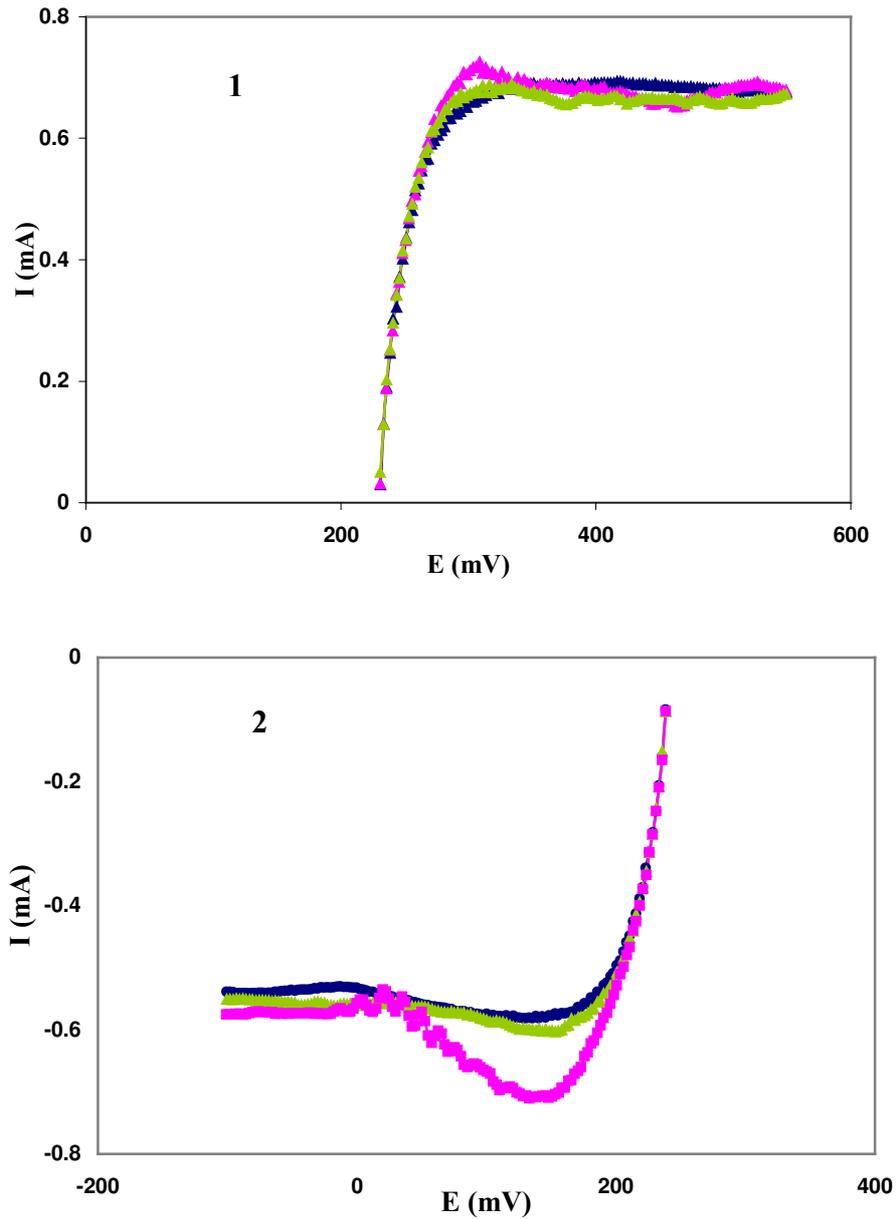


Figure 4.13. Les courbes $I(E)$ pour une électrode en platine bloquée $S = 0.2 \text{ cm}^2$ $B \perp$ solution hexacyanoferrates (II) et (III) de potassium avec $C = 0.1M + 1M \text{ KCl}$ 1) anodique. 2) cathodique.
 ●) $B = 0$ ▲) $B = 1T$ ■) $B = 1.6T$

4.2.3. Aspects expérimentaux pour l'étude de la force F_P .

4.2.3.1. Perpendicularité de l'électrode de travail.

Un des facteurs qui pourrait influencer d'une manière significative la convection magnétique créée par la force paramagnétique est la disposition de l'électrode de travail par rapport au

champ magnétique. Le maintien de l'électrode de travail dans une disposition géométrique perpendiculaire au champ magnétique doit être fixé. Pour cela nous avons conçu au laboratoire un montage fixé dans l'entrefer de l'électroaimant qui porte les trois électrodes solidaires (électrode travail, contre électrode, électrode de référence) de manière à avoir pour chaque expérience, la même disposition des électrodes. Cependant, si notre dispositif expérimental nous permet de contrôler correctement la position de l'électrode dans l'entrefer de l'électroaimant, nous ne disposons pas de méthode de mesure excessivement précise de l'angle entre les lignes de champ et la surface de l'électrode. La question est de savoir si l'électrode de travail subissant une petite déviation par rapport à la position correcte (90°), de combien serait la modification du courant limite mesuré et quelle serait la fiabilité de nos mesures.

Pour cela nous avons déplacé l'électrode de travail de 1.3° par rapport à sa position habituelle (figure 4.14) et nous avons enregistré les courants limites $I(B)$ pour le système hexacyanoferrates (II) et (III) de potassium (figure 4.15).

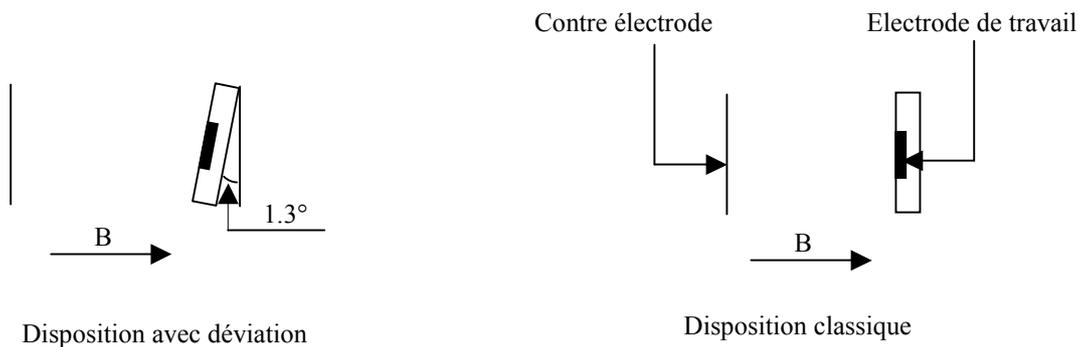


Figure 4.14. Disposition classique de l'électrode de travail et disposition avec déviation angulaire de 1.3°

Les résultats (figure 4.15) montrent que les courants limites pour les deux dispositions géométriques sont en bon accord pour toutes valeurs de l'induction magnétique puisque le courant limite pour l'électrode qui a subi le déplacement angulaire présente une modification très faible. Ceci nous permet d'avoir la certitude que l'ensemble de nos résultats sont corrects et représentent bien des valeurs fiables permettant une analyse correcte.

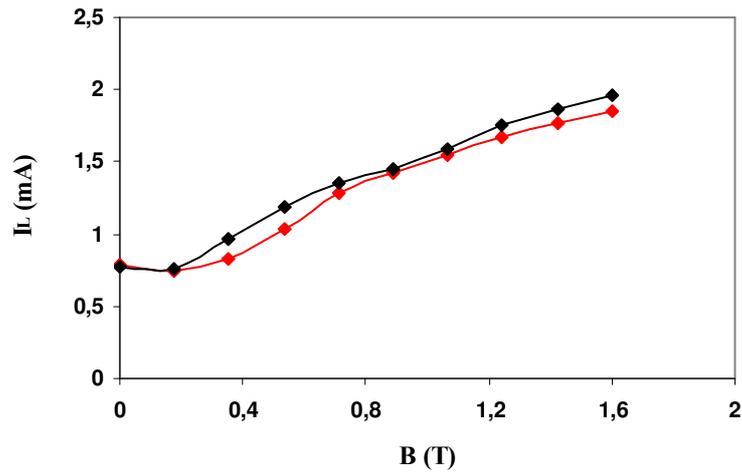


Figure 4.15. Intensité des courants $I(B)$ pour une électrode en platine $S = 0,2 \text{ cm}^2$ $B \perp$ solution hexacyanoferrates (II) et (III) de potassium avec $C = 0,1M + 1M \text{ KCl}$ $E = 500mV$
 ■) Sans orientation ; ■) Avec orientation de 1.3°

4.2.3.2. Effets de bord

Avant d'analyser les effets de bord qui peuvent se manifester pendant l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail, nous voudrions revenir sur la distribution du courant sur une électrode disque.

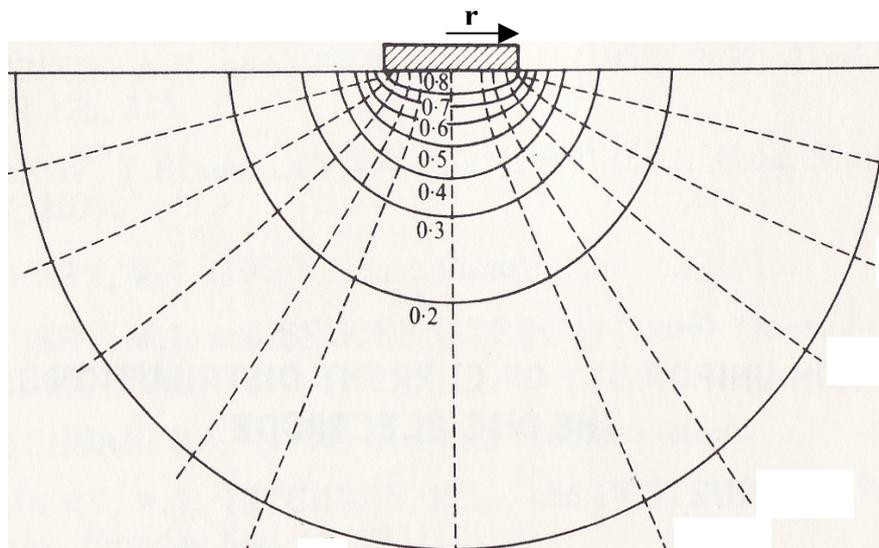


Figure 4.16. Distributions du courant et du potentiel près d'une électrode disque. (Référence 19)
 — Lignes équipotentielles
 - - - - Lignes du courant

La figure (4.16) montre la distribution du courant qu'on observe dans le cas où le potentiel de la solution proche de l'électrode est uniforme et la contre électrode est placée loin de l'électrode disque. Si les équipotentielles sont parallèles à la surface de l'électrode lorsqu'elles sont très proches de l'électrode, elles deviennent de forme hémisphérique au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'électrode.

Newman [17-19] a calculé la distribution du courant primaire et la distribution de potentiel associé dans le volume de la solution. Il montre que la distribution du courant concentre le courant sur le bord extérieur de l'électrode de travail résultant en un flux du courant qui atteint l'électrode non seulement dans la direction directement perpendiculaire à l'électrode mais aussi depuis la région qui se situe à l'extérieur du cône perpendiculaire à celle-ci (figure 4.17 a). Le fait est qu'une distribution uniforme du potentiel ne mène pas à une distribution uniforme du courant, ce qui signifie en général que les distributions du potentiel, du courant et de la concentration peuvent varier avec le rayon r de l'électrode.

Donc, comme toutes les lignes du courant ne sont pas parfaitement perpendiculaires à l'électrode de travail sur les bords (figure 4.17 a), certaines composantes du courant se trouvent perpendiculaires au champ magnétique (figure 4.17 b). Ceci crée l'apparition d'une force de Lorentz tangentielle à la circonférence de l'électrode (figure 4.17.c) et de ce fait la solution sera entraînée autour de l'électrode. .

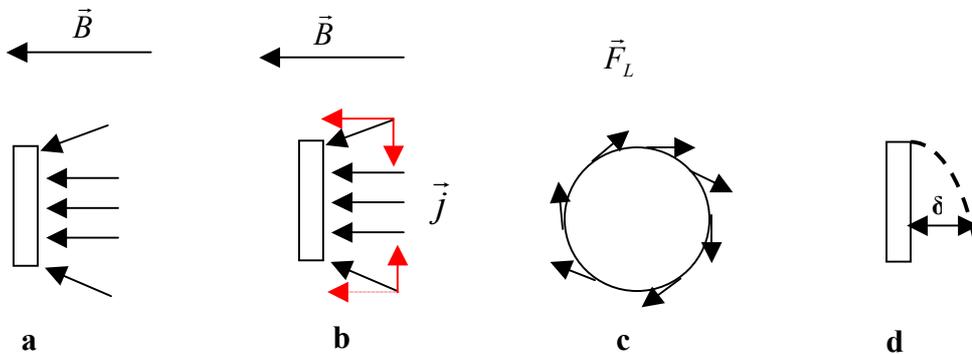


Figure 4.17. Illustration schématique des lignes du courant \vec{j} , du champ magnétique \vec{B} , de la force de Lorentz \vec{F}_L et d'un bord d'attaque.

Ce phénomène se superpose à la force paramagnétique au point que certains chercheurs [20] pensent que c'est lui le responsable des augmentations du courant limite observées. Même si ce n'est pas le cas comme nous l'avons démontré au début de ce chapitre grâce aux mesures de courant avec des espèces diamagnétiques, il n'en demeure pas moins qu'il est

évident que ce problème ne peut être négligé si on désire réaliser une analyse quantitative des courants sous force magnétique d'autant qu'il faut pour de nombreuses expériences où l'électrode est verticale y ajouter le problème de la convection naturelle qui fait que l'électrode est non uniformément accessible et possède donc un bord d'attaque. La figure (4.17 d) donne un exemple dans le cas où la convection gravitationnelle génère une force verticale descendante ; ce phénomène accentue les effets de bord puisque la couche de diffusion étant nulle sur ce bord, la densité de courant y est plus importante. Il faut effectivement répondre à la question importante qui consiste à connaître la part du courant qui relève de ces effets de bord pour savoir si elle est négligeable ou non et dans ce dernier cas, en tenir compte dans une étude numérique.

Pour étudier l'influence de cet effet sur la force paramagnétique nous avons utilisé des électrodes dites électrodes à anneau. Elles sont constituées d'une électrode disque centrale entourée par un anneau concentrique isolant puis d'un anneau concentrique conducteur ce qui permet d'avoir deux électrodes (disque et anneau) qui peuvent être contrôlées séparément. La figure (4.18) montre de telles électrodes. Initialement, ces électrodes ont été développées par Frumkin et Nekrasov [21] pour détecter les espèces intermédiaires instables générées dans des réactions électrochimiques.

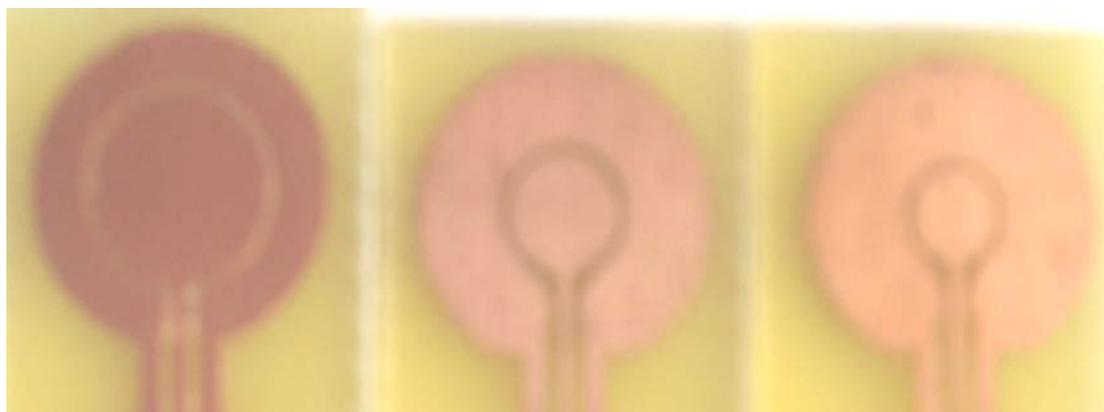


Figure 4.18. Images agrandies des électrodes avec anneaux.

Elles peuvent également être utilisées comme ici pour minimiser les effets de bord puisque l'anneau polarisé au même potentiel que le disque central concentre sur lui une grande part de l'excès de courant dû aux distorsions des lignes de courant, modifiant ainsi les lignes de courant sur l'anneau qui sont de ce fait plus perpendiculaires sur l'ensemble du disque (figure 4.19).

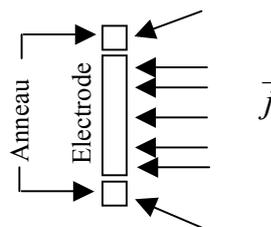


Figure 4.19. Représentation schématique des lignes du courant et de la couche de diffusion pour une électrode avec anneau.

En raison de la petite taille de la cellule électrochimique, les trois électrodes (électrode de travail, électrode auxiliaire et l'électrode de référence) doivent être de tailles appropriées. Pour cette raison, les électrodes avec anneaux utilisées expérimentalement sont conçues comme les circuits imprimés par gravure sur une plaque isolante. Les électrodes centrales sont en cuivre de diamètres différents (4, 5, 8 mm) séparées de leurs anneaux d'une distance de 0,2 mm. Le diamètre total de chaque électrode (électrode + anneau) est de 13 mm. Selon les mesures demandées, nous pouvons polariser soit l'électrode centrale seule, soit l'anneau seul soit les deux ensemble.

Dans une solution de sulfate de cuivre acidifiée (CuSO_4 0,1 mol/L + H_2SO_4 0,5 mol/L) nous avons effectué des mesures de chronoampérométrie à un potentiel de -700 mV/ESS pour différentes intensités de champ magnétique et relevé les valeurs finales stationnaires (figure 4.20).

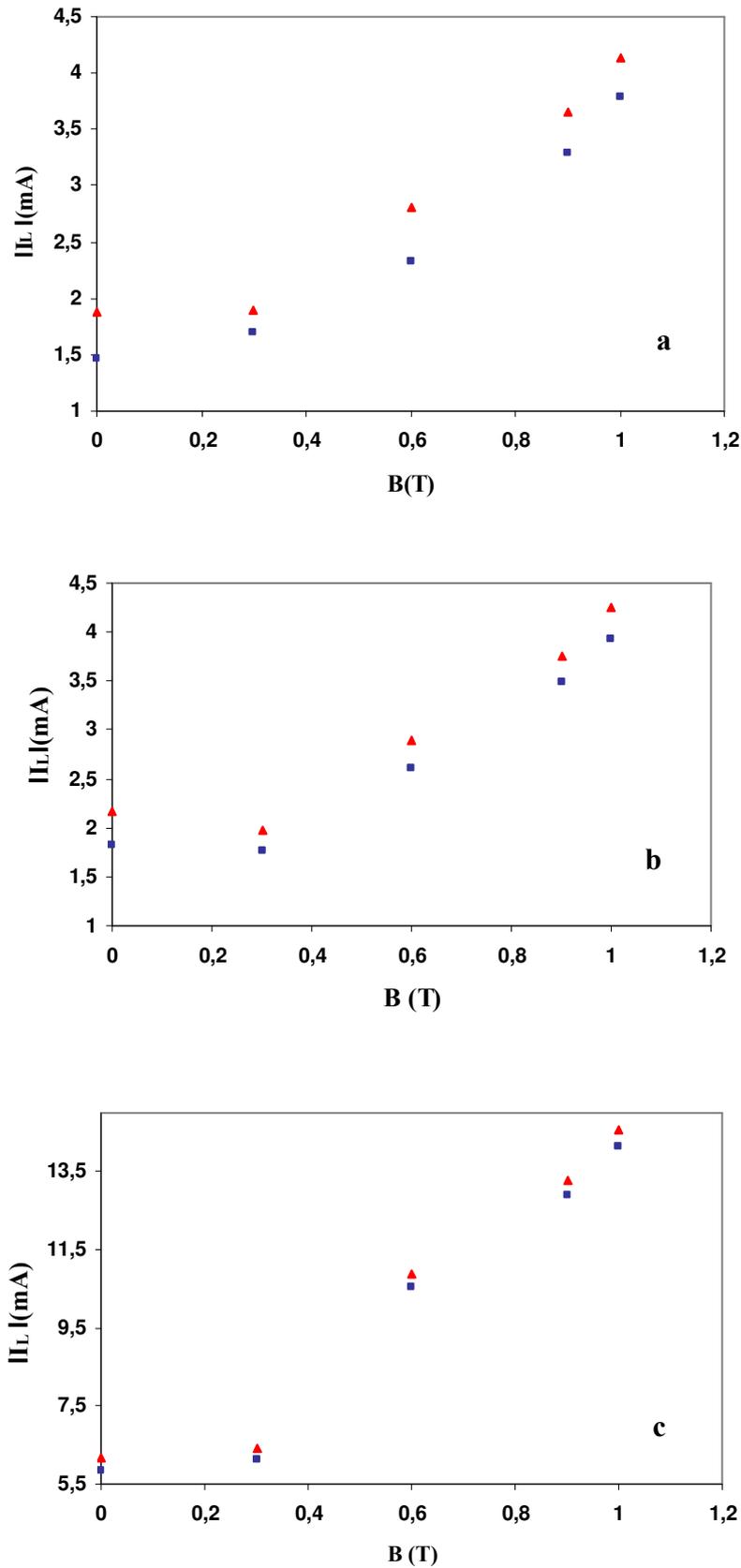


Figure 4.20. Courants limites sur l'anneau central en fonction du champ magnétique perpendiculaire CuSO_4 0,1 mol/L + H_2SO_4 0,5 mol/L. diamètre : a) 4 mm ; b) 5 mm ; c) 8 mm. (▲) courant du disque central en absence de l'anneau (■) courant du disque central avec l'anneau polarisé

L'analyse de ces courbes montre que, si l'effet de bord existe puisque le courant mesuré lorsque l'anneau n'est pas polarisé est supérieur à celui obtenu avec anneau polarisé, en revanche il n'est pas d'une grande amplitude, l'augmentation des courants étant toujours importante avec l'anneau polarisé et enfin, on peut relever que l'écart relatif entre les deux valeurs décroît fortement non seulement avec le diamètre d , mais aussi avec le champ magnétique pour les petites valeurs de d (figure 4.21). Ceci est une nouvelle mise en évidence que les effets de bord ne sont pas la cause principale des phénomènes convectifs qui nous intéressent et que la convection « para » magnétique est bien prédominante pour des inductions magnétiques d'amplitude suffisante, ceci permettra par la suite de prendre les mesures de courants comme valides pour une étude quantitative.

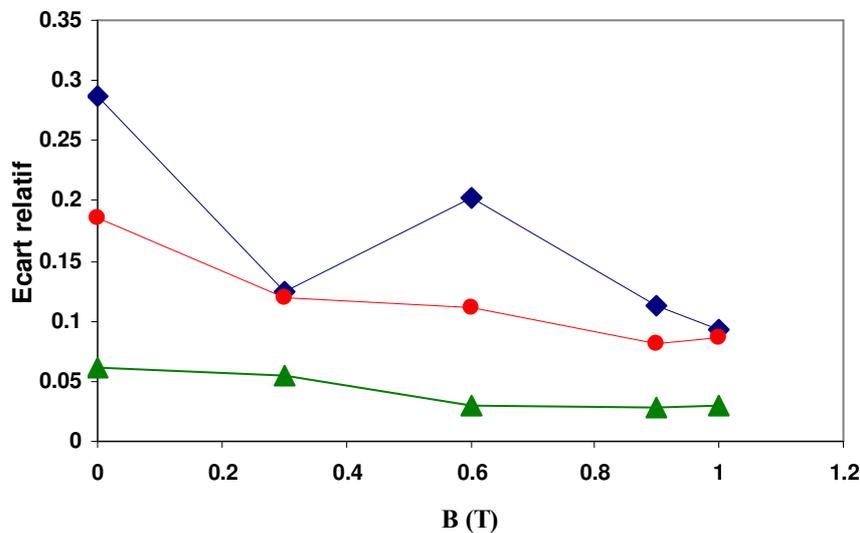


Figure 4.21. *Ecart relatif en fonction de B . $\Delta I/I_{ap}$. ΔI : écart absolu des courants sur le disque avec et sans anneau polarisé. I_{ap} : courant sur le disque avec anneau polarisé (◆) $d = 4$ mm ; (●) $d = 5$ mm ; (▲) $d = 8$ mm.*

4.2.3.3. Phénomène d'oscillations.

Durant l'enregistrement de mesures chronoampérométriques $I(t)$, nous avons remarqué l'apparition d'un phénomène d'oscillations. Lorsque les électrode de travail et auxiliaire sont placées parallèlement entre elles, le champ leur étant perpendiculaire le courant montre un comportement oscillant autour d'une valeur moyenne, phénomène qui n'est pas observé lorsque l'induction magnétique est parallèle aux électrodes (figure 4.22). Ce phénomène dépend de l'amplitude du champ magnétique (figure 4.23) et est lié au caractère paramagnétique des espèces mises en jeu, en effet pour des conditions où le courant oscille avec le système Cu^{2+}/Cu ou hexacyanoferrates, on ne constate aucun processus identique avec les systèmes Ag^+/Ag et Cu^+/Cu (figure 4.24).

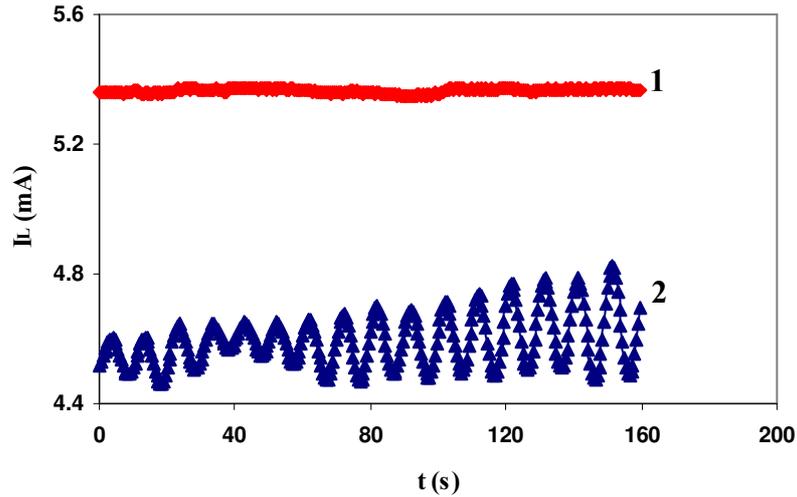


Figure 4.22. Courbes chronoampérométriques $I_L(t)$ sur électrode verticale pour CuSO_4 (0,1 mol/l) + H_2SO_4 (0,5 mol/l), distance interélectrode 6 mm et diamètre d'électrode 5 mm (cuivre) ; $B = 1$ T horizontal. 1) $B //$; 2) $B \perp$

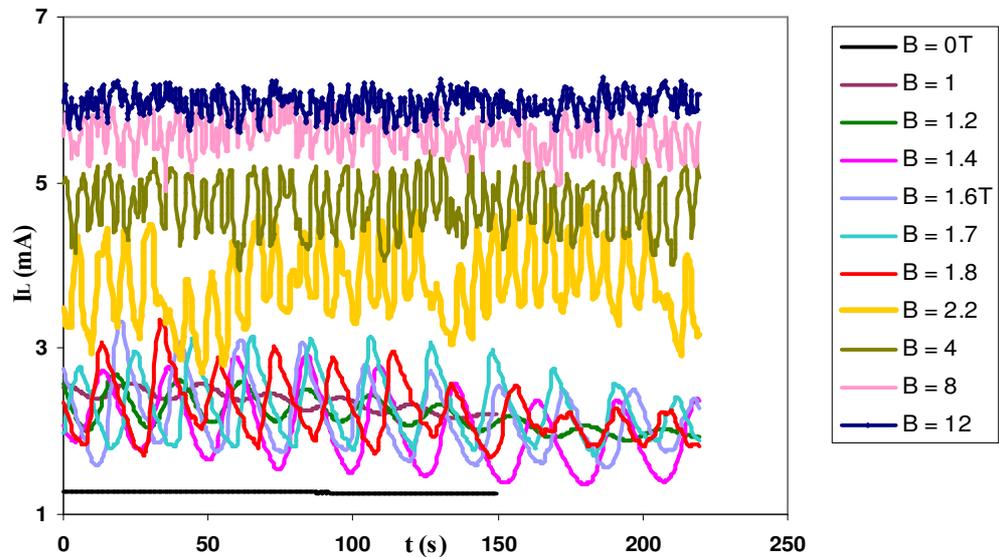


Figure 4.23. Courbes chronoampérométriques $I_L(t)$ sur électrode horizontale à différents B pour CuSO_4 (0,1 mol/l) + H_2SO_4 (0,5 mol/l), distance interélectrode 1 cm et diamètre d'électrode 5 mm (cuivre) ; B vertical.

Lié donc à la convection paramagnétique puisque ne relevant pas d'effets de bord (dans ce cas nous aurions relevé des oscillations pour les systèmes à espèces diamagnétiques au même titre que pour les espèces paramagnétiques), ce processus oscillant est également dépendant de la distance inter-électrode (figure 4.25), il disparaît totalement lorsque les électrodes sont éloignées l'une de l'autre de plusieurs centimètres ; ceci sera à prendre en compte pour l'analyse quantitative effectuée par la suite.

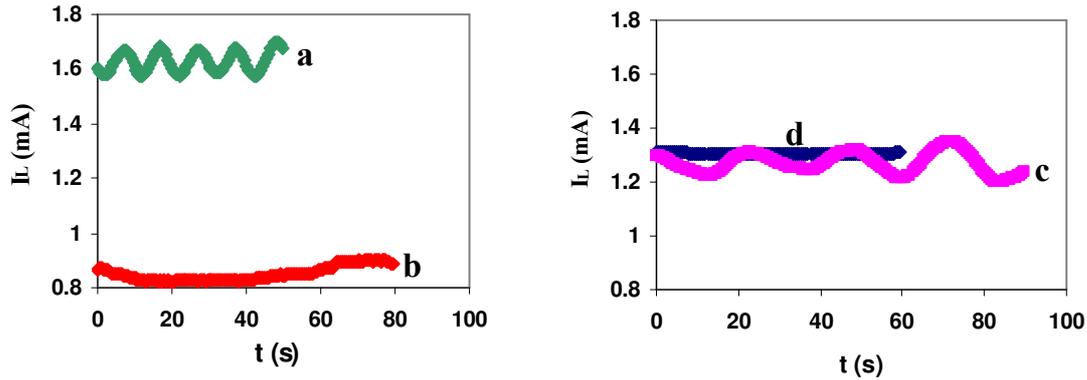


Figure 4.24. Courbes chronoampérométriques sur électrode verticale pour distance interélectrode de 9 mm et $B = 0.7 T$ et diamètre d'électrode 5 mm.

- a) CuSO_4 (0,05 mol/L) + H_2SO_4 (0,5 mol/L) ; b) CuCl (0,05 mol/l) + HCl 1 mol/L
 c) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,1 mol/L + KCl 1 mol/L; d) Nitrate d'argent 0,1 mol/L + nitrate de potassium 0,5 mol/L + acide tartrique 0,015 mol/L.

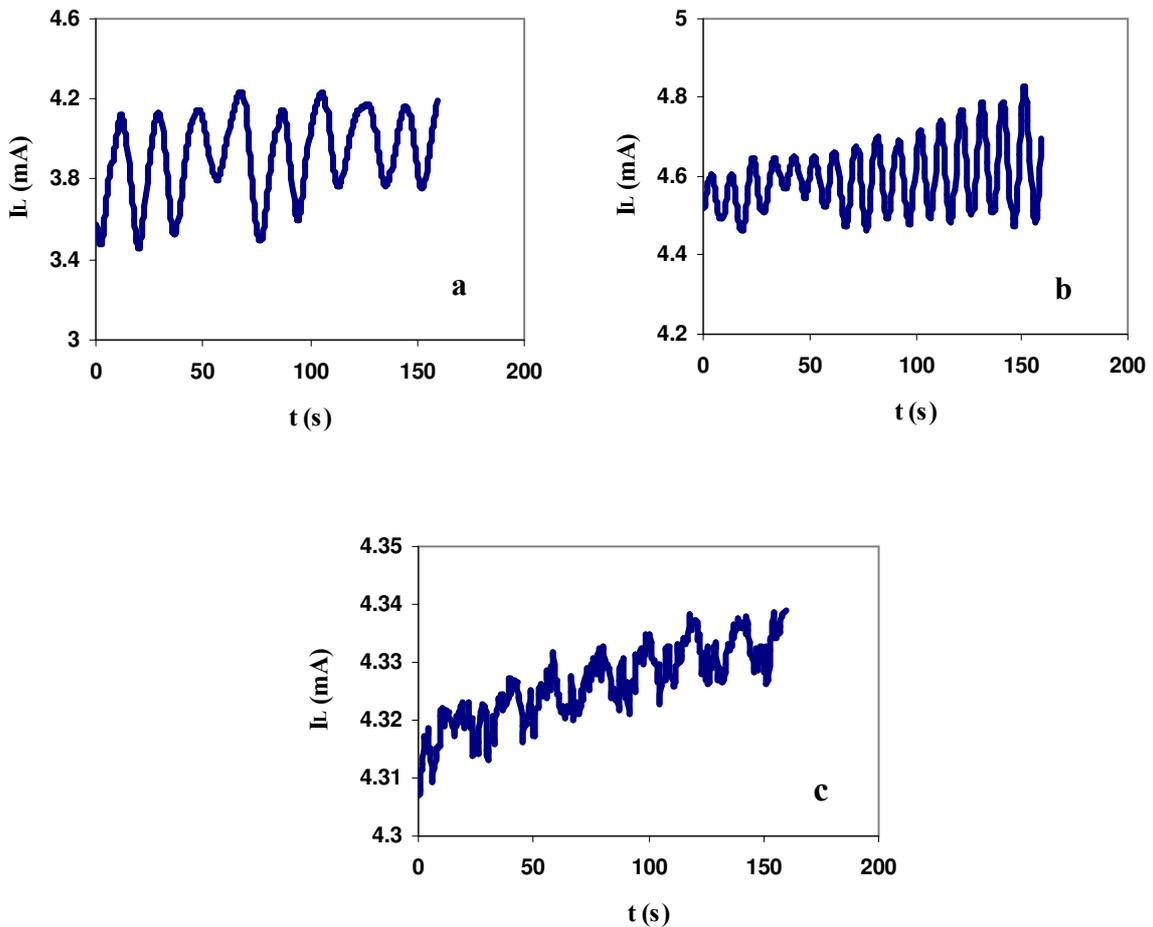


Figure 4.25. Courbes chronoampérométriques $I_L(t)$ sur électrode verticale pour CuSO_4 (0,05 mol/L) + H_2SO_4 (0,5 mol/L) à $B = 1 T$ et diamètre d'électrode 5 mm (cuivre).
 a) $d = 1 \text{ cm}$; b) $d = 6 \text{ mm}$; c) $d = 3 \text{ mm}$; d distance interélectrode.

Nos premières mesures qui demandent un prolongement important, hors du cadre de cette thèse, sont à notre connaissance le premier exemple d'un processus transitoire provoqué par la convection magnétique (en présence ou non d'un champ magnétique, les oscillations en électrochimie qui ont été précédemment signalées durant la dissolution anodique des métaux [22-25] provenaient de phénomènes chimiques liés à des mécanismes de passivation partielle). Elles ne nous permettent pas une étude quantitative détaillée en particulier en ce qui concerne l'amplitude des oscillations, mais il est intéressant de noter que la fréquence principale de ces oscillations est fonction de la géométrie de la cellule (électrodes verticales ou horizontales), de la concentration de la solution, de la distance inter-électrode (figure 4.25) et de l'amplitude du champ (figure 4.26).

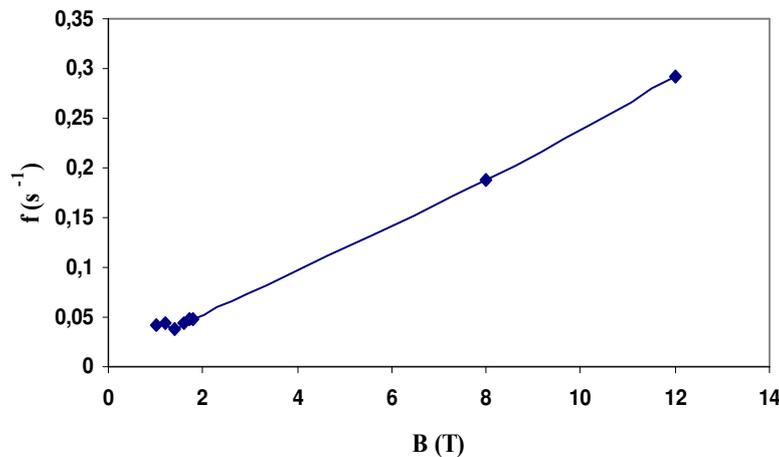


Figure 4.26. Evolution de la fréquence avec le champ magnétique. CuSO_4 0,1 mol/L + 0,5 mol/L H_2SO_4 , électrode en cuivre horizontale ($\varnothing = 5$ mm) $B \perp$

Ce processus instationnaire provient des phénomènes convectifs qui ont lieu aux deux électrodes qui possèdent chacune une couche de diffusion d'espèces paramagnétiques générant donc chacune une force paramagnétique. Les processus convectifs ayant lieu à chaque électrode interagissant entre eux créent ainsi ces oscillations. Ce problème est très proche de celui étudié par Nouri et al. [26] qui a mis en évidence des phénomènes de circulation de fluide généré dans une cellule du type de celle d'Aogaki en champ perpendiculaire aux électrodes.

4.3. Relation simplifiée des courants limites en champ perpendiculaire.

4.3.1. Variation des courants limites avec le champ magnétique en régime stationnaire :

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution des courants limites pour les différents systèmes électrochimiques d'espèces paramagnétiques en présence du champ

magnétique lorsque l'on fait varier la valeur du champ magnétique, la concentration en espèces électroactives ou la surface de l'électrode de travail.

Pour ceci, et grâce aux travaux exploratoires effectués précédemment, nous pouvons opérer avec les bonnes conditions opératoires à savoir que l'électrode auxiliaire est toujours placée loin de l'électrode de travail.

L'induction magnétique étant perpendiculaire à la surface de l'électrode verticale (les vecteurs \vec{B} et \vec{j} sont parallèles), si x est l'axe perpendiculaire à l'électrode de travail, la force paramagnétique suit la relation :

$$F_p \propto B^2 \frac{\partial(\chi_M C)}{\partial x} \quad (4.1)$$

où C et χ_M sont respectivement la concentration et la susceptibilité magnétique molaire des espèces paramagnétiques. Au courant limite, le gradient de concentration à l'électrode vérifie :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_0 \approx \frac{C^*}{\delta_0} \quad (4.2)$$

avec C^* la concentration des espèces électroactives au sein de la solution et δ_0 , l'épaisseur de la couche de diffusion.

Si on suppose que ce gradient reste valable sur toute la couche de diffusion (hypothèse simplificatrice de Nernst), et que la couche de diffusion pour l'ensemble des expériences considérées reste sensiblement constante, le gradient de vitesse à la surface de l'électrode α peut être exprimé par :

$$\alpha \propto F_p \propto B^2 C^* \quad (4.3)$$

Le courant limite de diffusion peut alors être écrit selon Levich [27] sous la forme :

$$I_L \propto C^* \alpha^{1/3} \propto C^{*4/3} B^{2/3} \quad (4.4)$$

En se basant sur les travaux de Levich [27], Dumargue et al. [28,29] ont calculé le courant limite correspondant par intégration du flux de matière résultant sur toute l'électrode. Dans le cas d'une électrode verticale et circulaire de diamètre d , l'expression du courant limite est alors :

$$I_L = knFD^{2/3} C^{*4/3} B^{2/3} d^{7/4} \quad (4.5)$$

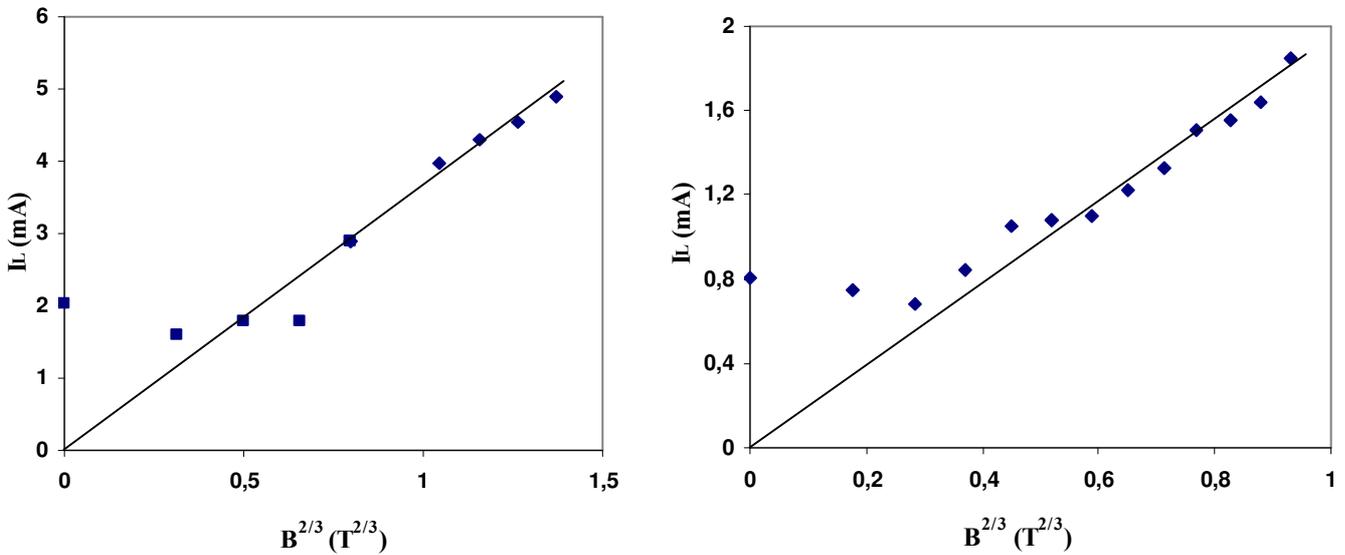
4.3.1.1. Système Cu^{2+}/Cu .

Figure 4.27. Courants limites cathodiques en fonction de $B^{2/3}$ pour différentes concentrations C^* de sulfate de cuivre (+ H_2SO_4 0,5 mol/L) sur une électrode de 0,2 cm^2 de surface. $B \perp$
 A) $C^* = 0,1 \text{ mol/L}$; B) $C^* = 0,05 \text{ mol/L}$.

La figure (4.27) présente les valeurs du courant limite I_L en fonction de $B^{2/3}$ pour deux concentrations $C^* = 0,1 \text{ M}$ et $C^* = 0,05 \text{ M}$ en CuSO_4 dans un milieu acide (0,5 M H_2SO_4). Les études ont été faites sur une électrode disque en cuivre de 5mm de diamètre placée perpendiculairement au champ magnétique. Ces courbes montrent que le courant limite dans ce cas suit bien une relation de proportionnalité en $B^{2/3}$ lorsque les amplitudes de champ magnétique sont suffisantes ($B > 0,6 \text{ T}$), c'est-à-dire lorsque la convection magnétique l'emporte sur la convection naturelle et que seule la première est prise en compte.

4.3.1.2. Système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Sur la figure (4.28) sont présentées les valeurs des courants limites cathodiques et anodiques en fonction de $B^{2/3}$ pour le système hexacyanoferrates (II) et (III) de potassium à une concentration de 0,1 mol/L en milieu KCl molaire sur une électrode disque en platine de 5mm de diamètre placée perpendiculairement au champ magnétique.

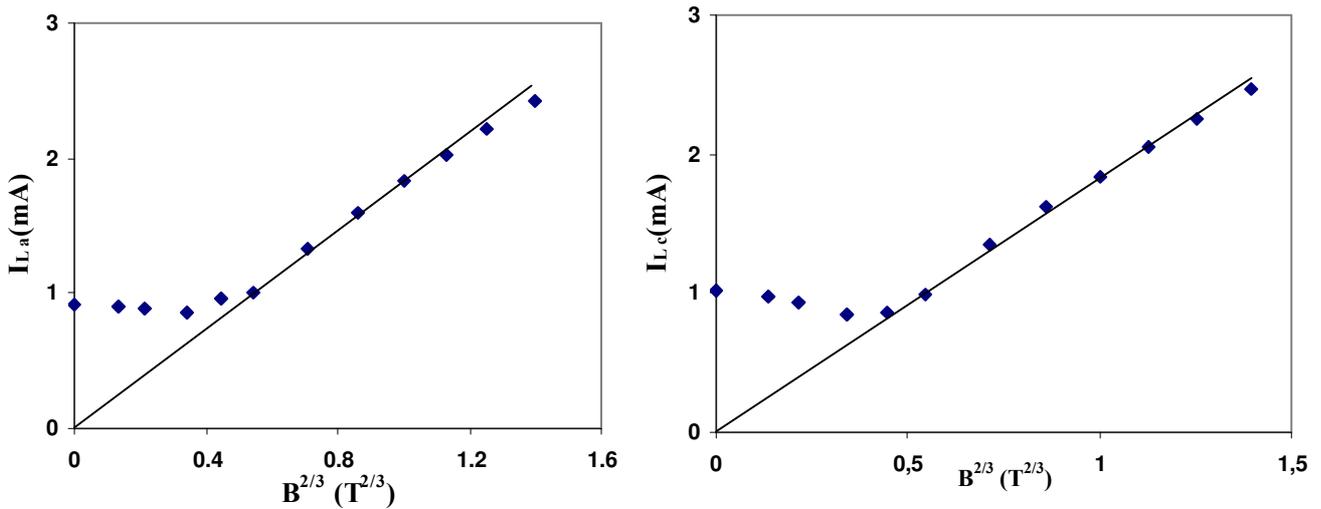


Figure 4.28. Intensités des courants limites cathodiques et anodiques en fonction de $B^{2/3}$ pour le cuivre $B \perp$. $K_3Fe(CN)_6$ et $K_4Fe(CN)_6$ 0,1 mol/L + KCl 1 mol/L sur une électrode en Pt $S = 0,2 \text{ cm}^2$

A nouveau, ces résultats montrent que la relation expérimentale $I_L = kB^{2/3}$ est bien vérifiée pour un champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail. On peut rappeler ici ce que nous avons déjà énoncé (paragraphe 4.1.1.3.2), à savoir que les augmentations des courants limites sont identiques pour les régimes cathodique et anodique, ce qui montre que pour une même valeur de gradient de susceptibilité (celui de l'hexacyanoferrate (III)) nous obtenons une même valeur de courant sous champ magnétique.

4.3.2. Variation des courants limites avec le diamètre de l'électrode :

Sachant que la dimension de l'électrode de travail a une influence sur l'intensité des courants limites sous champ magnétique, nous avons réalisé des expériences mesurant les courants limites dans un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode en employant des électrodes de travail planes circulaires de dimensions différentes à savoir un diamètre variant de 4 mm à 8 mm. La figure (4.29) présente en coordonnées logarithmiques, les courants en fonction du diamètre d de l'électrode pour quelques valeurs de l'induction magnétique. Les électrodes utilisées sont en cuivre dans une solution acidifiée de sulfate de cuivre de concentration 0,1 mol/L.

Les résultats expérimentaux montrent que les courants limites sous champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode suivent une loi de type : $I_L = k'd^{7/4}$. Ce résultat est semblable à celui trouvé par Citti [30] pour une électrode verticale soumise à un gradient de température.

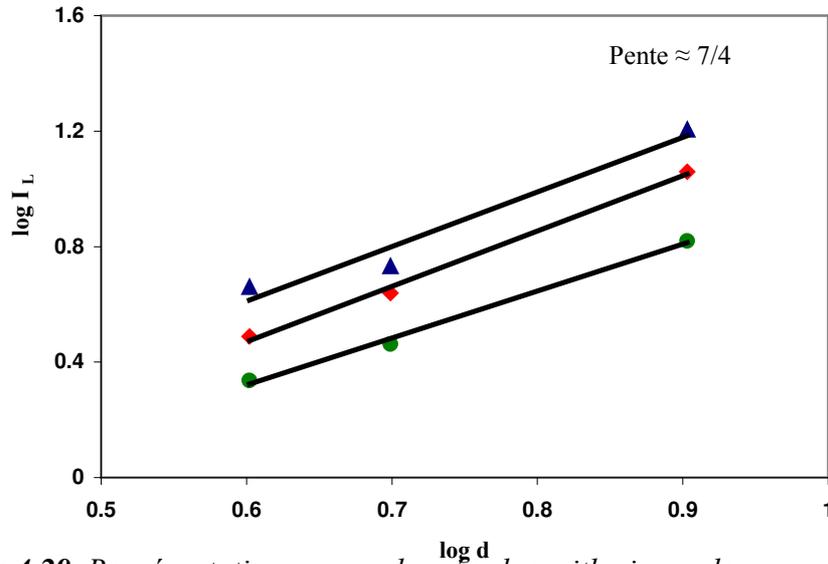


Figure 4.29. Représentation en coordonnées logarithmiques des courants limites en fonction du diamètre de l'électrode de travail. . CuSO_4 0,1 mol/L + 0,5 mol/L H_2SO_4 , $B \uparrow$
 ●) $B = 0,3\text{T}$; ♦) $B = 0,6\text{T}$; ▲) $B = 1\text{T}$

4.3.3. Variation des courants limites avec la concentration.

Les premières expériences faites avec le cuivre ou le système hexacyanoferrates (II) et (III) de potassium pour certaines concentrations nous ont permis de dire que le quotient du courant limite par la concentration I_L/C^* est proportionnel à $B^{2/3}C^{*1/3}d^{7/4}$ c'est-à-dire que le courant limite est en fonction de $C^{*4/3}$ tel que le montrent les figures (4.30 et 4.31)

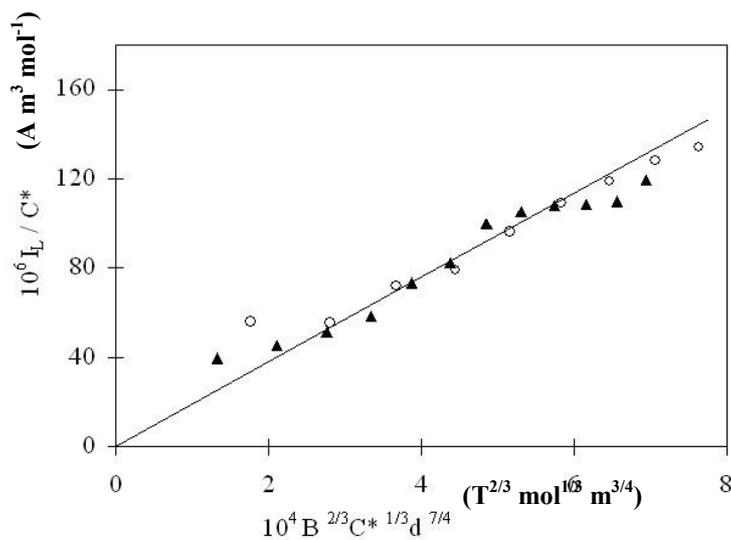


Figure 4.30. Rapport du courant limite I_L par la concentration C^* en fonction de $B^{2/3}C^{*1/3}d^{7/4}$ pour CuSO_4 + Na_2SO_4 0,15 mol/L + de H_2SO_4 0,5 mol/L. $B \uparrow$ (○) $C^* = 0,1\text{ mol/L}$ $S = 0,5\text{ cm}^2$; (▲) $C^* = 0,5\text{ mol/L}$ $S = 0,2\text{ cm}^2$.

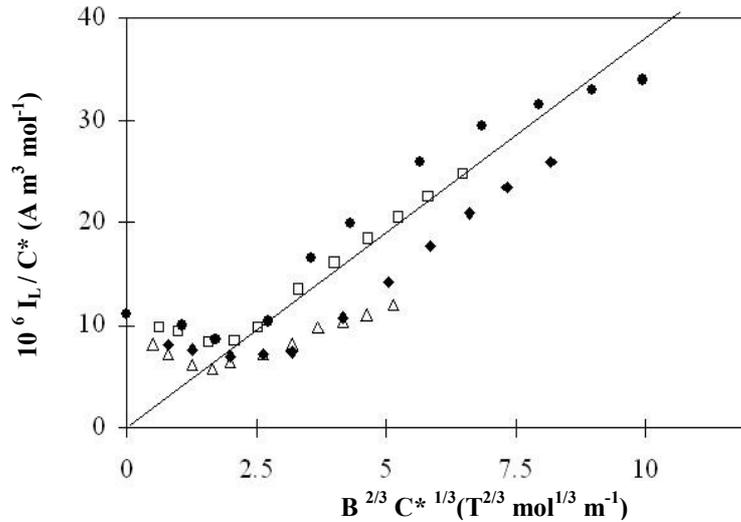


Figure 4.31. Rapport du courant limite I_L par la concentration C^* en fonction de $B^{2/3}C^{*1/3}$ pour le système hexacyanoferrates (II)/(III) + KCl 1 mol/L. $B \perp$
 C^*/molL^{-1} : (Δ) 0,05 ; (\square) 0,1 ; (\blacklozenge) 0,2 ; (\bullet) 0,5 $S = 0.2 \text{ cm}^2$

En résumé :

L'étude des courants limites stationnaires sur les systèmes hexacyanoferrates (II) et (III) et cuivre en présence de champ magnétique, montre que le champ magnétique permet d'obtenir un régime hydrodynamique contrôlé et que pour des amplitudes de champ magnétique suffisantes, les courants limites stationnaires sont alors proportionnels à $B^{2/3}C^{*4/3}d^{7/4}$. Nous avons une première confirmation expérimentale de ce que nous posions ci-dessus de façon théorique à savoir qu'une force paramagnétique conduit à la relation simplifiée (4.5) lorsque la convection naturelle est négligeable.

4.4. Etude dynamique en champ perpendiculaire. Vérification de la relation stationnaire

Une autre vérification peut être effectuée en régime dynamique par la mesure de l'impédance électrochimique et de la fonction de transfert MHD.

4.4.1. Impédance électrochimique.

En plus des techniques stationnaires qui permettent d'étudier des processus simples, les techniques non stationnaires sont nécessaires pour analyser des systèmes électrochimiques plus complexes. L'utilisation de ces dernières repose sur des principes analogues à ceux qui justifient l'emploi des méthodes de relaxation en cinétique chimique. Une perturbation du système électrochimique déplace les réactions de leur état stationnaire. Comme les divers processus élémentaires évoluent à des vitesses différentes, la réponse du système peut être analysée afin de disséquer le processus électrochimique global.

Quand une interface est éloignée de son équilibre au moyen d'une source d'énergie externe, un flux permanent de charges et de matière s'établit. Ceci est dû d'une part à l'existence de réactions électrochimiques qui permettent le transfert des charges électriques entre le conducteur électronique (électrode métallique ou semi-conductrice) et le conducteur ionique (électrolyte liquide ou solide) et d'autre part, aux gradients de potentiel électrique et chimique qui permettent le transport des espèces réactives entre le sein de la solution électrolytique et la zone interfaciale réactionnelle. Les lois élémentaires qui gouvernent la cinétique du transport de matière et les diverses réactions électrochimiques, ainsi que les couplages complexes entre ces processus élémentaires imposent aux systèmes électrochimiques un comportement non-linéaire.

On peut montrer que le comportement d'un système non-linéaire peut être entièrement défini en termes linéaires si les équations équivalentes sont connues en chaque point de la caractéristique stationnaire. Par conséquent, l'analyse locale d'un système non-linéaire peut se limiter à la théorie des systèmes linéaires. D'un point de vue expérimental, il est donc suffisant de mesurer l'impédance d'une cellule électrochimique en un point de polarisation (E_0, I_0) en utilisant un signal perturbateur d'amplitude très faible (paragraphe 2.1.2.1 du chapitre 2).

Les impédances électrochimiques sont tracées dans le plan de Nyquist pour différentes intensités du champ magnétique au 3/4 du courant limite (figure 4.32) à un potentiel de 300 mV pour le système ferri-ferrocyanure de potassium 0,2 molaire en milieu KCl molaire.

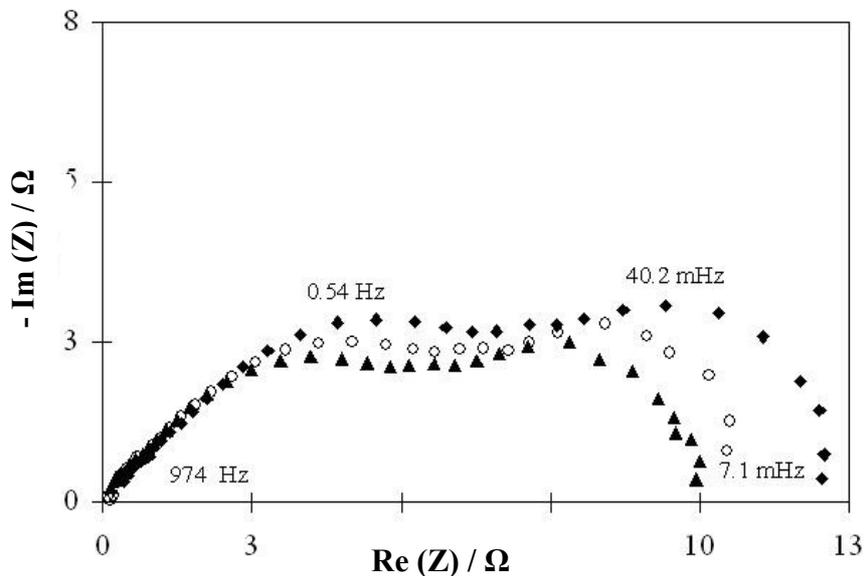


Figure 4.32. Impédances électrochimiques (dV/dI) dans le plan de Nyquist du système $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ 0,2 mol/L + KCl 1 mol/L.
 $E = 300$ mV/ECS. Electrode Pt, $S = 0,2$ cm²
 (♦) $B = 1,2T$; (○) $B = 1,4T$; (▲) $B = 1,6T$ B ⊥

A champ magnétique nul, l'impédance Z_D de diffusion est une droite à 45° par rapport à l'axe des réels. Dès que l'on impose un champ magnétique, cette droite s'incurve et se transforme en double boucle très aplatie. Ces boucles sont caractéristiques du transport de matière de l'espèce $Fe(CN)_6^{4-}$.

Lorsque le champ magnétique augmente, la résistance de diffusion R_D et l'amplitude des boucles diminuent fortement, traduisant la diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion due à l'augmentation de la convection en accord avec les résultats stationnaires.

Le phénomène de double boucle de transport de masse a été déjà observé par Devos et al. [31] lors de l'électrodéposition du zinc. Les auteurs évoquaient le phénomène de la rétrodiffusion des ions hydroxyde (OH^-) produits pendant l'électrodéposition du zinc. Legeai et al. [32] ont observé le même processus dans le cas du ferricyanure/ferrocyanure sur une électrode en fil de platine. L'existence de deux couches de diffusion d'épaisseurs différentes pouvait justifier le phénomène.

4.4.2. Fonction de transfert MHD.

Comme nous l'avons décrit au chapitre 2 (paragraphe 2.1.2.2), la fonction de transfert MHD consiste en l'analyse fréquentielle de la réponse du système électrochimique à la suite d'une modulation du champ magnétique. Il s'agit de superposer un signal sinusoïdal de faible amplitude à l'induction magnétique $\Delta B \cdot \sin \omega t$. En mode potentiostatique, l'expression théorique de la fonction de transfert $\left(\frac{\partial I}{\partial B}\right)_E$ au courant limite a été établie [12] pour un système contrôlé par le transport de masse. Elle peut s'écrire sous la forme d'un produit de trois fonctions de transfert :

$$\frac{\Delta I}{\Delta B} = \frac{\Delta I}{(\partial \Delta C / \partial x)_{x=0}} \cdot \frac{(\partial \Delta C / \partial x)_{x=0}}{\Delta \alpha} \cdot \frac{\Delta \alpha}{\Delta B} \quad (4.6)$$

$\frac{\Delta I}{(\partial \Delta C / \partial x)_{x=0}}$ et $\frac{\Delta \alpha}{\Delta B}$ sont des nombres réels (voir chapitre 2, paragraphe 2.1.2.2)

La fonction de transfert MHD est directement proportionnelle à $[(\partial \Delta C / \partial x)_{x=0} / \Delta \alpha]$. Ce dernier terme peut être obtenu par la résolution de l'équation de conservation de matière en régime de modulation du champ magnétique. La fonction de transfert $\frac{\Delta I}{\Delta B}$ peut être étudiée en fonction de la fréquence [12,33,34] adimensionnelle $\sigma = \omega \delta^2 / D$. La représentation théorique de la fonction de transfert $(\partial \Delta C / \partial x)_0 / \Delta \alpha$ dans le plan de Nyquist et dans le plan de Bode est donnée au chapitre 2 (figure 2.10).

Si l'équation (4.22) est valide, on peut considérer la fréquence réduite $f^+ = fB^{-4/3}C^{*-2/3}$ où f est la modulation en fréquence.

Sachant que :

$$\sigma = \omega\delta^2 / D \quad (4.7)$$

Au courant limite on peut poser $\delta = \frac{C^*}{I_l}$

$$\delta \approx kC^{*-1/3} B^{-2/3} \quad (4.8)$$

D'où

$$2\pi f^+ \approx 2\pi k^2 C^{*-2/3} B^{-4/3} / D \quad (4.9)$$

Les figures (4.33 et 4.34) montrent en représentation de Nyquist les résultats expérimentaux obtenus pour la fonction de transfert MHD (appelée Y_B) à un potentiel correspondant au courant limite et différents champs magnétiques pour les systèmes cuivre (CuSO_4 0,038 mol/L + Na_2SO_4 0,15 mol/L + H_2SO_4 0,5 mol/L) et ferricyanure/ferrocyanure (ferri/ferrocyanure 0,2 mol/L + KCl 1 mol/L).

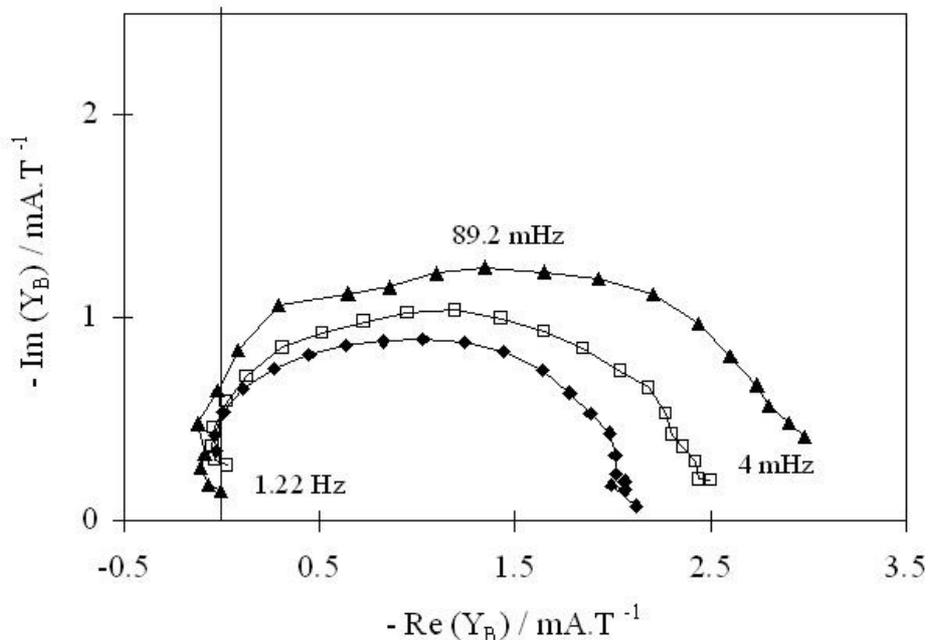


Figure 4.33. Fonction de transfert MHD dans le plan de Nyquist du système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ au courant limite cathodique 0,2 mol/L + KCl 1 mol/L. Electrode Pt. $S = 0,2 \text{ cm}^2$.

B_{\top} : (\blacktriangle) $B = 0,9 \text{ T}$ (\square) $B = 1,2 \text{ T}$ (\blacklozenge) $B = 1,4 \text{ T}$.

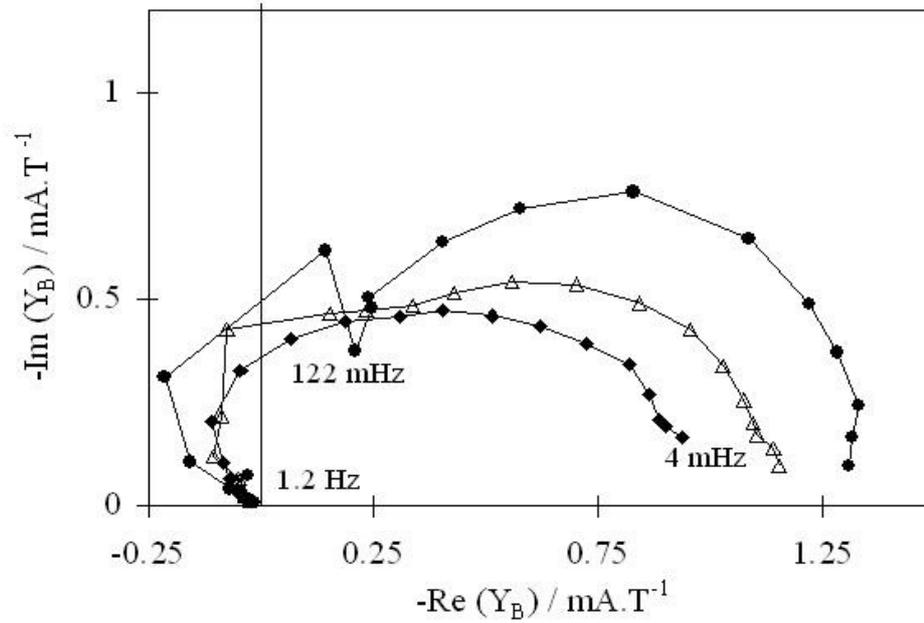


Figure 4.34. Fonction de transfert MHD dans le plan de Nyquist du cuivre au courant limite sur électrode en cuivre $S = 1 \text{ cm}^2$ $C^* = 0,038 \text{ M CuSO}_4$ et $0,15 \text{ M de Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 3$)
 (●) $B = 0,75 \text{ T}$; (Δ) $B = 0,9 \text{ T}$; (◆) $B = 1,2 \text{ T}$ $B \perp$

Dans la gamme des fréquences explorées ($f \leq 1,2 \text{ Hz}$), on obtient une boucle aplatie. Pour des inductions magnétiques perpendiculaires suffisantes, l'amplitude de la fonction de transfert décroît lorsque le champ magnétique augmente, traduisant l'apport convectif du champ magnétique.

La représentation de la limite du module en basses fréquences de la fonction de transfert MHD en fonction de $B^{-1/3}C^{*4/3}$ est une droite qui passe par l'origine, en accord avec la dérivée du courant limite stationnaire par rapport à B (équation 4.22) pour le système ferrocyanure/ferricyanure à différentes concentrations (figure 4.35). Ces points s'alignent parfaitement avec les valeurs obtenues par dérivation des courants stationnaires par rapport à B , montrant le bon accord des valeurs expérimentales stationnaires et dynamiques et la validité de l'équation du courant vis à vis des grandeurs C^* et B . (équations 4.22).

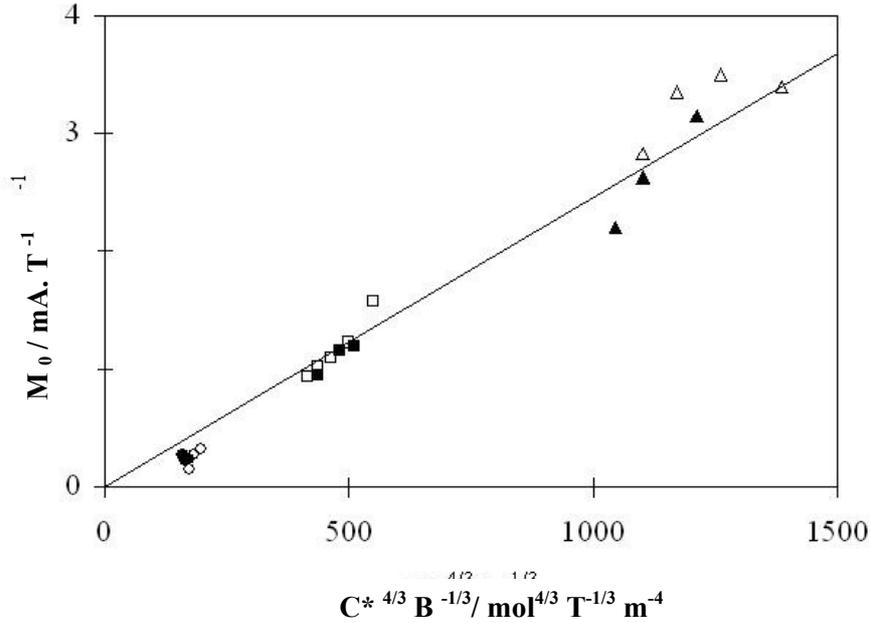


Figure 4.35. Représentation du module basse fréquence $M_0 = (\partial I / \partial B)_{\omega \rightarrow 0}$ en fonction de $B^{-1/3} C^{*4/3}$ ($\circ \square \Delta$) et de la dérivée du courant limite cathodique ($\bullet \blacksquare \blacktriangle$) pour $Fe(CN)_6^{4-} / Fe(CN)_6^{3-}$ sur électrode en platine $S = 0,2 \text{ cm}^2$ (\bullet, \circ) $C^* = 0,05 \text{ M}$; (\blacksquare, \square) $C^* = 0,1 \text{ M}$; (\blacktriangle, Δ) $C^* = 0,2 \text{ M}$ $B \perp$

La figure (4.36) montre, en représentation de Bode, les fonctions de transfert MHD obtenues pour différentes valeurs de champ magnétique B et concentrations en ferri-ferrocyanure de potassium C^* en fonction du logarithme de la fréquence réduite f^+ , en normalisant l'amplitude par rapport à l'amplitude basses fréquences (M/M_0 , M étant le module de la fonction de transfert à une fréquence f et M_0 la limite du module quand la fréquence tend vers 0). La figure montre une bonne réductibilité. Ceci confirme que l'épaisseur de la couche de diffusion δ est proportionnelle à $B^{-2/3} C^{*-1/3}$.

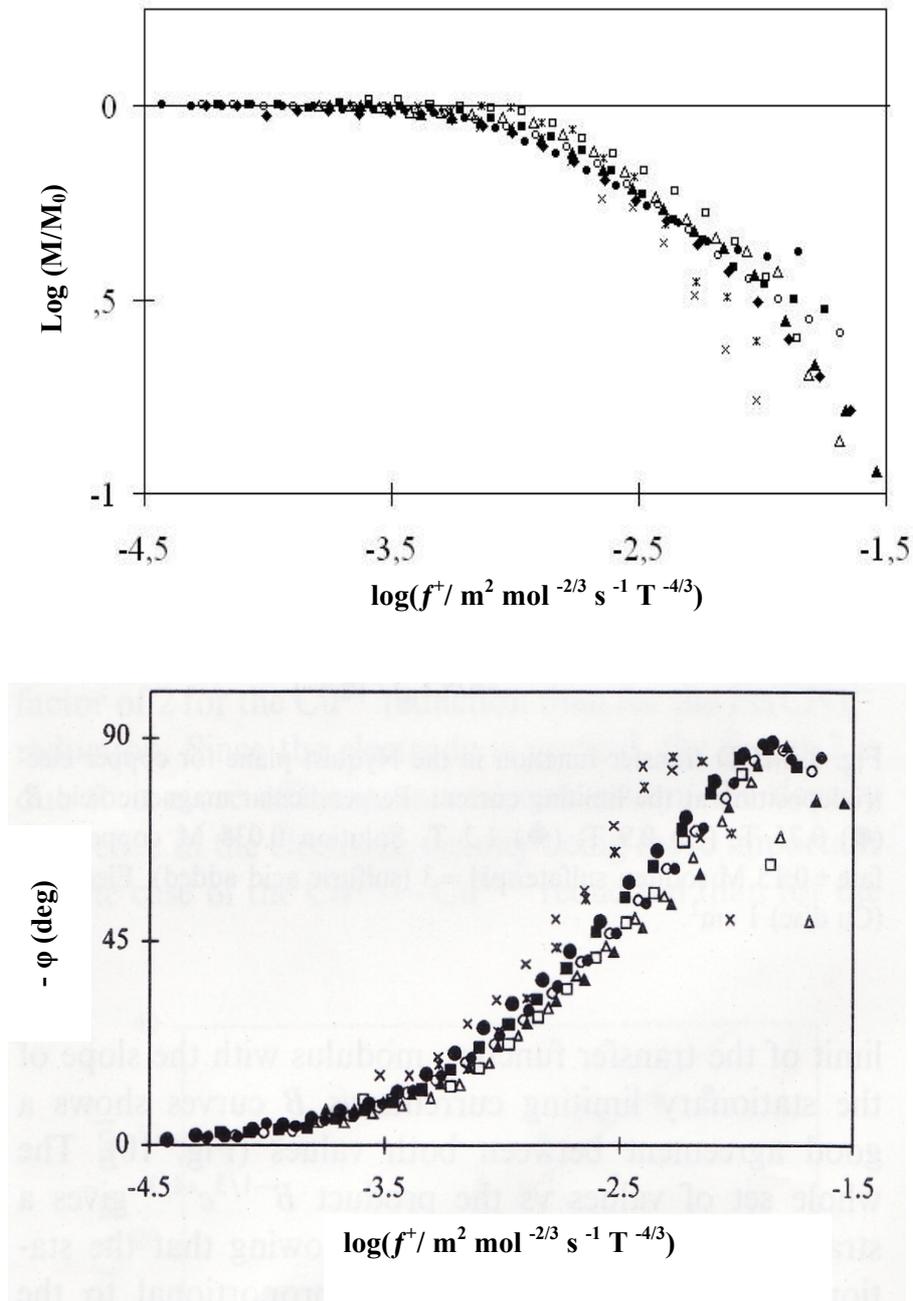


Figure 4.36. Représentation dans le plan de Bode des fonctions de transfert MHD (module normalisé M/M_0 et phase) en fonction de $\log f^+ = fB^{-4/3}C^{*2/3}$ pour ferri/ferrocyanure à différentes concentrations (0,05 - 0,5 M) et différents champs magnétiques (0,9 – 1,5 T) $B \uparrow$

De cette l'étude préliminaire effectuée en modes stationnaire et dynamiques, nous avons montré la proportionnalité des courants limites vis à vis des concentrations en espèces électroactives, de la valeur du champ magnétique et des diamètres d'électrode. Ce qui permet d'écrire pour des concentrations, diamètres d'électrode et inductions magnétiques suffisamment importants ($B > 0,5 \text{ T}$), le courant limite sous la forme :

$$I_L = knFD^{2/3} C^{*4/3} B^{2/3} d^{7/4}$$

Les valeurs de k sont déterminables et on obtient pour les systèmes Cu^{2+}/Cu et hexacyanoferrates (III)/(II) des valeurs moyennes qui exprimées en unités MKSA valent respectivement 1,1 et 0,5.

4.5. Etude des lois de courants limites à une électrode verticale.

Si on considère un nombre plus important d'expériences, la relation simplifiée que nous avons vérifiée au paragraphe 4.3 de façon stationnaire et au paragraphe 4.4 par méthodes dynamiques ne permet pas de rendre compte des résultats. Ce phénomène tout à fait analogue à celui rencontré pour un champ parallèle [35,36] incite parfois à exprimer des lois empiriques qui compliquent artificiellement le problème, voir mettent en doute le phénomène physique impliqué [37]. Nous avons donc entrepris une étude exhaustive pour analyser les relations entre le courant limite et les autres paramètres du problème. Pour le faire dans des conditions non équivoques, nous avons mesurés les courants limites de diffusion dans le cas d'une cellule avec comme électrode de travail, une électrode disque verticale, entourée suivant certains cas d'un anneau polarisable et placée loin de l'électrode auxiliaire (figures 4.37 et 4.38).

Ces différentes courbes montrent que la relation précédente (équation 4.5) ne correspond au cas général, d'autant plus qu'il ne s'agit pas seulement d'un écart à petite amplitude de l'induction magnétique comme c'était le cas pour les valeurs des figures 4.27, 4.28 et 4.31, mais bien des écarts importants pour des abscisses importantes (figure 4.37). Le cas qui nous intéresse et pour lequel nous avons deux convections combinées, une horizontale due à l'effet de la force magnétique et l'autre verticale due à la convection naturelle, est tout à fait comparable au cas d'une électrode verticale soumise aux actions combinées de convections naturelle et thermique développé par Marchiano et Arvia [38-40]. Leur hypothèse, vérifiée expérimentalement, était que l'expression du flux résultant des effets combinés des gradients de concentration et de température, s'obtient en effectuant la somme des fonctions de courant calculées dans le cas du transfert de chaleur seul et du transport de matière seul. Une telle hypothèse est nécessairement simplificatrice puisque le gradient thermique influençant le transport de masse, modifie le gradient de concentration qui lui-même est un paramètre important de la convection naturelle. Cependant, cette méthode permet, en première approximation d'obtenir des valeurs de paramètres caractéristiques des phénomènes mis en jeu. Dans notre cas, le problème est similaire puisque le gradient de concentration dépend à la fois des convections naturelle et paramagnétique. En fait comme à chaque fois que les convections naturelles et magnétiques sont impliquées, le problème est complexe puisque gradient de concentration, courant et forces convectives sont fortement couplées, ce qui interdit toute solution analytique rigoureuse. Cependant, pour une première approche

quantitative, on peut admettre la même hypothèse que Marciano et al., et dans ce cas, suivant la même démarche, on peut écrire l'expression du courant limite cathodique sous la forme :

$$I_L/C^* \propto [a + b]^{1/3} d^{7/4} C^{*1/3} \quad (4.10)$$

où b et a sont des termes qui dépendent l'un de B (effet paramagnétique) le second de la convection naturelle.

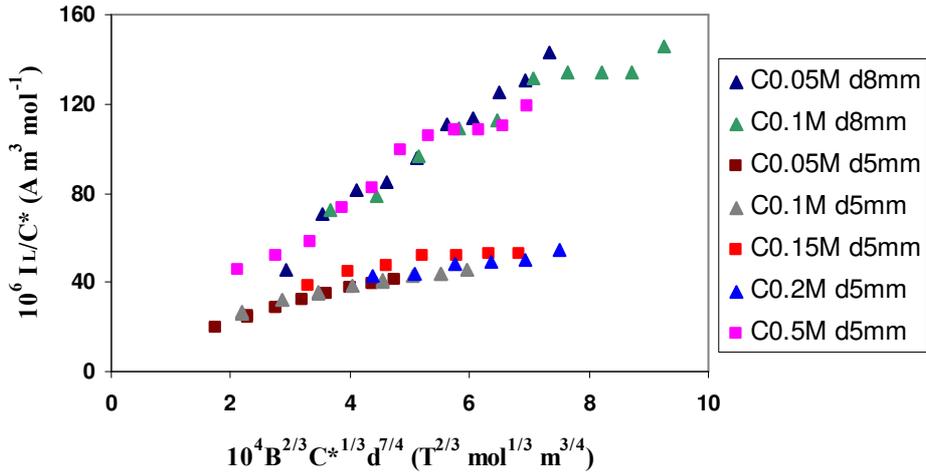


Figure 4.37. Rapport du courant limite I_L sur la concentration C^* en fonction de $B^{-2/3} C^{*1/3} d^{7/4}$ pour $CuSO_4 + de H_2SO_4 0.5 mol/L$. $B \perp$

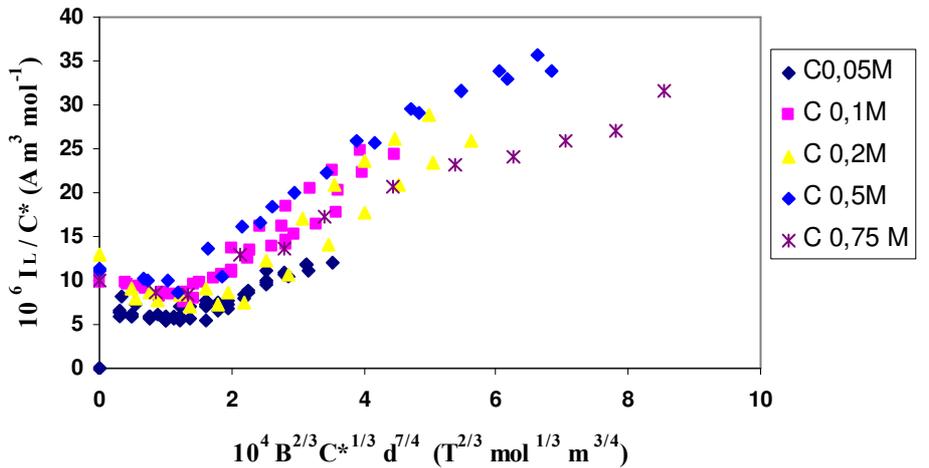


Figure 4.38. Rapport du courant limite I_L sur la concentration C^* en fonction de $B^{-2/3} C^{*1/3}$ pour hexacyanoferrates (II) et (III) de potassium $C^* + KCl 1 mol/L$, $S = 0.2 cm^2$ $B \perp$

Il nous faut donc, dans un premier temps étudier l'impact de la convection naturelle pour vérifier ensuite la validité de l'expression 4.28. Cette première étape permettra de déterminer les grandeurs caractéristiques pour les deux systèmes d'étude puisque dans le cas des forces

de gravitation, interviennent des facteurs dépendants des masses volumiques des solutions étudiées.

4.5.1. B = 0

Suivant les références précédentes [38-40], l'expression du courant limite sous convection naturelle pour une électrode disque verticale est donnée sous la forme :

$$I_l = 0.77nFD^{2/3}Cd^{7/4}\left(\frac{g}{4\nu^{2/3}}\right)^{1/4}\cdot\left(\frac{\alpha_0}{S_c^{1/12}}\right) C^{1/4} \quad (4.11)$$

avec,

ν , la viscosité cinématique, nos solutions diluées ont une viscosité très peu différente de celle de l'eau ($10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$),

S_c , le nombre de Schmidt défini par la relation : $S_c = \frac{\nu}{D}$

g , accélération due à la gravité ($9,81 \text{ m.s}^{-2}$)

ρ , masse volumique de la solution électrolytique (kg.m^{-3}) avec ρ_0 sa valeur au sein de la solution,

α_0 , coefficient de densification ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$) défini par la relation : $\alpha_0 = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)$

La relation (4.11) peut être mise sous la forme :

$$I_l = K(nD^{3/4}C^{5/4}d^{7/4}) \quad (4.12)$$

avec :

$$K = 0.77F \frac{\alpha_0^{1/4}}{\nu^{1/4}} (g/4)^{1/4} \quad (4.13)$$

Pour chacun des systèmes considérés (cuivre, hexacyanoferrates en régimes cathodique et anodique), les valeurs du courant sont en parfait accord avec la relation 4.12 (figures 4.39, 4.40 et 4.41) et nous pouvons ainsi déterminer les valeurs du paramètre K et en déduire les coefficients de densification pour les trois cas considérés (tableau 4.1)

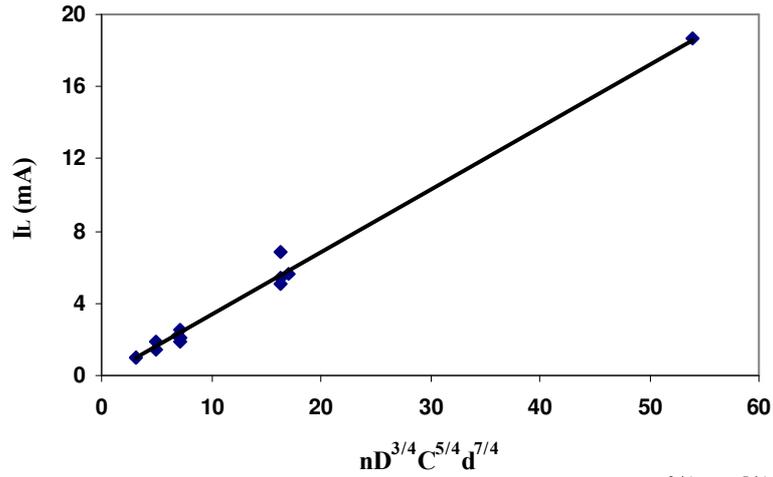


Figure 4.39. Intensité du courant limite en fonction de $D^{3/4} C^{5/4} d^{7/4}$. $B = 0$ T. $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, 0,5 mol/L ; Electrode en cuivre ($\varnothing = 5$ mm ou 8 mm).

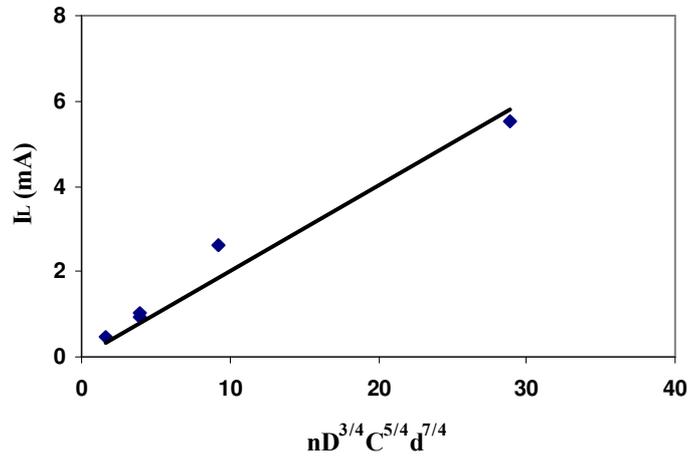


Figure 4.40. Intensité du courant limite cathodique en fonction de $D^{3/4} C^{5/4} d^{7/4}$. $B = 0$ T système hexacyanoferrates (II) et (III) de potassium $C^* + \text{KCl}$ 1 mol/L. Electrode Pt ($\varnothing = 5$ mm).

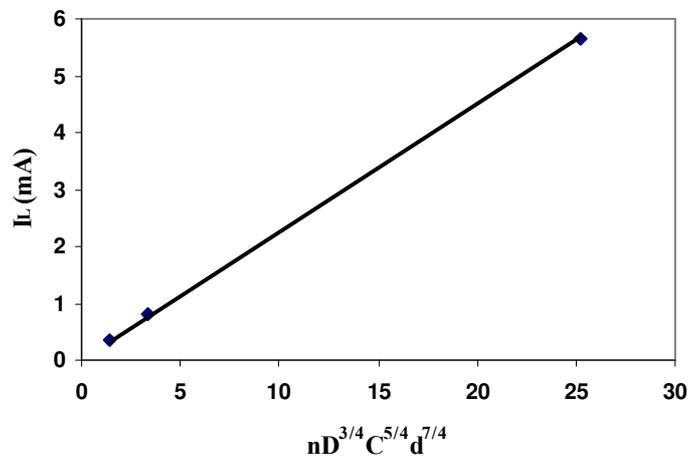


Figure 4.41. Intensité du courant limite anodique en fonction de $D^{3/4} C^{5/4} d^{7/4}$. $B = 0$ T. système hexacyanoferrates (II) et (III) de potassium $C^* + 1$ M KCl Electrode Pt ($\varnothing = 5$ mm).

Tableau 4.1. Valeurs des paramètres K et α_0 (équation 4.13).

Système	$10^{10}D / \text{m}^2.\text{s}^{-1}$	$10^5K / \text{A}.\text{s}^{-0,75}\text{m}^{0,5}\text{mol}^{-1,25}$	$10^5 \alpha_0 / \text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	6,0	3,4	19
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ anodique	5,5	2,2	3,4
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ cathodique	6,6	2,0	2,2

4.5.2. $B \neq 0$

4.5.2.1. B parallèle à l'électrode de travail.

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 1 (paragraphe 1.3.4.1) et au chapitre 4 (paragraphe 4.2.1), sous champ magnétique parallèle à l'électrode travail verticale, les courants étant perpendiculaires au champ magnétique, il en résulte une force de Lorentz de sens donné par la règle de la main droite.

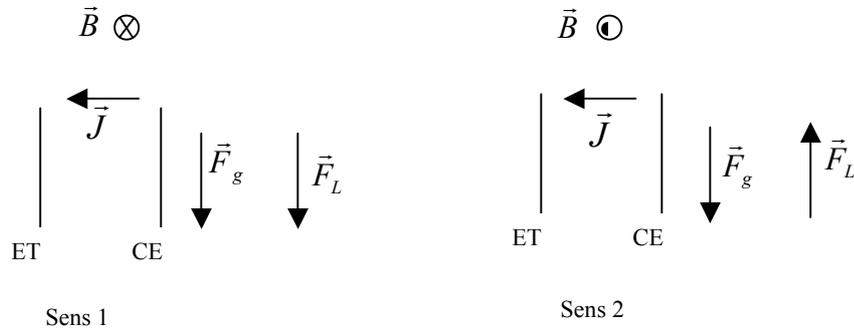


Figure 4.41. Sens de la force de Lorentz suivant le champ magnétique.

Selon le sens du champ magnétique et celui du courant électrique, la force de Lorentz peut être dans le même sens que la force de gravitation ou dans le sens contraire (figure 4.41).

Les représentations logarithmiques du courant limite I_L en fonction du champ magnétique B dans le sens 1 pour différentes concentrations en cuivre sont des droites (figure 4.42) dont les pentes sont toutes égales à $1/2$ (tableau 4.2).

Nous avons réalisé la même expérience avec une électrode avec anneau de diamètre central 5 mm pour une concentration en cuivre de 0,1 mol/L et un champ magnétique dirigé selon le même sens. Nous avons obtenu les mêmes résultats à savoir une pente de $1/2$ que l'anneau soit polarisé ou non polarisé.

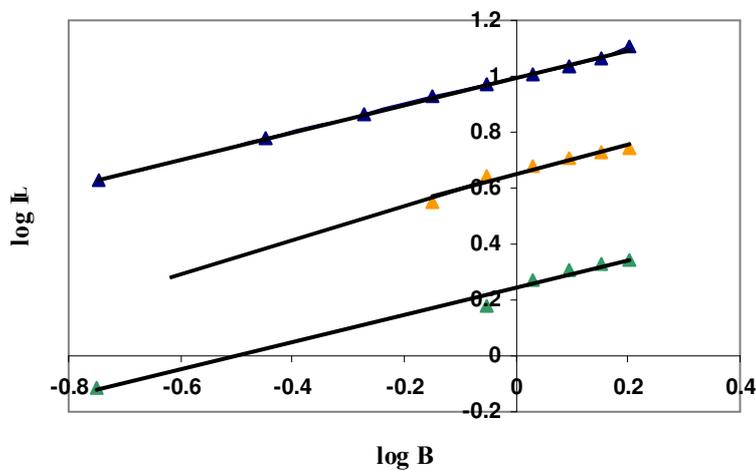


Figure 4.42. Représentation de $\log I_L$ en fonction de $\log B$ pour différentes concentrations en sulfate de cuivre + de H_2SO_4 0,5 mol/L.
 B : Sens 1 (fig. 4.41). $C^*/$ mol/L (\blacktriangle) 0,15 (\blacktriangle) 0,05 (\blacktriangle) 0,1

Tableau 4.2. Pentés des droites $\log I_L = f(\log B)$ (fig. 4.42) coefficients de régression linéaire R^2

C^* (M)	pené	R^2
0.05	0.52	0.946
0.1	0.49	0.984
0.15	0.49	0.999

Lorsque nous changeons le sens du champ magnétique (sens 2 fig. 4.41), ces mêmes représentations logarithmiques $\log(I_L) = f(\log B)$ pour différentes concentrations en ion cuivre(II) et d'hexacyanoferrates (III)/(II) donnent également des droites (figure 4.39). Les pentés dans ce cas sont nettement plus faibles et proches de $1/4$ (tableau 4.3).

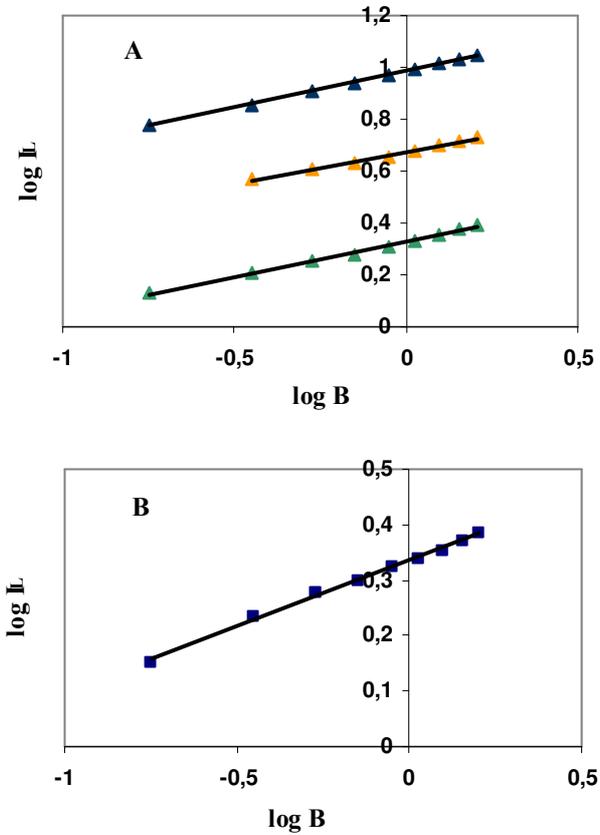


Figure 4.43. Représentation de $\log I_L = f(\log B)$ Sens 2 (fig. 4.41).
 A) $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, 0,5 mol/L. C^* / mol/L (\blacktriangle) 0,15 (\blacktriangle) 0,05 (\blacktriangle) 0,1.
 B) hexacyanoferrates (III)/(II) de potassium 0,1 mol/L + KCl 1 mol/L

Tableau 4.3. Pentés des droites $\log I_L = f(\log B)$ et coefficients de régression linéaire R

système	C^* / mol/L	pené	R^2
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,05	0,27	0,994
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,1	0,25	0,999
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,15	0,27	0,997
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,1	0,24	0,997

Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux trouvés par Chopart et al. [35,36], qui ont montré que la convection naturelle ne pouvait généralement pas être négligée devant la convection MHD, en particulier dans les cas décrits par la figure 4.41. Il est donc nécessaire d'écrire la loi de courant MHD sous la forme :

$$I_L = 0,678nFD^{2/3}C^*d^{5/3}\alpha^{1/3} (1 + u/B) \quad (4.14)$$

avec α le gradient de vitesse pariétal ($\alpha = kBC^*$) et u un terme dépendant de la convection naturelle qui peut être positif ou négatif suivant les directions respectives des forces mises en jeu (figure 4.41). Il est donc normal qu'une représentation simple suivant une expression analogue à celle utilisée par Fahidy [37] :

$$I_L = g \cdot B^\beta \quad (4.15)$$

conduise à des valeurs du paramètre β différent de 1/3, avec une valeur supérieure (ici 1/2) ou inférieure (ici 1/4) suivant que le terme u/B de l'expression 4.14 soit additif ou non.

4.5.2.2. B perpendiculaire à l'électrode de travail

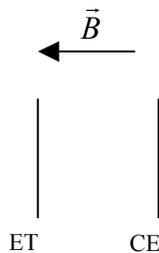


Figure 4.44. Schéma de la disposition des électrodes par rapport au champ magnétique

En reprenant les mêmes systèmes et conditions électrolytiques qu'au paragraphe précédent, nous avons mesuré les courants limites dans la configuration de la figure 4.44 avec des électrodes à disque et anneau identiques à celles du paragraphe 4.2.3.2. Les mesures ont été réalisées sur le disque central avec l'anneau polarisé ou non.

4.5.2.2.1. Variation des courants limites avec le champ magnétique.

Une analyse quantitative de ces courants qui sont d'un même ordre d'amplitude que ceux mesurés pour un champ magnétique parallèle, montre que pour une concentration et un diamètre donnés, ils sont toujours proportionnels à B^β , (figures 4.45 et 4.46) mais avec une valeur de β qui est comprise entre 0,59 et 0,69. Ce paramètre aux valeurs toujours supérieures à celles obtenues avec une induction parallèle est tout à fait cohérent avec le facteur 2/3 obtenu par le raisonnement développé au chapitre 1 et déjà vérifié au paragraphe 4.3.

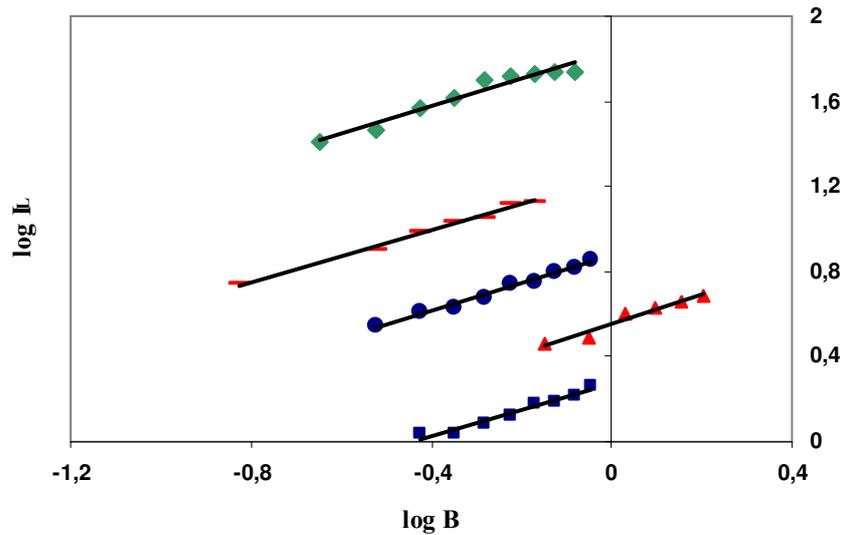


Figure 4.45. Représentation de $\log I_L$ (mA) en fonction de $\log B$ (T).
 CuSO_4 C^* + H_2SO_4 0,5 mol/L. $B \perp$. Anneau non polarisé
 $C^* / \text{mol/L}$ (d/mm) : (■) 0,05 (5) ; (●) 0,05 (8) ; (▲) 0,1 (5) ; (—) 0,1 (8) ; (◆) 0,5 (5).

Tableau 4.4. Détermination de la pente de la droite $\log I_L = f(\log B)$ et son coefficient de régression linéaire R pour différentes C^* en cuivre $B \perp$

C^* / molL^{-1}	d / mm	pente	R^2
0,05	5	0,63	0,962
0,05	8	0,64	0,985
0,1	5	0,69	0,960
0,1	8	0,61	0,990
0,5	5	0,65	0,953

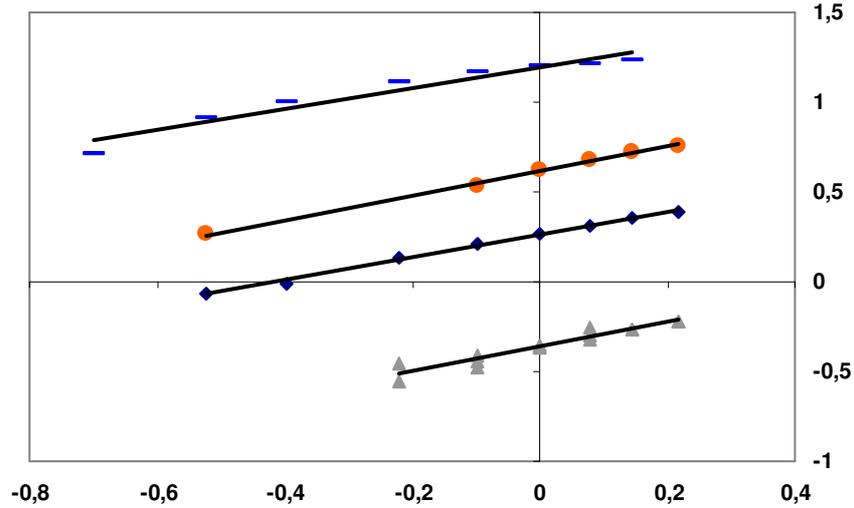


Figure 4.46. Représentation de $\log I_L = f(\log B)$; $B \perp$ Anneau non polarisé. Electrode Pt. Système hexacyanoferrates (III)/(II) $C^* + KCl 1 \text{ mol/L}$. $C^*/ \text{ mol/L}$: (\blacktriangle)= 0,05 ; (\blacklozenge) 0,1 ; (\bullet) 0,2 ; (\blacksquare) 0,5.

Tableau 4.5. Détermination de la pente de la droite $\log I_L = f(\log B)$ et son coefficient de régression linéaire R pour différentes C^* en ferri/ferrocyanure $B \perp$

$C^* / \text{ molL}^{-1}$	pente	R^2
0,05	0,67	0,953
0,1	0,64	0,997
0,2	0,68	0,998
0,5	0,59	0,942

Il est à noter que les expériences réalisées avec un disque à anneau polarisé (figure 4.47) donnent des résultats tout à fait cohérents pour ce qui est de la dépendance du courant avec le champ magnétique, la différence qui peut être relevée (tableau 4.6) n'étant pas significative à la précision des différentes expériences.

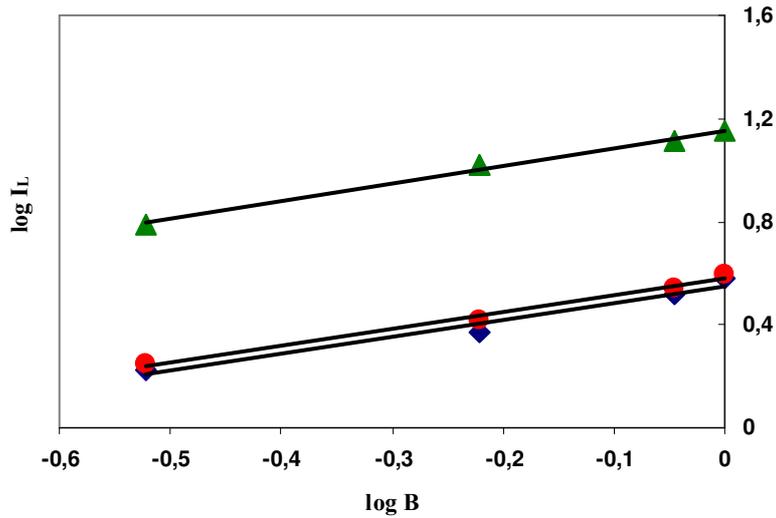


Figure. 4.47. Représentation logarithmique de I_L en fonction de B .
 $C^* = \text{CuSO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol/L} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol/L}$. $B \perp$ pour des électrodes en cuivre avec anneau polarisé. diamètre de l'électrode centrale : d / mm (\blacktriangle)8 ; (\bullet)5 ; (\blacklozenge) 4.

Tableau 4.6. Pentés des droites $\log I_L = f(\log B)$ et coefficients de régression linéaire R^2 . $B \perp$
 Electrode Cu. $\text{CuSO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol/L} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol/L}$

d / mm	Sans anneau polarisé		Avec anneau polarisé	
	pen­te	R^2	pen­te	R^2
4	0,63	0,992	0,65	0,965
5	0,62	0,990	0,65	0,990
8	0,67	0,992	0,69	0,991

Si ces résultats confirment ceux déjà trouvés (paragraphe 4.3.) vis-à-vis de la variation du courant avec le champ magnétique, ils ne permettent pas de réduire l'ensemble des valeurs en une expression unique de la forme de l'équation 4.5 avec un coefficient k justifiable par les caractéristiques physiques de la solution électrolytique et des espèces chimiques intervenantes dans la réaction électrochimique (viscosité, susceptibilité magnétique, ...).

4.5.2.2. Etude d'une relation générale du courant sous convection magnétique

D'après un raisonnement identique à celui de Marchiano et al., et pour tenir compte des convections naturelle et paramagnétique, on peut exprimer le courant selon une expression qui découle des relations 4.10 et 4.11. On a alors

$$I_l = 0.77nFD^{2/3}Cd^{7/4}\left(\frac{g}{4\nu^{2/3}}\right)^{1/4} \cdot \left[\frac{\alpha_0^{3/4}C^{3/4}}{S_c^{1/4}} \pm G \right]^{1/3} \quad (4.16)$$

le terme magnétique G lié proportionnellement à la force paramagnétique est donc égal à :

$$G = - \left(\frac{\alpha_0^{3/4} C^{3/4}}{S_c^{1/4}} \right) + \left[\frac{I_L}{0,77nFCD^{2/3}d^{7/4}\left(\frac{g}{4\nu^{2/3}}\right)^{1/4}} \right]^3 \quad (4.17)$$

La valeur de G peut être obtenue en prenant pour α_0 la valeur précédemment déterminée au paragraphe 4.5.1. Conformément aux résultats précédents et à l'expression de la force paramagnétique, l'analyse pour tous les systèmes montre que G peut être considéré comme proportionnel à B^2 (figures 4.48, 4.49 et 4.50).

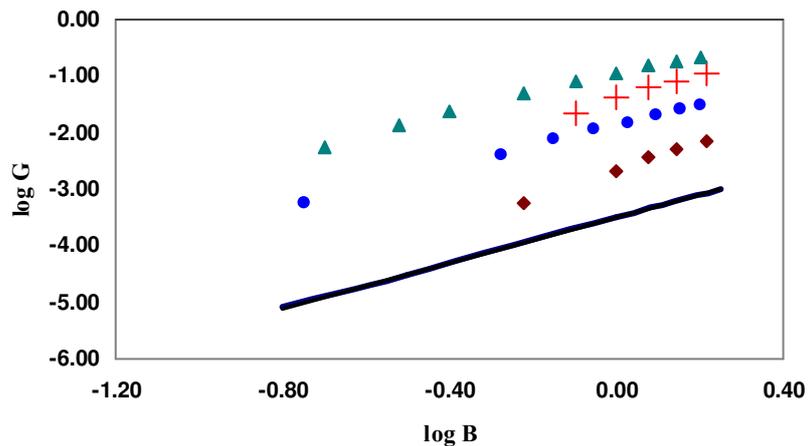


Figure. 4.48. Représentation logarithmique de G en fonction de B pour le ferricyanure/ferrocyanure. G est défini par l'équation (4.17) Electrode en Pt ($\varnothing = 5\text{ mm}$)
 Courbe théorique de pente 2 ———
 C / mol/L ▲) 0,5 mol/L ; ●) 0,1 ; ◆) 0,05 ; +) 0,2.

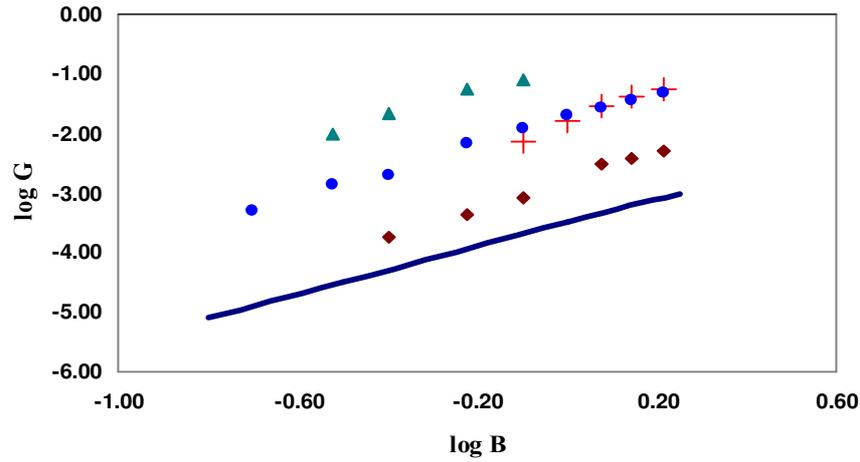


Figure. 4.49. Représentation logarithmique de G en fonction de B pour le ferricyanure/ferrocyanure. G est défini par l'équation (4.17) Electrode en Pt ($\varnothing = 5$ mm)
 Courbe théorique de pente 2 —
 C^* / mol/L ▲) 0,5 ; ●) 0,1 ; ◆) 0,05 ; +) 0,2.

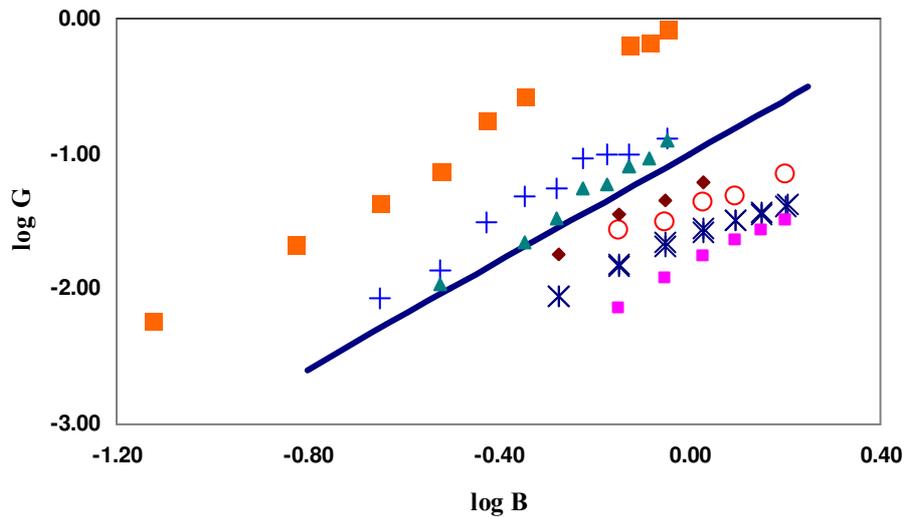


Figure. 4.50. Représentation logarithmique de G en fonction de B pour le cuivre. G est défini par l'équation (4.17) Electrode Cu. $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol/L
 Courbe théorique de pente 2 —
 C^* / mol/L (d/mm) ▲) 0,05 (8) ; ◆) 0,15 (5) ; ■) 0,05 (5) ; +) 0,1 (8) ; ○) 0,2 (5)
 *) 0,1 (5) ; ■) 0,5 (5).

Des droites $G = f(B^2)$, on peut en déduire la valeur de la pente $P = (\partial G / \partial B^2)$. Pour le système hexacyanoferrate (III)/(II) la représentation logarithmique de cette grandeur en fonction du gradient de concentration au courant limite qui peut être calculé à champ magnétique nul (équation 4.36) donne une courbe d'allure linéaire, dont la pente déterminée par régression linéaire est très proche de 1 (figure 4.48).

$$\text{grad}(C)_{B=0} = \frac{I_L}{nFAD} \quad (4.18)$$

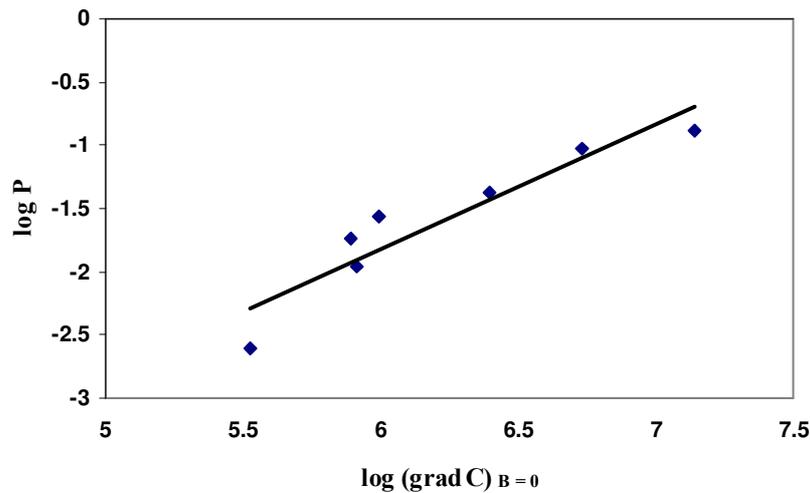


Figure. 4.48. Représentation logarithmique de la pente de la droite $G = f(B^2) P$ en fonction de $(\text{grad } C)_{B=0}$ pour le système hexacyanoferrates (III)/(II). Electrode en Pt ($\varnothing = 5 \text{ mm}$)
Courbe théorique de pente 1 ———

Il est impossible en considérant une équation du courant telle qu'elle est écrite relation 4.10 de pouvoir en réaliser une analyse quantitative parfaitement aboutie puisque par hypothèse, une telle expression n'est parfaitement valable que pour des convections dont les effets sont simplement additifs, ce qui n'est pas le cas de deux convections orthogonales dont le moteur est commun et dont les effets de l'une modifie la seconde et réciproquement.

Par conséquent, la relation linéaire trouvée entre le terme de force G et le gradient de concentration estimé grâce à la valeur mesurée à champ magnétique nul, même si elle ne peut être développée plus avant, est tout à fait cohérente avec la force paramagnétique directement proportionnelle au gradient de concentration de susceptibilité magnétique et donc au gradient de concentration de l'espèce paramagnétique qui réagit ou qui est le produit de la réaction électrochimique.

4.6. Discussion et conclusion

Pour pouvoir démontrer, avec certitude, l'existence d'une force d'origine paramagnétique responsable d'effets convectifs sur les systèmes électrochimiques, nous avons comparé les effets d'une induction magnétique sur des courants limites de diffusion suivant :

- que le champ magnétique était orienté dans une direction parallèle ou dans la direction perpendiculaire à la surface plane de l'électrode
- que le système électrochimique mis en jeu concernait des espèces uniquement diamagnétiques ou qu'une des espèces en cause était paramagnétique.

Dans les conditions de notre étude, nous avons pu montrer sans équivoque qu'un champ magnétique perpendiculaire à l'électrode n'avait pas d'effet convectif notable sur des espèces diamagnétiques, alors que si des composés paramagnétiques intervenaient, les courants limites de diffusion étaient augmentés d'une façon indiscutable.

Une fois la force paramagnétique validée, nous avons réalisée une étude quantitative des courants sous convection paramagnétique. Cette convection est générée par le gradient de susceptibilité d'une des espèces réagissante ou produite par la réaction électrochimique, tout comme la convection naturelle. Il est donc généralement impossible de considérer l'une sans tenir compte de l'autre. De plus, le gradient de concentration qui impose *in fine* la valeur du courant limite de diffusion est la grandeur qui définit l'amplitude de la force agissante, on se trouve donc dans le cas où les équations qui régissent le système (chapitre 1) sont non indépendantes, ce qui interdit toute solution analytique simple. Cependant, nous avons pu prouver que les variations du courant d'électrolyse sous convection paramagnétique étaient cohérentes avec l'expression de la force paramagnétique. C'est ainsi qu'il a pu être montré par des mesures en régime stationnaire et en régimes dynamiques que si la convection créée par le champ était prépondérante, le courant était proportionnel à la puissance $2/3$ de l'amplitude du champ magnétique. De même, nous avons pu montrer que nos résultats permettaient, dans une première approche, de montrer que le gradient de concentration de l'espèce paramagnétique était bien la grandeur à prendre en compte dans une expression de la force magnétique.

4.7. Références.

1. M. Waskaas, Y. I. Kharkats, *J. Phys. Chem B*, 1999,103, 4876.
2. M. Waskaas, *J. Phys. Chem* , 1996,100, 8612.
3. R. N. O'Brien, K. S. V. Sathanam, *J. Appl. Electrochem*, 1990, 20, 427.
4. R. N. O'Brien, K. S. V. Sathanam, *J. Appl. Electrochem*, 1997, 27, 573.
5. R. N. O'Brien, K. S. V. Sathanam, *Electrochim. Acta*, 1987, 32, 1679.
6. N. Leventis, A.Dass, *J. Am. Chem. Soc*, 2005, 127, 4988.
7. A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, *Electrochim.Acta*, 2004, 49, 4127.
8. K. L. Rabah, J-P. chopart, H. Schloerb, S. Saulnier, O. Aaboubi, M. Uhlemann, D. Elmi, J. Amblard, *J. Electroanal. Chem*, 2004, 571, 85.
9. A. Bund, S. Koehler, H. H. Kuehnlein, W. Plieth, *Electrochim. Acta*, 2003, 49, 147.
10. I. Citti, O. Aaboubi, J-P. Chopart, C. Gabrielli, A. Olivier, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc*, 1997, 144, 2263.
11. V. C. Noninski, *Electrochim. Acta*, 1997, 42, 251.
12. O. Aaboubi, thèse, 1991, Reims.
13. A. J. Bard, *Anal. Chem*, 1961, 33, 11.
14. H. B. Mark, *Anal. Chem*, 1964, 36, 958.
15. O. Devos, O. Aaboubi, J-P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier, *Electrochem*, 1999, 67, 180.
16. P. Fricoteaux, B. Jonvel, J-P. Chopart, *J. Phys. Chem B*, 2003, 107, 9459.
17. J. Newman, *J. Electrochem. Soc*, 1966, 113, 501.
18. J. Newman, *J. Electrochem. Soc*, 1966, 113, 1235.
19. W. J. Albery. M.L. Hitchman, "Ring Disc Electrodes", Oxford University Press, 1971.
20. K. M. Grant, J. W. Hemmert, H. S. White, *J. Electroanal. Chem*, 2001, 500, 95.
21. A.N. Frumkin, L.I. Nekrasov, (1959) *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 126, 115.
22. Q-K. Yu, Y. Miyakita, S. Nakabayashi, R. Baba, *Electrochem. Comm*, 2003, 5, 321.
23. Z.H. Gu, T. Z. Fahidy, J. P. Chopart, *Electrochim. Acta*, 1992, 37, 97.
24. X. Yang, S. Chen, L. Li, C. Wang, *J. Electroanal. Chem*, 2006, 586, 173.
25. J.L. Hudson, T.T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci*, 1994, 44, 1493.
26. A. Nouri, Ph. Mathon, A.Aleman, J.-P. Chopart, V. Sobolik, 5ème Conférence de la Société Française d'Electrostatique, Grenoble, 30-31 Août 2006. Recueil de Communications P. Atten & A. Dénat Eds. pp 89-93.
27. V. G. Levich. *Physicochemical hydrodynamics*, Eds Prentice- Hall, Inc, 1962.
28. L. Mollet, P. Dumargue, M. Daguene, D. Bodiote, *Electrochim. Acta*, 1974, 19, 841.
29. C. Agbangla, P. Dumargue, P. Humeau, M. F. Morin, *Electrochim. Acta*, 1981, 26, 1575
30. I. Citti, thèse, 1997, Reims.
31. O. Devos, O. Aaboubi, J-P. Chopart, C. Gabrielli, E. Merienne, A. Olivier, , B. Tribollet, *Proc. Electrochem. Soc*, 1998, 97-27, 164.

32. S. Legeai, thèse, 2002, Lyon.
33. V. Ye. Nakoryakov, A. P. Budukov, O. N. Kashinsky, P. I. Geshev, *Electrodiffusion Method of Investigation into the Local Structure of Turbulent Flows*, Eds V.G. Gasenko, Novosibirsk, 1986.
34. O. Devos, thèse, 1997, Reims.
35. J-P. Chopart, thèse d'Etat, 1997, Reims.
36. J-P. Chopart, O. Aaboubi, E. Merienne, A. Olivier, J. Amblard, *Energy.Conv.Manag*, 2002, 43, 365.
37. T. Z. Fahidy, *Electrochim. Acta*, 1973, 18, 607.
38. S. L. Marchiano, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 1968, 13, 1657.
39. S. L. Marchiano, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 1969, 14, 741.
40. M. A. Pasquale, S. L. Marchiano, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 2002, 48, 153.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre général de la magnétoélectrochimie, nous avons entrepris d'étudier l'influence d'un champ magnétique lorsqu'il est dirigé suivant une direction perpendiculaire au plan de l'électrode, c'est à dire parallèle au courant d'électrolyse. Dans cette configuration, peu de travaux avaient été préalablement entrepris contrairement au cas très classique de la MHD où courant électrique et champ magnétique étant perpendiculaires entre eux, la force de Lorentz génère un phénomène convectif bien connu et très étudié au-delà de l'électrochimie.

La première question qui prévalait lorsque nous avons entamé nos travaux de recherche, concernait l'existence même de cette force et la possibilité qu'elle agisse efficacement sur les processus de transport en électrochimie. Aujourd'hui, nous pouvons apporter à cette question une réponse positive avec des arguments étayés. Les mesures effectuées sur des systèmes électrochimiques nous ont permis :

- d'infirmer les hypothèses reportées par certains sur des effets de bord d'électrode qui auraient été les véritables causes des augmentations de courant observées,
- de confirmer la présence de cette force et de ses effets,
- de présenter une première étude quantitative liant les courants sous convection magnétique au champ magnétique et gradient de concentrations.

Ce manuscrit ne reporte pas toutes les tentatives de démonstration que nous avons effectuées. En effet, il est envisageable de mettre en évidence l'existence de la convection paramagnétique en absence de courant, ce qui serait une « belle » preuve de sa réalité puisque dans un tel cas toute intervention de la force de Lorentz ne pourrait être évoquée. Nos tentatives nombreuses et variées, ont consisté par exemple, à créer des gradients de concentrations par effet thermique et à mesurer les différences de potentiel entre deux points à deux températures différentes. Ces mesures n'ont pas permis de mettre en évidence une modification des phénomènes de transport lorsqu'une induction magnétique était imposée sur la cellule. Des essais du même type ont été présentés récemment (Coey, J. M. D.; Rhen, F. M. F.; Dunne, P.; McMurry, S. The magnetic concentration gradient force-Is it real? *Journal of Solid State Electrochemistry* (2006), 11(6)) et le manque d'effet visible a conduit les auteurs à mettre en doute cette force. De telles expériences ne peuvent pas être considérées comme preuve lorsqu'elles sont négatives ; en effet et sans évoquer les problèmes de sensibilité des mesures, on ne peut pas raisonner sur des systèmes électrochimiques sans tenir compte des potentiels électrochimiques en solution, notion généralement totalement ignorée par une large part des scientifiques abordant l'électrochimie pour la première fois. L'état d'équilibre d'un système électrolytique est décrit par l'égalité des potentiels électrochimiques de l'ensemble des constituants et appréhender l'évolution d'une solution sans prendre en compte toutes les espèces, ne peut conduire qu'à des conclusions erronées. Lorsqu'un courant électrochimique existe et qu'une réaction a lieu à une électrode, le terme de source qui correspond à la production d'une espèce (et à la

consommation d'un réactif) modifie le problème posé et représente un phénomène qui ne peut pas être considéré comme une simple limite asymptotique du même phénomène observé sans réaction électrochimique.

Si nos résultats sont probants, ils ne sont pas définitifs et il reste de nombreuses voies de recherche à continuer ou à ouvrir dans ce domaine :

- L'étude quantitative que nous avons entamée doit être poursuivie avec des méthodes de calcul (logiciel Fluent par exemple) permettant de traiter plus à fond ce problème.
- Des aspects de la magnétoélectrochimie qui semblaient ne relever que de la MHD doivent être revus à la lumière de cette nouvelle action d'un champ magnétique en électrochimie.
- La convection paramagnétique modifie les processus d'électrodéposition comme nous l'avons vu avec l'alliage fer-cobalt. Il est sûr que ce premier résultat doit être élargi et qu'un nouveau domaine d'investigations sur les métaux, alliages et autres dépôts électrolytiques est à explorer.

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de la convection créée par un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode et les effets de cette convection sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer.

Il montre que les modifications du courant d'électrolyse engendrées par le champ magnétique résultent de la convection créée par la force paramagnétique. Par la comparaison de deux systèmes à espèces électroactives paramagnétiques et deux systèmes à espèces électroactives diamagnétiques nous avons montré le rôle que joue la nature de l'espèce électrochimique dans les augmentations du courant limite. Des relations théoriques des courants limites ont pu être déterminées et vérifiées à l'aide de nos résultats expérimentaux stationnaires et dynamiques.

La nucléation du cuivre sur titane oxydé n'est pas influencée par un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode. En revanche une modification de l'épaisseur et de la rugosité des dépôts du cuivre est enregistrée.

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X montrent des modifications de texturations des différentes phases de l'alliage CoFe électrodéposé avec ou sans champ magnétique. Avec un champ magnétique parallèle à l'électrode une seule phase d'alliage Co_7Fe_3 fortement texturée est révélée alors qu'à champ magnétique nul ou perpendiculaire à l'électrode, les phases du cobalt cfc et de l'alliage Co_7Fe_3 toujours texturées sont visibles.

MOTS CLES

Champ magnétique - Convection - Gradient de susceptibilité magnétique - Transport de matière - Forces magnétiques – Cuivre – Alliage Cobalt Fer.

SUMMARY

This work is devoted to the study of the convection created by a magnetic field perpendicular to the electrode surface and to the effects of this convection on copper and cobalt-iron alloy electrodeposition.

By comparison of two systems with paramagnetic electroactive species and two systems with diamagnetic electroactive species, it has been proved that the electrolysis current modifications are due to the convection generated by a paramagnetic force.

Theoretical relations have been determined and confirmed by stationary and dynamic results.

The copper nucleation on titanium oxide is not changed by a magnetic field perpendicular to the electrode surface. However we note modifications in measuring thickness and roughness of copper deposits. The XRD diffractograms exhibit changes in texture of CoFe alloy electrodeposited with or without superimposed magnetic field. When a magnetic field is applied in a direction parallel to the electrode surface, only textured Co_7Fe_3 phase can be seen. whereas textured fcc Co and Co_7Fe_3 phases are detected without magnetic field or with a magnetic applied in a perpendicular direction to the surface electrode.

KEYS WORDS

Magnetic field - Convection - Gradient of magnetic susceptibility - Mass Transport - Magnetic forces - Copper - Cobalt Iron alloys.