

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : PHYSIQUE

Spécialité : Electrochimie

Présentée et soutenue publiquement par

Ahmed-Yassin ALI OMAR

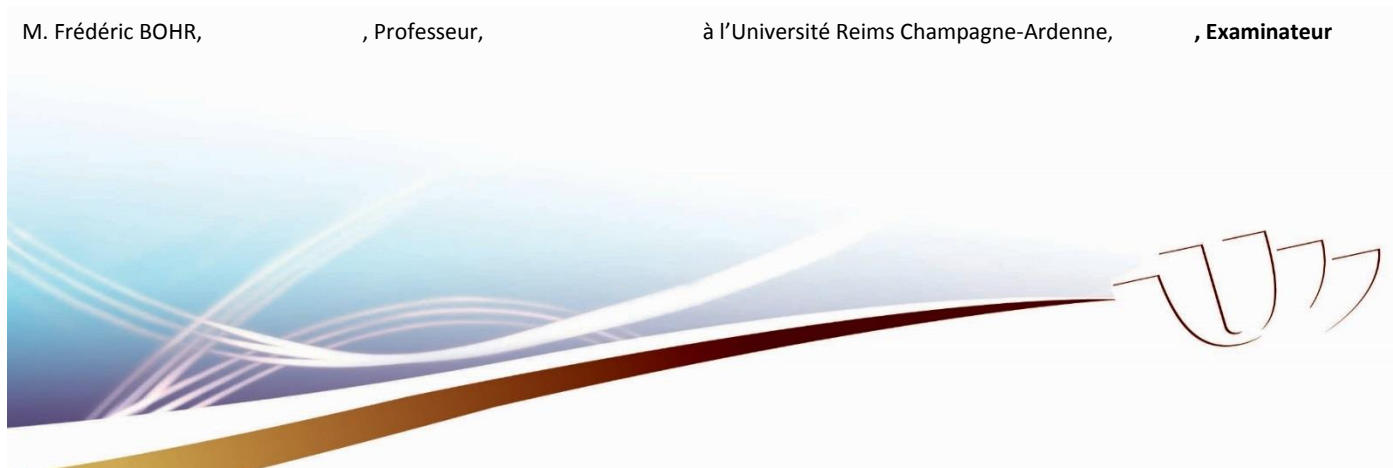
Le 12 décembre 2016

ÉLABORATION ET MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ÉLECTROPOLYMERISATION DE POLYMÈRES CONDUCTEURS SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE

Thèse dirigée par **Frédéric BOHR**

JURY

M. Jean-Paul CHOPART,	, Professeur,	à l'Université de Reims Champagne-Ardenne,	, Président
M. Didier DEVILLIERS,	, Prof. Univ. Prat. Hosp. Dentaires	à l'Université Paris 6 Pierre et Marie Currie,	, Rapporteur
Mme Clothilde BOULANGER,	, Professeur,	à l'Université de Lorraine,	, Rapporteur
M. Frédéric BOHR,	, Professeur,	à l'Université Reims Champagne-Ardenne,	, Examineur



Résumé

Les effets de la force magnétique orthogonale (MF) sur le processus d'électropolymérisation de l'aniline dans une solution d'acide chlorhydrique ont été étudiés.

La voltammétrie cyclique (CV), la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ont été utilisées pour examiner le processus de transfert de masse et le processus de réaction électrochimique. Différentes techniques, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la diffraction à rayons X (XRD) ont été utilisées pour caractériser les revêtements préparés. Les résultats montrent que la vitesse de dépôt augmente avec la force magnétique et la concentration du monomère d'aniline en raison de la convection magnétique et les propriétés magnétiques du radical.

L'imagerie MEB et l'analyse topologique ont révélé que, sous MF les films sont essentiellement composés de gonflement des nanofibres et des îlots des polymères qui sont bien répartis sur la surface. Les études de diffraction à rayons X révèlent une amélioration de la cristallinité des couches, sans orientations préférentielles.

Mots clés : polymère, polyaniline, aniline, champ magnétique, électropolymérisation, impédance électrochimique, DFT, susceptibilité magnétique.

Abstract

The effects of static orthogonal magnetic force (MF) on the electropolymerization process of aniline from hydrochloric bath have been investigated. Cyclic voltammetry (CV), Chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were used to examine the mass transfer process and electrochemical reaction process. Different techniques, such as Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and X-ray Diffraction (XRD) were employed to characterize the prepared coatings.

The results show that deposit rate increased with increasing MF and aniline monomer concentration due to the magneto-convection involving the mass transport and radical magnetic properties. SEM imagery and topological analysis revealed that under MF the films are essentially composed of swelling of the nanofibers and ilots of polymers that are well distributed on the surface. The XRD studies reveal an enhancement of the crystallinity of the coatings without any preferential orientations.

Keywords : Polymers, Polyaniline, aniline, Magnetic fiels, Electropolymerization, electrochemical impedance, DFT, magnetic susceptibility .

Table des matières

Résumé	III
Abstract	V
Table des matières	VII
Notations et Abréviations	XI
Table de figures	XV
Liste des tableaux	XIX
Introduction générale	1
1 Revue bibliographique	3
1.1 Introduction	3
1.2 Rappel sur l'électrochimie	4
1.2.1 Les modes de transfert	4
1.2.2 La double couche électrochimique	4
1.2.3 La chute ohmique	5
1.3 Action du champ magnétique en électrochimie	6
1.3.1 Champ magnétique parallèle à l'électrode de travail verticale	7
1.3.2 Le champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail	11
1.3.3 Le champ magnétique sur les dépôts métalliques	14
1.4 La polyaniline : un polymère conducteur	14
1.4.1 Généralité sur les polymères conducteurs	14
1.4.2 La polyaniline	15
1.4.2.1 Structure	15
1.4.2.2 Synthèse de la polyaniline	17
1.4.2.3 Dopage électrochimique de la polyaniline	17
1.5 Les applications des polymères conducteurs	18
1.6 Effet du champ magnétique sur la PANI	19
1.7 Conclusion	21

2	Électropolymérisation de l'aniline	23
2.1	Introduction	23
2.2	Le dispositif expérimental	24
2.2.1	Le montage potentiostatique	24
2.2.2	L'électroaimant et son alimentation	25
2.2.3	La cellule électrochimique	25
2.2.4	Les solutions électrolytiques	26
2.2.5	Nettoyage de l'électrode	26
2.3	Les résultats expérimentaux	26
2.3.1	Synthèse du film de PANI	26
2.3.1.1	Voltampérométrie cyclique (CV)	26
2.3.1.2	Chronoampérométrie	28
2.3.2	Dopage du film PANI	29
2.3.3	Variation de l'intensité du champ magnétique	31
2.3.4	Variation du nombre de cycles	32
2.3.5	Variation de la nature de l'électrode de travail	36
2.3.6	Variation de la concentration de l'aniline	37
2.3.7	Variation de l'électrolyte support	40
2.3.8	Variation de la température de la solution	42
2.3.9	Variation de la nature du monomère	42
2.4	Résultats et discussions	44
2.4.1	Variation du champ magnétique	44
2.4.2	Variation de la température	46
2.4.3	Validation de la loi générale $j = f(B, C^*)$	48
2.5	Conclusion	50
3	Les mesures de l'impédance électrochimique	53
3.1	Introduction	53
3.2	Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique	53
3.2.1	Le principe	54
3.2.2	L'impédance d'une cellule électrochimique	55
3.2.3	Impédance de la synthèse du film de polyaniline	58
3.3	Résultats expérimentaux	60
3.3.1	Le mode opératoire	60
3.3.2	Variation de potentiel en électrosynthèse	60
3.3.3	Variation du champ magnétique	62
3.3.4	Variation de la concentration de l'aniline.	62
3.3.5	Dopage	63
3.4	Discussion des résultats	67
3.4.1	Circuit électrique	67
3.4.2	Evolution des différents paramètres	67
3.4.2.1	La résistance de la solution	67
3.4.2.2	La résistance du film	68
3.4.2.3	La résistance de transfert de charge	69
3.4.2.4	La capacité de double couche	71

3.4.2.5	La capacité spécifique du film de PANI	73
3.4.2.6	La capacité du film de PANI dopé	75
3.5	Conclusion	77
4	Caractérisations physiques des films de polyaniline	79
4.1	Introduction	79
4.2	Obtention des films	80
4.3	Caractérisations physico-chimiques de la polyaniline	80
4.3.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	80
4.3.2	Microscopie à force atomique	82
4.3.3	Diffraction à rayons X	84
4.4	Caractérisations optiques de la polyaniline	88
4.4.1	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	88
4.4.2	Conductivité électrique	89
4.5	Conclusion	91
5	Étude du Système ferri-ferrocyanure sur électrode de platine et platine/film-PANI	93
5.1	Introduction	93
5.2	Réactions électrochimiques aux électrodes	94
5.3	Transport de matière sur une électrode de platine	95
5.3.1	Écoulement laminaire	95
5.3.2	Concentration C^* élevée	97
5.4	transport de matière sur une électrode pt/film-pani	103
5.4.1	Conditions opératoires	104
5.4.2	Résultats expérimentales	105
5.4.2.1	Variation du champ magnétique	105
5.4.2.2	Variation de l'orientation du champ magnétique	106
5.4.2.3	Variation de la nature de l'électrode de travail	110
5.4.2.4	Variation de l'épaisseur du film	110
5.4.3	Validation par électrode tournante	111
5.4.4	Mesure de l'impédance électrochimique	114
5.4.4.1	Phénomène d'adsorption	114
5.4.4.2	Variation du potentiel	115
5.4.4.3	Variation du temps à $E = E_{eq}$	117
5.5	Discussion des résultats	119
5.5.1	Paramètres de diffusion	120
5.6	Conclusion	122
6	Modélisation de la susceptibilité magnétique des états d'oxydations de la polyaniline	123
6.1	Introduction	123
6.2	Généralités sur la méthode DFT	123
6.2.1	Equation de Schrödinger	123
6.2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	125

6.2.3	Définition de la densité électronique	125
6.2.4	Fonctionnelles d'échange et corrélation	126
6.3	La susceptibilité magnétique	126
6.3.1	Mesure de la susceptibilité magnétique	126
6.3.2	Calcul de la susceptibilité magnétique	128
6.4	Les systèmes étudiés	128
6.4.1	L'aniline	128
6.4.2	Les états d'oxydation de la polyaniline	129
6.5	Evolution de la susceptibilité magnétique avec la taille des polymères	130
6.6	Conclusion	134
	Conclusion générale et Perspectives	137
	Références	139

Notations et Abréviations

Symbole	Signification	unité
a, b	Constante déterminés dans le tableau (1.3)	-
A	surface de l'électrode de travail	m^2
B	Champ magnétique	T
C^*	Concentration de l'espèce électroactive	$mol.L^{-1}$
C_{dc}	Capacité de double couche	$F.m^{-2}$
C_l	Capacité à basses fréquences	F
C_s	Capacité spécifique	F/g
d	Diamètre de l'électrode	m
D	Coefficient de diffusion de la solution	$m^2.s^{-1}$
D_0	Facteur pré-exponentiel à $T = +\infty$	$m^2.s^{-1}$
D_{ox}, D_{red}	Coefficient de diffusion d'oxydation, réduction	-
e	Épaisseur du film	m
E	Potentiel appliqué	V
E'	Potentiel réel appliqué	V
$E_{éq}$	Potentiel à l'équilibre	V
E_a	Énergie d'activation équivalente	$kJ.mol^{-1}$
E_{pA_1}	potentiel du pic A_1	V
f	Fréquence	Hz
F	Constante de Faraday	96485, 3 <i>S.I</i>
\vec{F}_L	Force de Lorentz	$N.m^{-3}$
F_p ou $\vec{F}_{\Delta p}$	Force paramagnétique	$N.m^{-3}$
$\vec{F}_{\Delta B}$	Force du gradient du champ magnétique	$N.m^{-3}$
$F_{magnétique}$	Force magnétique	$N.m^{-3}$
i	Courant d'électrolyse	A
i_0	Courant d'échange	A
$i_{L(0)}$	Courant limite de diffusion à $B = 0 T$	A
j	Densité de courant	$A.m^{-2}$
j_0	Densité de courant à $B = 0 T$	$A.m^{-2}$
j_L	Densité de courant limite d'électrolyse	$A.m^{-2}$
j_{pA_1}	Densité du courant du pic A_1	$A.m^{-2}$
k_{ox}, k_{red}	Constante de vitesse partielle d'oxydation, réduction	-

k	Constante de proportionnalité [$k = \frac{\alpha}{BC^*}$]	-
k_0	Facteur pré-exponentiel à $T = +\infty$	$m.s^{-1}$
k_m	Coefficient de transport de masse	$m.s^{-1}$
k'_m	Coefficient de transport de masse équivalent	$m.s^{-1}$
l	Longueur du cylindre	m
ℓ	Taille de l'échantillon du film	m
L	Diamètre de la cellule contenant la solution	m
M	Masse molaire	g/mol
n	Nombres d'électrons échangés dans la réaction	-
p	Constante de proportionnalité	-
Q	Admittance	Ω^{-1}
Q_1, Q_2	Élément de phase constant	F
Q_{A_1}	Quantité de charge sous le pic A_1	C
r	Rayon de l'électrode	m
R	Constante de gaz parfait	S.I
R_S	Résistance de la solution	Ω
R_{tc}	Résistance du film	Ω
S	Surface de l'électrode de travail	m^2
S_a	Composante cristalline	m^2
S_c	Composante amorphe	m^2
t	Temps	s
t_c	Taille de cristallité	m
T	Température	K
$\frac{u}{B}$	Terme dû à la convection naturelle	-
V_b	Vitesse de balayage	$m.s^{-1}$
$V_{\text{équi}}$	Vitesse équivalente	$m.s^{-1}$
V	Vitesse du fluide	$m.s^{-1}$
W	Énergie d'activation équivalente	$kJ.mol^{-1}$
z	Nombre d'électrons par unité d'aniline	mol

Caractères Grecs	Signification	unité
α	Gradient de vitesse	$m.s^{-1}$
β	Exposant de CPE	-
γ	Coefficient de transfert de charge	-
δ	Épaisseur de la couche hydrodynamique	m
δ_d	Épaisseur de la couche de diffusion	m
ϵ	Largeur à mi-hauteur du pic	degré
ζ	Magnétisation	$J.T^{-2}$
η	Paramètre de Warburg	-
ξ	Pourcentage de cristallinité	-
θ	Angle de Bragg	degré
λ	Longueur d'onde	m^{-1}
μ_0	Perméabilité magnétique du vide	$4\pi.10^{-7}H.m^{-1}$
ν	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
ρ, ρ_0	Masse volumique de la solution, initiale	$kg.m^{-3}$
ϱ	Densité électronique	-
σ	Conductivité électrique de la solution	$S.m^{-1}$
φ	Déphasage	Rad
χ	Susceptibilité magnétique	-
χ_m	Susceptibilité magnétique massique	-
χ_M	Susceptibilité magnétique molaire	$m^3.mol^{-1}$
ω	Vitesse de rotation	$rad.s^{-1}$

Abréviations	Signification
<i>ADM</i>	Méthode de décomposition d'Adomian
<i>AFM</i>	Microscopie à force atomique
B_{\perp}	Champ perpendiculaire à la surface de l'électrode
$B_{//}$	Champ parallèle à la surface de l'électrode
<i>DFT</i>	Théorie fonctionnelle de la densité
<i>DRX</i>	Diffraction à rayons X
<i>ddp</i>	Différence de potentiel
<i>ECS</i>	Électrode au calomel saturée
<i>ET</i>	Électrode de travail
<i>IRTF</i>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<i>MEB</i>	Microscopie électronique à balayage
<i>MHD</i>	Magnetohydrodynamique
<i>PANI</i>	Polyaniline
<i>PMHD</i>	Paramagnétohydrodynamique
<i>Re</i>	Nombre de Reynolds
<i>Sc</i>	Nombre de Schmidt
<i>SIE</i>	Spectroscopie d'impédance électrochimie

Opérateurs	Signification
ΔC	Variation de la concentration
ΔB	Variation du champ magnétique
ΔE	Variation du potentiel
ΔI_{A_1}	Courant du pic A_1 avec et sans champ magnétique
∂C	Gradient de la concentration
∂B	Gradient du champ magnétique
$\partial/\partial x, \partial/\partial y$	Dérivées spatiales

Table des figures

1.1	Schéma de la double couche à l'interface électrode-solution. S : solvant, + : les cations et - : les anions [1].	5
1.2	Champ magnétique parallèle à l'électrode de travail verticale.	7
1.3	Champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail verticale	11
1.4	Représentation schématique du champ magnétique B et des lignes de courant j qui illustrent les effets de bords [2].	13
1.5	La structure de la polyaniline	15
1.6	Structures chimiques de trois formes de la polyaniline.	16
1.7	Mécanisme de dopage avec de l'acide de l'éméraldine base [3].	17
1.8	a) : Afficheur souple, b) : Cellules solaires flexibles, c) : Transistor souple a effet de champ organique.	19
2.1	Photographie du dispositif expérimental avec champ magnétique.	24
2.2	Le montage expérimental : la cellule électrochimique, le potentiostat et l'ordinateur pour le traitement des données.	25
2.3	La cellule électrochimique placée dans l'électroaimant.	26
2.4	Les courbes de voltammétrie cyclique mesurées lors de la synthèse de la polyaniline sans champ magnétique, $V_b = 100$ mV/s, $C = 0,3$ mol/L d'aniline dans 1 mol/L de HCl, sur une électrode de platine ($S = 0,2$ cm ²). (A) : 10 cycles et (B) : 3 cycles (1 ^{er} , 2 ^{ème} et 10 ^{ème}).	27
2.5	Les courbes de voltammétrie cyclique mesurées en absence et en présence d'un champ magnétique perpendiculaire avec $B = 0$ T et $B = 0,9$ T, au 2 ^{ème} , 5 ^{ème} et au 10 ^{ème} cycle, $V_b = 100$ mV/s, $C = 0,3$ mol/L d'aniline + HCl à 1 mol/L, électrode de platine ($S = 0,2$ cm ²).	28
2.6	Courbes $i(t)$ pour différents potentiels sur platine ($S = 0,2$ cm ²), $C = 0,3$ mol/L + HCl à 1 mol/L, $B = 0$ T.	29
2.7	Courbes $i(t)$ pour $E = 0,9$ V/ECS et $E = 1$ V/ECS en absence et en présence du champ magnétique perpendiculaire (B_{\perp}) sur platine ($S = 0,2$ cm ²), $C = 0,3$ mol/L + HCl à 1 mol/L.	30
2.8	Dopage du film de PANI dans une solution de 1 mol/L de HCl, électrode de platine ($S = 0,2$ cm ²), $B = 0$ T.	31
2.9	Dopage du film-PANI électrodéposé en absence et en présence du champ magnétique perpendiculaire dans une solution de 1 mol/L de HCl. : (A) : sur une électrode de platine, (B) : sur une électrode de titane, $V_b = 100$ mV/s.	32
2.10	Sens de B par rapport à une électrode de travail (ET) verticale.	33

2.11	<i>Courbes courant – potentiel de la synthèse du film de PANI, pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué : (A) et (D) : perpendiculaire sur une électrode verticale, (B) et (C) : parallèle sur une électrode verticale et horizontale respectivement.</i>	34
2.12	<i>Les courbes de CV de l'électrode de titane en absence et présence d'un champ magnétique perpendiculaire, $V_b = 100$ mV/s, courbes pleines : $B = 0$ T, courbes en pointillés : $B_{\perp} = 0,75$ T, (A) : 1^{er} dizaine des cycles, (B) : 2^{ème} dizaine des cycles, (C) : 3^{ème} dizaine des cycles.</i>	35
2.13	<i>(A) : Le potentiel et (B) : la densité de courant du pic A_1 (indiqué dans la figure 2.12) en fonction du nombre de cycles (\bullet) : $B = 0$ T et (\circ) : $B_{\perp} = 0,75$ T.</i>	36
2.14	<i>La comparaison de la valeur expérimentale et calculée, de la variation du potentiel du pic ΔE en fonction des nombres des cycles. (\circ) valeurs expérimentales ΔE_{exp} et (Δ) à partir de l'équation (2.2).</i>	37
2.15	<i>(A) : le potentiel et (B) : le courant de diffusion, du premier pic d'oxydation en fonction du nombre des cycles en $B_{\perp} = \pm 0,75$ T, sur une électrode de titane ($S = 1,04$ cm²).</i>	38
2.16	<i>Voltammogrammes cycliques de la synthèse de la PANI sur une électrode de carbone vitreux en absence et présence du champ magnétique B_{\perp} et $V_b = 100$ mV/s. $C = 0,3$ mol/L + HCl 1 mol/L.</i>	39
2.17	<i>Voltammogrammes cycliques de la synthèse de la PANI du premier cycle sur les électrodes (Pt, Cv et Ti), à $B = 0$ T, $V_b = 100$ mV/s, $C = 0,3$ mol/L + HCl 1 mol/L.</i>	39
2.18	<i>évolution de la densité du courant de diffusion en fonction de C^* et (B) : représentation de $\log j$ en fonction de $\log C^*$, à $B = 0$ T et $B_{\perp} = 0,9$ T, pour $E = 0,9$ V/ECS et $E = 1,2$ V/ECS.</i>	40
2.19	<i>Voltampérogramme de la synthèse de la polyaniline dans trois électrolytes support de nature différentes, (A) : HCl, (B) : H₂SO₄ et (C) : C₂H₂O₄ à $V_b = 100$ mV/s, champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode de platine ($S = 0,2$ cm²).</i>	41
2.20	<i>Voltammogramme cyclique de la polyaniline à deux températures différentes en absence et en présence du champ magnétique (B_{\perp}), $V_b = 1$ mV/s, $C = 0,3$ mol/L dans 1 mol/L de HCl.</i>	42
2.21	<i>Courbes de CV lors de la synthèse du film de polypyrrole sur une électrode de platine verticale à $B = 0$ T et $B_{\perp} = 0,9$ T, $V_b = 100$ mV/s. $C = 0,4$ mol/L dans 0,5 mol/L de HCl.</i>	43
2.22	<i>Courbe de CV lors de la synthèse du film de polypyrrole sur une électrode de platine verticale à $B = 0$ T et $B_{\perp} = 0,9$ T, $V_b = 100$ mV/s. (A) ; 1^{er} cycle et (B) : 50^{ème} cycle.</i>	44
2.23	<i>Variation de la densité du courant de diffusion, (A) et (B) : en fonction de $B^{1/3}$ et (C) : en fonction de $B^{2/3}$, pour différentes valeurs de potentiels. $C = 0,3$ mol/L + HCl à 1 mol/L, $V_b = 1$ mV/s.</i>	45
2.24	<i>Densités du courant de diffusion prélevées sur les CV en fonction de $B^{2/3}$, $V_b = 1$ mV/s pour les électrodes de Pt, Cv et Ti à $E = 1,2$ mV/ECS.</i>	46

2.25	Représentation de $\ln(j/nFC^{*n})$ avec $n = 2$ à $B = 0 T$ et $n = 7/3$ à $B \neq 0 T$ en fonction de $1/T$	47
2.26	Les représentations : (A) : $j = f(C^{*2})$ et (B) : $j = f(C^{*7/3})$ à $B = 0 T$ et $B_{\perp} = 0,9 T$ pour $E = 0,9 V/ECS$ et $E = 1,2 V/ECS$	49
2.27	Rapport j/C^{*2} en fonction de $B^{2/3}C^{*1/3}$ pour un film de PANI électrodéposé sur une électrode de platine à $V_b = 1 mV/s$, $E = 1,2 V/ECS$ et B_{\perp}	50
3.1	Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire $M (E_0, I_0)$	55
3.2	Circuit électrique équivalent à la cellule électrochimique : R_S est la résistance de la solution, R_{tc} est la résistance de transfert de charge et C_{dc} est la capacité de double couche.	56
3.3	Diagramme de l'impédance simulée correspondant au circuit équivalent (circuit de Randles) (figure 3.2).	56
3.4	Les différentes interfaces lors de l'électropolymérisation d'un polymère.	59
3.5	Diagramme de Nyquist d'un polymère [4]	59
3.6	Les diagrammes de Nyquist des films de PANI pour différents potentiels électrodéposé (a) ; $B = 0 T$ et (b) : $B = 0,9 T$, $[Aniline] = 0,3 mol/L$ et $[HCl] = 1 mol/L$, sur Pt ($S = 0,2 cm^2$)	61
3.7	Les diagrammes de Nyquist des films de PANI pour deux valeurs de potentiels à $B = 0 T$ (noir) et $B = 0,9 T$ (rouge), $[Aniline] = 0,3 mol/L$ et $[HCl] = 1 mol/L$, sur Pt ($S = 0,2 cm^2$).	62
3.8	Diagramme de Nyquist des films de PANI électrodéposé sous différentes valeurs du champ magnétique perpendiculaire et pour un potentiel fixe $E = 0,9 V/ECS$, (b) : agrandissement de la partie à hautes fréquences (??), $[Aniline] = 0,3 mol/L$ et $[HCl] = 1 mol/L$, sur Pt ($S = 0,2 cm^2$).	63
3.9	Les diagrammes de Nyquist des films de PANI, pour différentes concentrations d'aniline, des films électrodéposé à $B = 0 T$ et à $E = 0,9 V/ECS$, $[Aniline] = 0,3 mol/L$ et $[HCl] = 1 mol/L$, sur Pt ($S = 0,2 cm^2$).	64
3.10	Les diagrammes de Nyquist des films de PANI immergée dans une solution de $1 mol/L$ de HCl avec $B = 0 T$ et différents potentiels appliqués, $[Aniline] = 0,3 mol/L$	64
3.11	Relation entre $-Im(Z)$ et $Re(Z)$ pour un film-PANI dans HCl pour différentes valeurs de potentiels, (a) : $E = 0,2 V/ECS$, (b) : $E = 0,4 V/ECS$ et (c) : $E = 0,6 V/ECS$, électrodéposé avec et sans champ magnétique.	66
3.12	Diagrammes de Nyquist enregistrés à $E = 0.8 V$ sur une électrode Pt recouverte d'un film de PANI immergée dans $1 mol/L$ de HCl.	67
3.13	Représentation schématique du circuit électrique équivalent dans le cas d'une électrode de platine recouverte du film de PANI. R_S est la résistance de la solution, R_{tc} est la résistance de transfert de charge, R_f est la résistance du film, Q_1 et Q_2 éléments de phase constante.	68
3.14	La résistance de la solution en fonction du potentiel avec et sans champ magnétique (B_{\perp}).	68
3.15	Résistance du film en fonction du potentiel avec et sans champ magnétique (B_{\perp}).	69

3.16	<i>La résistance de transfert de charge en fonction du potentiel avec et sans champ magnétique.</i>	70
3.17	<i>Le logarithme du coefficient de transfert de charge en fonction du potentiel, en absence et en présence du champ magnétique B_{\perp}.</i>	70
3.18	<i>Le produit $R_{tc}.i$ en fonction du potentiel en absence et en présence du champ magnétique B_{\perp}.</i>	71
3.19	<i>Représentation du produit $R_{tc}.i$ en fonction du champ magnétique B_{\perp} pour deux valeurs de potentiels.</i>	72
3.20	<i>Représentation du diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist avec le déphasage d'angle φ.</i>	72
3.21	<i>La capacité de double couche en fonction du potentiel avec et sans champ magnétique (B_{\perp}).</i>	73
3.22	<i>Relation linéaire entre $-Im(Z)$ et $(1/2\pi f)$, pour différentes valeurs de E et en absence et en présence d'un champ magnétique.</i>	74
3.23	<i>Évolution de la capacité spécifique en fonction du potentiel appliqué à $B = 0$ T et $B_{\perp} = 0,9$ T, électrode de platine verticale, au cours de l'électrodéposition du film de PANI.</i>	75
3.24	<i>Relation linéaire entre $-Z_{im}$ et $(1/(2\pi f))$ pour l'électrode de platine recouverte de PANI pour différentes valeurs de E et de B, immergé dans une solution de HCl à 1 mol/L.</i>	76
3.25	<i>Évolution de la capacité spécifique en fonction du potentiel appliqué à $B = 0$ T et $B_{\perp} = 0,75$ T, électrode de platine ($S = 0,2$ cm²) et titane ($S = 1,04$ cm²).</i>	76
4.1	<i>Voltampérogrammes de l'électrodéposition du film-PANI sur une électrode de titane ($S = 1,04$ cm²) en absence et en présence de B_{\perp}, $V_b = 100$ mV/s, $C = 0,3$ mol/L + HCl à 1 mol/L.</i>	80
4.2	<i>Images de MEB du film de PANI électropolymérisé en absence et en présence du champ magnétique. Images (a) et (b) : $B = 0$ T, diamètre $\phi = 80$ nm, images (c) et (d) : $B_{\perp} = 0,75$ T, diamètre $\phi = 100$ nm, après 30 cycles.</i>	81
4.3	<i>: évolution de l'épaisseur du film-PANI en fonction du nombre de cycle pour deux valeurs du champ magnétique (B_{\perp}), électrode de titane ($S = 1,04$ cm²) et $V_b = 100$ mV/s.</i>	82
4.4	<i>Images de MEB du film de PANI électrodéposé en présence du champ magnétique (a) : $B_{\perp} = 0,75$ T et (b) : $B_{//} = 0,75$ T, après 30 cycles.</i>	83
4.5	<i>Images d'AFM du film de PANI électrodéposé en présence et en absence du champ magnétique, (a) : $B = 0$ T, image (b) : $B_{\perp} = 0,75$ T.</i>	84
4.6	<i>Diffractogrammes du film de Pani électrodéposé à $B = 0$ T et $B_{\perp} = 0,75$ T, (a) avec bruit de fond et (b) : sans bruit de fond, $S_a =$ composante amorphe et $S_c =$ composante cristalline.</i>	85
4.7	<i>Pourcentage de cristallinité du dépôt de Pani électrodéposé avec $B = 0$ T et $B_{\perp} = 0,75$ T.</i>	86
4.8	<i>Distance inter-réticulaire du film de Pani électrodéposé à $B = 0$ T et $B_{\perp} = 0,75$ T.</i>	86
4.9	<i>Spectres FTIR du film de PANI à différentes valeurs et orientations du champ magnétique (B_{\perp}).</i>	89

4.10	<i>Montage de la technique des quatre-pointes, pour mesurer la conductivité électrique du film PANI.</i>	90
4.11	<i>La conductivité relative en fonction de B des films de PANI préparés sous différentes valeurs du champ magnétique (B_{\perp}).</i>	90
5.1	<i>La réaction d'oxydation et de réduction de ferri-ferrocyanure à l'anode et à la cathode.</i>	94
5.2	<i>Les courbes de voltampérométrie cyclique du système ferri-ferrocyanure pour différentes valeurs de champ magnétique. (a) : champ perpendiculaire, (b) ; champ parallèle, les concentrations des espèces $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,2 \text{ mol/L}$, dans un milieu $[KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$, surface de l'électrode $S = 0,2 \text{ cm}^2$.</i>	96
5.3	<i>Courants limites (anodique et cathodique) en fonction du champ magnétique, (a) : B_{\perp}, (b) : $B_{//}$, pour $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}]$ à $C = 0,1 \text{ mol/L}$ et $C = 0,2 \text{ mol/L}$, dans un milieu $[KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$. Électrode platine $S = 0,2 \text{ cm}^2$.</i>	97
5.4	<i>Courants limites (anodique et cathodique) en fonction de $B^{2/3}$ et $B^{1/3}$ (a) : B_{\perp}, (b) : $B_{//}$, pour $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}]$ à $C = 0,1 \text{ mol/L}$ et $C = 0,2 \text{ mol/L}$, dans un milieu $[KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$ électrode platine $S = 0,2 \text{ cm}^2$</i>	98
5.5	<i>Les courbes chronoampérométriques en, (a) : régime anodique et (b) : régime cathodique, pour différentes valeurs du champ magnétique (B_{\perp}), pour une concentration de $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,4 \text{ mol/L}$, dans un milieu $[KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$.</i>	100
5.6	<i>évolution du coefficient du transport de matière pour différentes concentrations en fonction du champ magnétique (B_{\perp}). (a) : mode anodique et (b) : mode cathodique.</i>	102
5.7	<i>le coefficient de transport de matière en fonction de la racine carrée de Re pour différentes valeurs des concentrations de ferricyanure et ferrocyanure en (a) : mode anodique, (b) : mode cathodique.</i>	103
5.8	<i>Représentation schématique d'une électrode de platine recouverte d'un film de PANI immergé dans une solution de ferri-ferrocyanure.</i>	104
5.9	<i>(a) : Courbes de voltampérométrie cyclique d'une électrode Pt/film-PANI à $B = 0 \text{ T}$ dans une solution de ferri-ferrocyanure pour différentes valeurs de champ $B_{//}$. (b) : $iL_B/iL_B = 0$ du courant anodique et cathodique du CV de la figure (5.9a), $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L}$ + $[KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$. Aux potentiels $E = -100 \text{ mV/ECS}$ et $E = 500 \text{ mV/ECS}$.</i>	105
5.10	<i>(a) : Représentation de $\log(iL_a)$ en fonction de $\log(B)$, (b) : Variation du courant limite anodique en fonction de $B^{-1/3}$ pour différents concentrations de ferri-ferrocyanure, au potentiel $E = 500 \text{ mV/ECS}$, avec $B_{//}$.</i>	107
5.11	<i>Le courant limite cathodique en fonction de $B^{1/3}$ pour deux concentrations de ferri-ferrocyanure, avec $B_{//}$, au potentiel $E = -100 \text{ mV/ECS}$.</i>	108
5.12	<i>Courbes de voltampérométrie cyclique d'une électrode Pt/film-PANI à $B = 0 \text{ T}$ dans une solution de ferri-ferrocyanure pour différentes valeurs de champ B_{\perp}. $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,2 \text{ mol/L}$ + $[KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$.</i>	108

5.13	$iL_B/iL_B = 0$ des courant limites anodique et cathodique avec les deux configurations du champ magnétique, $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$. Aux potentiels $E = -100 \text{ mV/ECS}$ et $E = 500 \text{ mV/ECS}$	109
5.14	iL_B/iL_B des courants limites anodique et cathodique obtenus sur des électrodes Pt/film-PANI et l'électrode Cu/film-PANI, $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$. Aux potentiels $E = -100 \text{ mV/ECS}$ et $E = 500 \text{ mV/ECS}$, avec (B_\perp) .	110
5.15	Variation des courants limites, (a); anodique à $E = 0,5 \text{ V/ECS}$ et (b) : cathodique à $E = 0 \text{ V/ECS}$ en fonction de B_\perp : pour une électrode de Pt nue, Pt/film PANI à $B = 0 \text{ T}$ et Pt/film-PANI à $B = 1 \text{ T}$.	112
5.16	Variation du courant limite anodique en fonction de $\omega^{-1/2}$. L'épaisseur du film $e = 0,10 \text{ }\mu\text{m}$, dans une solution de $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$.	113
5.17	Les diagrammes de Nyquist de l'électrode Pt/film-PANI à $B = 0 \text{ T}$ dans une solution de $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$, avec différentes valeurs de potentiels, à $B_\perp = 0,9 \text{ T}$. Électrode platine $S = 0,2 \text{ cm}^2$.	114
5.18	Résistance de la solution de ferri-ferrocyanure en absence et en présence du champ magnétique B_\perp , pour différentes valeurs de potentiel, $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$.	115
5.19	La résistance de transfert de charge en fonction du potentiel à $B = 0 \text{ T}$ et $B_\perp = 0,9 \text{ T}$, $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$.	116
5.20	Le produit $R_{tc}.i$ en fonction de E pour deux valeurs de champ magnétique, $B = 0 \text{ T}$ et $B_\perp = 0,9 \text{ T}$. La concentration de la solution $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$.	117
5.21	Les courbes d'impédance de l'électrode de Pt/film-PANI à $B = 0 \text{ T}$ dans une solution de $F_e(CN)_6^{3-} = F_e(CN)_6^{4-} = 0,2 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$ à différents champ magnétique(B_\perp) à $E = E_{\text{éq}}$. (a) : diagrammes de Nyquist, (b) : $R_{tc} = f(B)$.	118
5.22	les courbes d'impédance de l'électrode de Pt/PANI à $B = 0 \text{ T}$ dans une solution de $F_e(CN)_6^{3-} = F_e(CN)_6^{4-} = 0,2 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$ à différents temps, $E = E_{\text{éq}}$.	119
5.23	Courbes de voltammogramme cyclique de l'électrode pt/film-PANI dans 1 M de HCl avant et après les mesures de l'EIS et la synthèse de ferri-ferrocyanure sur l'électrode de platine, Vitesse de balayage $V_b = 100 \text{ mV/s}$	120
5.24	Coefficient de diffusion en fonction de E sur Pt/film-PANI à $B = 0 \text{ T}$.	121
6.1	la balance de la susceptibilité magnétique et le tube utilisé pour les échantillons.	127
6.2	La structure de la molécule d'aniline avec le logiciel Molden, les atomes des carbones (en marron), azote (en bleu) et les atomes d'hydrogène (en blanc).	128
6.3	les différents états d'oxydation de la polyaniline, (a) : émeraldine, (b) : leuco-éméraldine et (c) : pernigraniline	132
6.4	La susceptibilité magnétique en fonction du nombre de monomères pour l'éméraldine, la leucoéméraldine et la pernigraniline calculée au niveau B3LYP /6-311+G (d,p).	133

6.5	<i>la structure de leucoéméraldine et les différents axes d'orientation.</i>	133
6.6	<i>Composantes du tenseur de susceptibilité magnétique en fonction du nombre de monomères pour (a) : l'éméraldine, (b) : leucoéméraldine et (c) : la pernigraniline suivant XX, YY et ZZ. calculée au niveau $B3LYP/6-311+G(d,p)$.</i>	134
6.7	<i>Composantes du tenseur de susceptibilité magnétique en fonction du nombre de monomères pour l'éméraldine, leucoéméraldine et la pernigraniline suivant, (a) : XX, (b) : YY et (c) : ZZ., calculée au niveau $B3LYP/6-311+G(d,p)$.</i>	135

Liste des tableaux

1.1	<i>Principales applications de la PANI et des polymères conducteurs en général [5].</i>	19
2.1	<i>Détermination des équations des droites de la figure (2.18B) et les coefficients de régression linéaire R^2 avec et sans champ magnétique pour $E = 0,9 V/ECS$ et $E = 1,2 V/ECS$.</i>	38
2.2	<i>Les valeurs de l'énergie d'activation équivalente, le facteur de fréquence et les coefficients de régression linéaire R^2 pour différentes valeurs du champ magnétique.</i>	47
2.3	<i>Données des régressions linéaires de la figure (2.26)</i>	49
3.1	<i>la capacité à basses fréquences pour différentes valeurs des potentiels lors de la formation du film de PANI avec et sans champ magnétique.</i>	74
3.2	<i>Les valeurs moyennes de la capacité spécifique du film de PANI calculées pour les potentiels compris entre $-0,10 V/ECS < E < 0,60 V/ECS$.</i>	77
4.1	<i>Nombres d'onde des modes vibrationnels infrarouge de la PANI ainsi que leurs attributions, pour différentes valeurs du champ magnétique. (Abréviations : B : benzène, Q : Quinoïde)</i>	89
5.1	les concentrations des espèces pour l'étude de courant cathodique	99
5.2	les concentrations des espèces pour l'étude de courant anodique	99
5.3	les pentes et les coefficients de régression linéaire obtenus à partir des courbes de la figure.(5.10a).	106
5.4	<i>Epaisseur des trois dépôts de film de PANI électrodéposé sur l'électrode de platine.</i>	111
6.1	<i>la susceptibilité magnétique molaire de l'aniline.</i>	129
6.2	<i>éméraldine</i>	151
6.3	<i>leucoéméraldine</i>	151
6.4	<i>perigraniline</i>	152
6.5	<i>éméraldine XX</i>	152
6.6	<i>éméraldine YY</i>	152
6.7	<i>éméraldine ZZ</i>	152
6.8	<i>leucoéméraldine XX</i>	153
6.9	<i>leucoéméraldine YY</i>	153
6.10	<i>leucoéméraldine ZZ</i>	153

6.11	<i>pernigraniline XX</i>	153
6.12	<i>pernigraniline YY</i>	154
6.13	<i>pernigraniline ZZ</i>	154

Introduction générale

Durant ces dernières décennies, la recherche scientifique a été marquée par un regain d'intérêt porté sur les polymères conducteurs. Parmi eux, la polyaniline (PANI) qui est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse, de son dopage et de sa mise en œuvre facile, de sa bonne stabilité à l'air ambiante et surtout de ses bonnes propriétés de conduction. Dans un tel contexte, la recherche portant sur la polyaniline devient logique et opportune en électrochimie. Rien que par l'année 2014, pas moins de 1622 publications dans la base de données Scopus ont traité de ce polymère. La polyaniline peut être synthétisée par voie chimique ou électrochimique. L'élaboration par voie électrochimique présente l'avantage de contrôler la synthèse à partir d'une solution bien choisie et de maîtriser l'épaisseur du film obtenu.

Dans le prolongement de travaux sur l'étude de phénomènes magnétoélectrochimiques entrepris depuis de nombreuses années au sein du laboratoire LISM.

Cette thèse a pour objectif d'étudier le processus d'électropolymérisation des films de PANI dans une solution d'acide chlorhydrique en présence d'un champ magnétique homogène orienté dans la direction perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail. L'étude sera menée par différentes techniques des mesures électrochimiques : voltampérométrie, chronoampérométrie, spectroscopie d'impédance, et plusieurs méthodes de caractérisation (MEB, AFM, FTIR, XRD) pour accéder à des informations sur la structure du film.

c'est dans cette optique que nous avons entrepris notre travail reporté dans ce document composé de six chapitres :

Le premier chapitre est une revue bibliographique, qui montre les effets des convections générées par l'application du champ magnétique sur le processus électrochimique de transport de matière. Ensuite, on exposera un rappel général de certaines notions comme, la structure, la synthèse et le dopage de la polyaniline.

Le deuxième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus lors de l'électropolymérisation de la polyaniline en absence et en présence de champ magnétique en modifiant

différents paramètres, tels que : l'intensité du champ magnétique parallèle ($B_{//}$) et perpendiculaire (B_{\perp}), la vitesse de balayage, le nombre de cycles, l'orientation du champ magnétique par rapport à l'électrode de travail, la concentration d'aniline etc...

Le troisième chapitre présente, par une étude dynamique, la confirmation des résultats expérimentaux précédemment obtenus. L'utilisation de la méthode d'impédance électrochimique (SIE) nous a permis d'interpréter le mécanisme d'électrodéposition et de dopage du film de PANI.

Le quatrième chapitre concerne la caractérisation des films de PANI électrodéposés en absence et en présence d'un champ magnétique orienté perpendiculairement à la surface de l'électrode.

Le cinquième chapitre, est constitué de deux parties : une étude expérimentale pour vérifier s'il existe une transition d'un régime laminaire vers un régime turbulent pour un système de ferri-ferrocyanure à concentration élevée et une partie qui relate l'étude des transferts de charge et de matière lors du processus d'oxydoréduction du couple $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ sous champ magnétique à travers un film de PANI.

Enfin, avant de conclure, **le dernier chapitre** présente la modélisation de la susceptibilité magnétique des polymères PANI, étude préliminaire ayant pour but d'améliorer la compréhension du processus d'électrodéposition de ces polymères sous champ magnétique.

Chapitre 1

Revue bibliographique

1.1 Introduction

Au cours des dernières décennies, il y a eu un intérêt croissant pour les effets du champ magnétique en électrochimie. Le champ magnétique est devenu un paramètre intéressant en électrochimie à savoir l'amélioration des processus de transfert de matière, la qualité du dépôt des matériaux, les propriétés catalytiques, etc. [6–16]. Dans son ensemble les effets observés ont été expliqués et quantifiés par la convection magnétohydrodynamique (MHD) induite. Cette dernière est le résultat de trois types de forces : la force de Lorentz, la force de gradient de concentration et la force de gradient magnétique qui augmentent le transport de masse à l'interface électrode/électrolyte [12, 13]. Pour un système électrochimique de concentration C^* , la convection dépend de l'orientation du champ magnétique et des propriétés magnétiques des espèces électroactives.

Ce chapitre se décompose en deux parties principales :

La première partie expose une étude bibliographique sur les effets du champ magnétique sur le transport de matière. On présentera aussi les différentes expressions proposées entre le courant limite de diffusion i_L , le champ magnétique B et la concentration C^* de l'espèce électroactive, selon les deux types de géométries du champ magnétique parallèle $B_{//}$ et perpendiculaire B_{\perp} par rapport à la surface de l'électrode de travail.

La seconde partie est un bref rappel de quelques notions concernant le concept de structure moléculaire, de synthèse et de dopage de la polyaniline.

Avant d'aborder l'analyse bibliographique nous commencerons par un petit rappel sur certaines notions générales en électrochimie.

1.2 Rappel sur l'électrochimie

Les réactions électrochimiques sont des phénomènes qui ont lieu à l'interface de deux systèmes conducteurs (électrodes, solutions). Pour le couple (O_x/red), à l'équilibre, l'oxydation ou la réduction de ce couple s'écrit de la manière suivante :



O_x et red désignent les espèces oxydées et réduites aux interfaces du couple et n est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

1.2.1 Les modes de transfert

Les transferts d'électrons s'effectuent dans un sens ou dans l'autre à travers l'interface électrode/solution. Ils induisent le type de transformation électrochimique à savoir la réduction ou l'oxydation.

Outre le transfert d'électrons, pour qu'une réaction électrochimique puisse se produire, il faut que les espèces électroactives présentes dans la solution se déplacent vers l'interface électrochimique. Ce transport peut s'effectuer selon trois modes de transport : la diffusion, la migration et la convection.

- On appelle migration le déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique.
- La diffusion est le mouvement des espèces électroactives sous l'action d'un gradient de concentration créé à la suite d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode.
- La convection peut être naturelle ou forcée. Elle est libre ou naturelle lorsque le mouvement est provoqué par des variations de masse volumique, de température ou de concentrations. Par contre, elle est dite forcée lorsque le fluide est mis en mouvement par un mécanisme contrôlé par l'extérieur (électrode tournante, champ magnétique, ...).

1.2.2 La double couche électrochimique

Il existe une couche appelée double couche électrochimique à l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique. Elle possède des propriétés différentes de celles de la solution qui sont dues à la différence de potentiel entre la surface chargée et le sein de la solution. Cette couche est constituée de trois régions (figure 1.1) [1] .

- La région, la plus proche du solide, est appelée couche interne (ou couche de HELMHOLTZ).

Elle contient les molécules d'eau et certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont spécifiquement adsorbées. Cette région s'étend jusqu'au lieu des centres électriquement adsorbés appelé plan interne de HELMHOLTZ (PIH).

- Les ions solvatés ne peuvent s'approcher de la surface de l'électrode qu'à une certaine distance; le lieu des centres des ions solvatés les plus proches de l'électrode est appelé plan externe de HELMHOLTZ (PEH).
- Une région qui s'étend du plan externe de HELMHOLTZ jusqu'au sein de l'électrolyte est appelée couche diffuse. Cette couche, comprend les ions non spécifiquement adsorbés.

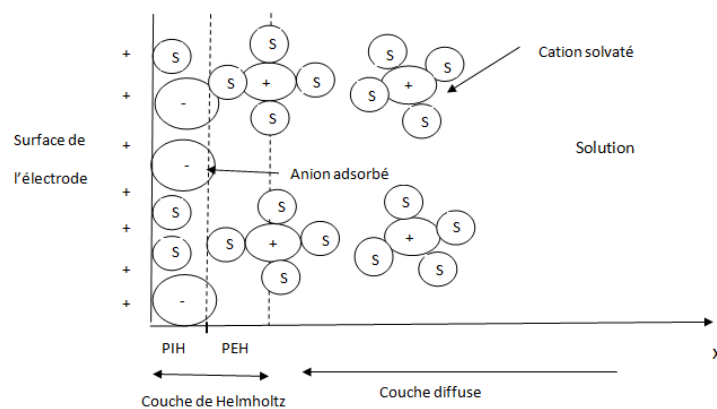


FIGURE 1.1 – Schéma de la double couche à l'interface électrode-solution. S : solvant, $+$: les cations et $-$: les anions [1].

1.2.3 La chute ohmique

La chute ohmique d'une cellule électrochimique est plus ou moins forte selon la nature de l'électrolyte, de la distance entre les électrodes, la configuration de la cellule, etc...

Le potentiel appliqué à l'électrode de travail (E) correspond au potentiel réel d'électrolyse (E') auquel vient s'ajouter un terme ohmique proportionnel au courant et à la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (pour une géométrie donnée).

Ainsi on a :

$$E' = E - RI \quad (1.2)$$

Avec :

E : le potentiel appliqué (en V).

E' : le potentiel réel (en V).

I : l'intensité (en A).

R : la résistance de la cellule (en Ω).

Cette résistance peut être évaluée par des mesures d'impédance électrochimique à haute fréquence [1].

1.3 Action du champ magnétique en électrochimie

Les premiers chercheurs qui se sont intéressés aux effets du champ magnétique en électrochimie sont Aogaki [6, 7] et Fahidy [8]. Il a été établi que l'application du champ magnétique sur une cellule électrochimique peut engendrer de nombreuses modifications en particulier :

- . à l'interface électrode/solution [6].
- . sur le transport de matière en solution [17].
- . Sur la structure et la qualité des dépôts [18].

La présence du champ magnétique permet de générer des convections sous l'effet des forces qui peuvent être d'origine électromagnétique (force de Lorentz) ou magnétiques (paramagnétique) selon la nature des espèces électroactives présentes dans la solution. L'intensité de ces forces mises en jeu est liée à la direction du champ magnétique par rapport à l'orientation de l'électrode de travail. Deux types de configuration sont essentiels à examiner quand le champ appliqué est uniforme et l'électrode de travail est verticale.

- . B parallèle $B_{//}$ à l'électrode
- . B perpendiculaire B_{\perp} à l'électrode

Pour le système régi par le transport de matière, l'action du champ magnétique conduit à une augmentation des courants limites. Plusieurs chercheurs ont proposé des expressions empiriques sous la forme de relations entre la densité de courant limite j_L , le champ magnétique B et la concentration C^* de l'espèce électroactive.

Les expressions souvent proposées sont sous la forme suivante :

$$j_L = kC^{*a}B^b \quad (1.3)$$

C^* , la concentration en solution de l'espèce électroactive, les valeurs a , b et k sont des

constantes spécifiques à chaque configuration du champ B , aux types de cellule électrochimique et des électrodes utilisés [6–8].

Récemment la relation (1.3) a été obtenue théoriquement par Aaboubi et al. [19] à partir de l'équation de Navier-Stokes en présence de la force de Lorentz pour le mouvement de fluide en utilisant la méthode de décomposition d'Adomian (ADM) et la transformation d'ADM, pour un champ magnétique parallèle à l'électrode.

On présentera dans le paragraphe suivant les différentes expressions proposées dans la littérature sur l'évolution du courant limite de diffusion en fonction des différents paramètres (B , C^* , ...), selon les deux cas de configuration du champ magnétique.

1.3.1 Champ magnétique parallèle à l'électrode de travail verticale

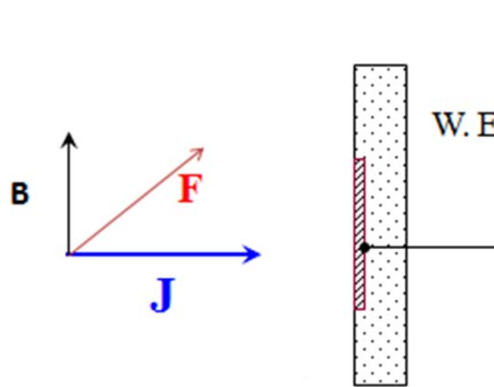


FIGURE 1.2 – *Champ magnétique parallèle à l'électrode de travail verticale.*

Généralement les courants augmentent lorsque le champ magnétique est appliqué sur l'ensemble de la cellule électrochimique [1, 20]. Cette augmentation est importante lorsque le champ magnétique est parallèle à la surface de l'électrode de travail (figure 1.2) [21].

Dans ce cas de figure les courants à l'électrode de travaux sont perpendiculaires au champ magnétique, il en résulte une force de Lorentz engendrée par le couplage du champ magnétique et du courant électrique.

Suivant la relation :

$$\vec{F}_L = \vec{j} \times \vec{B} \quad (1.4)$$

avec \vec{j} la densité du courant.

Aogaki et al. [6, 7] ont étudié et quantifié l'effet convectif d'un champ magnétique appliqué parallèlement à la surface de l'électrode. L'évolution du courant limite en fonction du champ magnétique B et de la concentration en espèces électroactive C^* , a été analysée. Ils montrent que la convection engendre des courants limites proportionnels à $B^{1/3}$ et $C^{*4/3}$. Pour interpréter les résultats, une résolution de l'équation de Navier-Stokes a été proposée .

Fahidy et al. [8, 22] ont montré que l'augmentation des courants limites sous champ magnétique est due à la force de Lorentz. Ils évoquent également une réduction de l'épaisseur de la couche de diffusion en ajoutant que l'augmentation de la vitesse de transport de masse est liée à des phénomènes qui ont lieu au voisinage de l'électrode de travail.

Olivier et al. [23] retrouvent l'expression $j_L \propto B^{1/3}C^{*4/3}$ pour les fortes concentrations en espèces et dans le cas d'une cathode disque avec un champ magnétique parallèle à la surface.

Ces constatations ont été validées par une analyse numérique fine, dans la même configuration que celle de la cellule de Aogaki par Ngo Boum et al. [24] puis par une étude expérimentale par Alemany et Chopart [25].

Pour un cylindre tournant, Mollet et Dumargue [26] proposent un modèle mathématique basé sur les équations de Navier-Stokes dans le cas d'un écoulement laminaire parallèle à la surface de l'électrode, et montrent que le courant limite de diffusion s'exprime suivant :

$$i_L = nFD^{2/3}C^*\alpha^{1/3}d^{5/3} \quad (1.5)$$

Avec :

n , le nombre d'électrons transférés

C^* , la concentration de l'espèce électroactive ($mol.cm^{-3}$)

F , la constante de faraday (C/mol)

D , le coefficient de diffusion (cm^2s^{-1})

d , le diamètre de l'électrode de disque (cm)

α , le gradient de vitesse ($m.s^{-1}$)

En présence de champ magnétique et avec une démarche similaire, Aaboubi [27] montre que α est proportionnel au champ magnétique et à la concentration de l'espèce électroactive selon la relation :

$$\alpha = kBC^* \quad (1.6)$$

k est la constante de proportionnalité déterminée expérimentalement. En remplaçant α par son expression dans l'équation (1.5), il obtient une relation de proportionnalité entre i_L et $B^{1/3}$.

$$i_L = nFD^{2/3}C^{*4/3}k^{1/3}B^{1/3}d^{5/3} \quad (1.7)$$

Dans les mêmes travaux, Aaboubi [27] a vérifié l'expression (1.7) pour les différentes variables B , C^* et d dans le cas d'un système de ferri-ferrocyanure de potassium avec une électrode de platine horizontale.

Avec le même système électrochimique, Devos [28] montre que l'emploi de petits aimants permanents, qui imposent un champ magnétique localisé au voisinage de l'électrode de travail, engendre une convection forcée entraînant une augmentation des courants limites. Quand le champ magnétique impose un régime convectif suffisant, le courant limite i_L est proportionnel à $B^{1/3}C^{4/3}$.

Leventis et al. [29, 30] arrivent à une relation semi-empirique où le courant limite est donné par :

$$i_L = 4,31 \cdot 10^2 n^{3/2} F A^{-1/4} B^{1/3} D \nu^{-1/4} C^{*4/3} \quad (1.8)$$

où :

A , la surface de l'électrode.

ν , la viscosité cinématique du système.

L'importance de cette équation est que la densité de courant limite est proportionnelle au nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique à la puissance 3/2 [30]. Aogaki et al. [6] et Fricoteaux et al. [31] ont aussi montré que $i_L \propto n^{4/3}$.

Avec une étude expérimentale, une relation similaire a été aussi proposée par Legeai et al. [11] où la densité de courant est proportionnelle à $B^{1/3}\epsilon^{-7/4}$ où ϵ est la constante diélectrique de la solution.

Ces expressions précédentes sont valables pour une certaine gamme de champ magnétique, lorsque la convection imposée par le champ est suffisamment supérieure à la convection naturelle .

Une interprétation microscopique développée par Chopart [32] a permis de mieux com-

prendre l'origine de l'écoulement créé par le champ magnétique et d'expliquer certains phénomènes ne pouvant pas relever de la force de Lorentz. L'écoulement résulte également d'une force magnétoélectrocinétique tangentielle à la surface de l'électrode et qui prend naissance dans la couche diffuse. La présence simultanée d'un champ magnétique et d'une charge électrique volumique dans la couche diffuse provoque une convection localisée à l'interface électrode/solution par effet magnétoélectrocinétique.

Mohanta et Fahidy [33] montrent, dans le cas de l'écoulement dans un canal ouvert, que le courant limite est influencé à la fois par la convection naturelle et la convection forcée. Chopart et al. [32,34] ont repris la démarche de Dumargue et al. [26] et constatent qu'il faut analyser le courant limite en utilisant la relation suivante qui tient compte de la convection naturelle.

$$i_L = 0,678nFD^{2/3}C^*d^{5/3}\alpha^{1/3}\left(1 + \frac{u}{B}\right) \quad (1.9)$$

où u est une constante qui dépend des composantes normale et tangentielle de la vitesse du fluide. Le terme $\left(\frac{u}{B}\right)$ est dû à la convection naturelle, et devient négligeable lorsque B est important.

Aaboubi et al. [35] montrent que le courant limite cathodique est proportionnel à $B^{1/3}$ et à $B^{1/3}\left(1 + \frac{u}{B}\right)$ pour un système de ferri-ferrocyanure.

Cette analyse donne de très bonnes corrélations entre les courants limites et l'expression en champ magnétique lorsqu'on tient compte de la convection naturelle.

Koschichow et al. [36] et Muhlenhoff et al. [37] ont étudié la combinaison de la convection magnétohydrodynamique MHD et la convection naturelle lors de l'électrolyse pour une électrode verticale. Ils montrent que pour un champ magnétique homogène B parallèle à la surface de l'électrode, la densité de courant étant perpendiculaire à la direction de B , une force de Lorentz est générée provoquant l'augmentation du courant d'électrolyse.

Aaboubi et al. [19] ont étudié le transfert de matière à la surface d'une électrode cylindrique maintenue verticalement et soumise à l'action d'un champ magnétique homogène, lors de la réaction d'oxydation et de réduction du couple ferri-ferrocyanure en milieu KCl. Les résultats expérimentaux montrent que le courant de diffusion suit une loi de la forme $i_L \propto B^{1/3}l^{2/3}C^*d$, avec l qui est la longueur du cylindre (en m). Ensuite, une analyse théorique détaillée du procédé de transfert de masse est entreprise sur la base de la méthode

de décomposition d'Adomian et les expressions obtenues du courant limite de diffusion en fonction du champ magnétique confirment les données expérimentales observées.

1.3.2 Le champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail

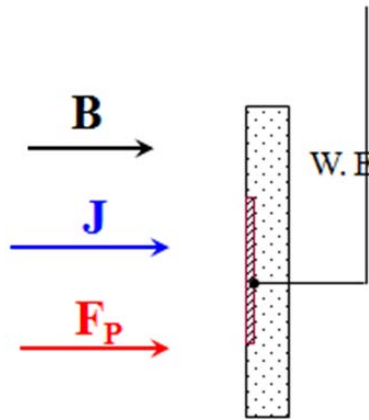


FIGURE 1.3 – *Champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail verticale*

Dans ce cas, le champ magnétique et les lignes du courant se trouvent tous deux perpendiculaires à la surface de l'électrode (figure 1.3). Dans cette configuration, aucune augmentation de courant limite générée par la force de Lorentz n'est prévue puisque le produit $\vec{J} \times \vec{B}$ est nul. Or les travaux de thèse de Rabah [38] montrent une augmentation de courant limite pour les espèces paramagnétiques, générée par un gradient de la susceptibilité paramagnétique des ions. L'expression générale de cette force est donnée par l'expression suivante [38, 39] :

$$F_{magnétique} = \frac{\chi_M}{2\mu_0} B^2 \nabla C + \frac{\chi}{\mu_0} C B \nabla B \quad (1.10)$$

μ_0 , perméabilité du vide

χ , susceptibilité magnétique

χ_M , susceptibilité magnétique molaire

∇C , gradient de concentration

∇B , gradient de champ magnétique

Le premier terme de cette force correspond à la force paramagnétique noté F_p , qui agit sur l'élément de volume contenant un gradient de concentration d'espèces paramagnétiques. Le deuxième terme est une force qui est due au gradient du champ magnétique, notée F_B .

Elle est non homogène et peut influencer suffisamment le transport des espèces actives paramagnétiques et diamagnétiques. Pour un champ magnétique homogène, ce terme est nul. La force F_p a également été étudiée par O'Brien et Santhanam [40], Waskass et Kharkats [41], et Bund et al. [42] pour différents systèmes électrochimiques et des cellules de différentes géométries. Cette force de gradient a une courte portée et démarre ainsi au voisinage de l'électrode. Pour confirmer l'existence de cette force, Rabah et al. [38] utilisent respectivement des ions diamagnétique (Cu^{1+}) et paramagnétique (Cu^{2+}). Les auteurs ne constatent, aucune augmentation de courant avec B lors du dépôt des espèces diamagnétiques. Par contre, pour les systèmes paramagnétiques, ils montrent que le champ magnétique permet d'obtenir un régime hydrodynamique contrôlé et que, pour des amplitudes de champ magnétique suffisantes, le courant limite stationnaire est proportionnel à $B^{2/3}$. Ils vérifient pour différentes concentrations des espèces électroactives que le courant limite de diffusion peut s'exprimer suivant la relation :

$$i_L = i_{L(0)} + pnFD^{2/3}C^{*4/3}B^{2/3}d^{5/3} \quad (1.11)$$

où p ; est une constante qui dépend de divers paramètres tels que la susceptibilité magnétique molaire et la viscosité cinématique.

$i_{L(0)}$, correspond au courant limite de diffusion en absence de champ magnétique lorsque le régime hydrodynamique est seulement sous le contrôle de la convection naturelle.

Uhlemann et al. [43] ont montré que, pour un champ magnétique ($B \geq 1 T$), le courant limite cathodique de Co^{2+} augmente en fonction de $B^{2/3}$. Ils interprètent cette augmentation par la convection magnétique générée par la force paramagnétique.

Leventis et Dass [44] montrent avec un appui expérimental la relation de proportionnalité entre F_p et B^2 .

En proposant des calculs analytiques sur la base d'une méthode d'approximation de l'équation de Navier-Stokes et l'équation de bilan de masse, Lioubashevski et al. [12] et Nouri [39] ont confirmé la proportionnalité entre i_L et $B^{2/3}$.

L'existence et la description mathématique de la force paramagnétique font l'objet d'une controverse, car certains chercheurs nient l'existence de la force paramagnétique et attribuent les effets observés du champ à des phénomènes parasites engendrés par des effets de bords, d'origine MHD.

L'effet de bord se manifeste en absence et en présence de champ magnétique (B_{\perp} et $B_{//}$). Dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire à l'électrode de travail, certains

auteurs [45] expliquent que les lignes de courant ne sont pas parfaitement perpendiculaires à l'électrode sur les bords (figure 1.4). Il se crée alors sur les bords un angle entre une composante du courant et le champ magnétique, ce qui crée l'apparition d'une force de Lorentz à la circonférence de l'électrode de travail. Certains chercheurs [46, 47] pensent que ce phénomène est responsable des augmentations du courant limite observées.

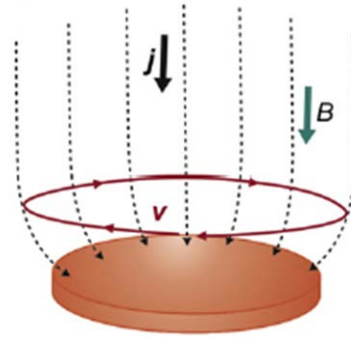


FIGURE 1.4 – Représentation schématique du champ magnétique B et des lignes de courant j qui illustrent les effets de bords [2].

Weier et al. [48] montrent que le confinement des ions paramagnétiques sur une électrode de travail de forme circulaire est amenée par la convection due à la force de Lorentz et non à une éventuelle force due à un gradient de concentration, mais ils n'excluent pas une influence mineure de cette force.

Dans des articles, Coey et al. [49, 50], affirment que la force paramagnétique est faible par rapport à la force de diffusion. Ils remettent en cause l'existence même de cette force en disant que les effets observés pour les espèces paramagnétiques sous champ magnétique sont dus à des petits gradients de champ magnétique créés dans la cellule ou par des effets de bords.

Dans une mini-review récente Coey et al. [2] expliquent que la densité de courant j n'est pas uniforme au niveau des bords de l'électrode, ce qui implique un écoulement MHD autour de la jante lorsque le champ B est perpendiculaire à la surface de l'électrode. Ceci entraîne une croissance inégale pendant l'électrodéposition produisant une distribution de courant localement non uniforme donnant lieu à des tourbillons micro-MHD vortex responsables de l'augmentation du courant d'électrolyse.

Uhlemann et al. [43] et Aogaki et al. [51] ont effectué des recherches sur les configurations hydrodynamiques possibles en présence des effets de bords générés par la force de Lorentz. Ils proposent une interprétation du mouvement résiduel généré par le champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail. Ils concluent à l'existence des convections MHD.

Rabah et al. [38] ont enregistré les courants limite i_{LB} pour le système hexacyanoferrates

(II) et (III) de potassium en déplaçant l'électrode de travail d'un angle de $1,3^\circ$ par rapport à la position verticale. Ils montrent que les courants limites pour les deux dispositions géométriques sont en bon accord pour toutes les valeurs de l'induction magnétique et que le courant limite pour l'électrode qui a subi le déplacement angulaire présente une modification très faible.

Aaboubi et al. [52] ont examiné l'influence d'un champ magnétique orthogonal sur le processus de cémentations d'argent sur cuivre. Ils montrent que la constante de vitesse est proportionnelle à $C^{*4/3}B^{2/3}$.

1.3.3 Le champ magnétique sur les dépôts métalliques

Les premières études sur les propriétés physiques des dépôts obtenus par électrodéposition sous champ magnétique portent sur les métaux. Plusieurs auteurs ont montré que l'application du champ magnétique pendant les dépôts électrolytiques des métaux et d'alliages améliore la qualité des dépôts (taille des grains, homogénéité de la surface et rugosité) ainsi que l'activité catalytique lors de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) [14, 53–56]. Avant d'aborder les effets du champ magnétique sur la PANI, nous présenterons une généralité sur les polymères conducteurs puis certaines notions, comme la structure, la synthèse, le dopage de polyaniline et les applications des polymères conducteurs.

1.4 La polyaniline : un polymère conducteur

1.4.1 Généralité sur les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trou). L'étude des polymères conducteurs débuta en 1977, lorsque les professeurs Heeger, MacDiarmid et Shirakawa [57] ont découvert d'une façon accidentelle en dopant le polyacétylène que certains polymères dit polymères conjugués pouvaient passer de l'état d'isolant à l'état conducteur. Les polymères conducteurs présentent le plus souvent un système π conjugué .

Cette découverte a suscité un fort intérêt dans le monde entier et a entraîné un nombre important d'études dans le domaine des systèmes π conjugués.

Face à la rareté et au coût élevé des matières premières composant les semi-conducteurs inorganiques, les polymères conducteurs intrinsèques sont de plus en plus attrayants. Leur facilité de mise en œuvre, leur légèreté et leur faible coût font d'eux de bons candidats pour des applications technologiques jadis uniquement réservé aux matériaux semi-conducteurs inorganiques [3].

1.4.2 La polyaniline

1.4.2.1 Structure

La polyaniline (noté PANI) est un polymère conducteur aussi connu sous le nom de « noir d'aniline » [58]. Ce polymère est intéressant pour sa stabilité environnementale et ses propriétés électrochimiques.

Il est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote (figure 1.5).

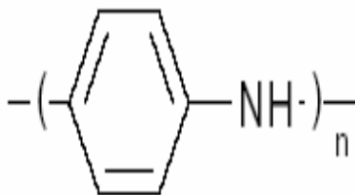


FIGURE 1.5 – La structure de la polyaniline

Le polymère peut être préparé selon deux méthodes chimique ou électrochimique, chacune consistant à oxyder l'aniline en milieu acide. En 1862, Letheby [59] synthétisa pour la première fois la polyaniline par oxydation électrochimique de l'aniline dans une solution acidifiée. Il décrit ce produit comme un précipité vert foncé. En 1910, les travaux de Green et Woodhead [60] déterminent la terminologie actuelle de la PANI et ses différents états d'oxydation. La polyaniline peut exister sous trois formes qui sont représentées à la figure (1.6) [60] :

- Leucoéméraldine base : la forme réduite (notée : LEB, couleur : jaune)
- Éméraldine base : la forme semi-oxydée (notée EB, couleur : bleu)
- Pernigraniline base : la forme oxydée (notée : PB, couleur : violette)

Lorsque le polymère n'est pas dopé, il est décrit par le terme base. Après le dopage, on associe le terme sel ou simplement polyaniline dopée et la couleur change (exemple : éméraldine sel, couleur verte).

Ces principales formes de polyaniline n'ont pas toutes la même stabilité. En effet, les formes totalement réduites (leucoéméraldine) et totalement oxydées (pernigraniline) sont

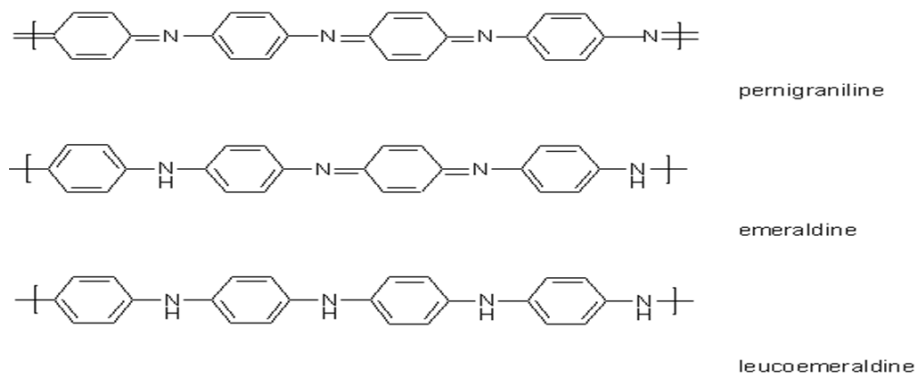


FIGURE 1.6 – Structures chimiques de trois formes de la polyaniline.

instables dans l'air et tendent toutes deux vers la forme la plus stable qui est l'éméraldine base [61]. La leucoéméraldine est un puissant agent réducteur qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air. La forme semi-oxydée (éméraldine) est stable dans l'air et peut être conservée sans altération chimique. De ce fait, l'éméraldine est la forme de polyaniline la plus étudiée [62, 63].

1.4.2.2 Synthèse de la polyaniline

Le procédé de synthèse que nous utilisons dans cette thèse est la voie électrochimique. Les différentes méthodes électrochimiques généralement employées pour la polymérisation de l'aniline sont :

- La méthode à courant constant ou galvanostatique,
- La méthode à potentiel constant ou potentiostatique,
- La méthode potentiodynamique.

La synthèse électrochimique offre plusieurs avantages : (1) la déposition du polymère in-situ se fait sur l'électrode éliminant ainsi les problèmes de mise en œuvre, (2) elle offre la possibilité de contrôle de l'épaisseur, de la morphologie et du degré de dopage du polymère en agissant sur la quantité de charge passée. En plus, la polyaniline est simultanément oxydée vers son état dopé lors de la croissance du film [3].

1.4.2.3 Dopage électrochimique de la polyaniline

Doper un polymère conjugué consiste généralement à lui fournir (réduire) ou à extraire (oxyder) des électrons. Ce mécanisme modifie la structure de la molécule et ainsi ses propriétés électroniques. La forme conductrice de la PANI est un sel d'éméraldine (PANI-ES) qui peut

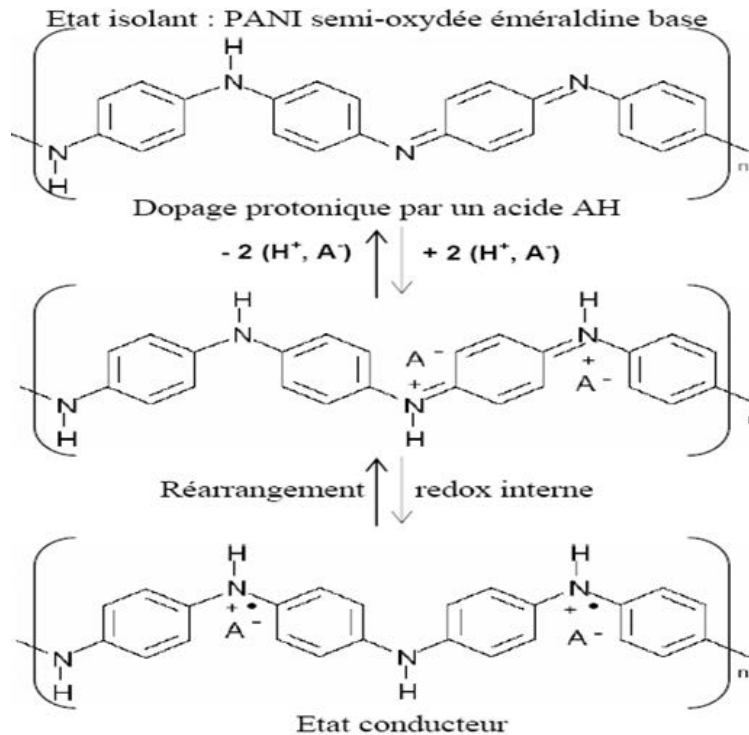
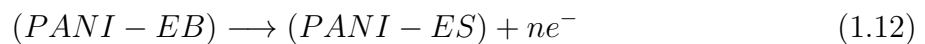


FIGURE 1.7 – Mécanisme de dopage avec de l'acide de l'émeraude base [3].

être obtenu par dopage redox à partir de la forme leucoéméraldine base (PANI-EB) lors de réactions d'oxydation électrochimique.



Le dopage peut se faire aussi par simple réaction de protonation à partir de la forme émeraude base par un acide [3]. Le dopage acido-basique (figure 1.7) consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines ($-N =$) de la structure.

Dans le milieu acide, la polyaniline subit deux processus redox réversibles : le premier correspond à la transition leucoéméraldine – émeraude sel, tandis que le deuxième est le résultat de la transition émeraude sel- pernigraniline.

1.5 Les applications des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques.

Ils sont aussi utilisés comme semi-conducteurs non dopés, conducteurs quand ils sont dopés, ou précisément pour leur capacité à changer de propriétés en fonctions de leur état

d'oxydation (tableau 1.1). A l'état non dopé, ils peuvent remplacer les dispositifs électroniques et optoélectroniques usuels, comme les cellules photovoltaïques [64, 65], les transistors à effet de champ (FET) [66, 67], les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [68], les écrans souples [69] ou dans les lasers polymères [70]. A l'état dopé, ils sont utilisés pour leur propriété de conduction : en électronique plastique, ils constituent des circuits [71] et électrodes divers (anode transparente dans les OLED [72], cathode dans les condensateurs électrolytique [73]). On peut aussi les utiliser comme peintures, encres, adhésifs conducteurs pour diverses applications en tant que revêtement conducteur, traitement anticorrosion, ou encore comme blindage électromagnétique.

TABLE 1.1 – *Principales applications de la PANI et des polymères conducteurs en général [5].*

Applications à l'état conducteur (dopé)	Applications utilisant le processus de dopage/dédopage	Applications à l'état non dopé
Electronique plastique (électrode et circuits) Adhésif conducteur Blindage électromagnétique Revêtement anti-corrosion Peinture conductrice	Dispositifs électrochromes Capteurs chimiques Capteurs biochimiques Capteurs thermiques Batteries rechargeables	Electronique plastique (transistors cellules photovoltaïques) Dispositifs d'affichage (OLED) Dispositifs d'affichage (OLED) Laser polymère Isolation câble à haute tension Revêtement anti-corrosion

Il y a aussi des applications utilisant le processus dopage/dédopage sur leurs propriétés. En effet, la différence de potentiel, la température, le pH, ou l'adsorption de molécules peuvent se traduire par une différence de conductivité électronique ou de couleur qui peut être mise à profit dans les détecteurs biologiques [74], chimiques ou thermiques, les dispositifs électrochromes [75] ou en tant qu'électrodes dans les batteries [76].

Comme les domaines d'applications sont très vastes, nous nous contentons d'illustrer quelques exemples à la figure (1.8).

1.6 Effet du champ magnétique sur la PANI

En raison de son potentiel d'application dans l'industrie, plusieurs travaux sont rapportés dans la littérature sur les effets du champ magnétique sur les films de PANI synthétisés électrochimiquement ou chimiquement [21, 77–81].

Mogi et al. [80] ont montré que les films de PANI préparés par électropolymérisation

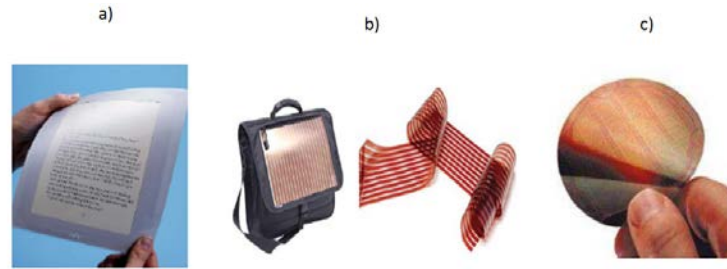


FIGURE 1.8 – a) : *Afficheur souple*, b) : *Cellules solaires flexibles*, c) : *Transistor souple a effet de champ organique*.

sous un champ magnétique fort (jusqu'à $B = 5 T$) parallèle ou anti-parallèle aux courants faradiques ont des chiralités opposés.

Cai et al. [21] ont effectué des mesures in situ de conductivité d'un film de PANI obtenu par voltammétrie cyclique dans un milieu H_2SO_4 , en absence et en présence d'un champ magnétique. Ils montrent que la conductivité dépend du potentiel et qu'elle est trois fois supérieure pour $B_{//} = 0,7 T$ et quatre fois plus élevée pour $B_{\perp} = 0,7 T$ par rapport à celle obtenu en absence de champ magnétique.

Kan et al. [79] ont montré que des nanoparticules de PANI ordonnées et uniformes peuvent être obtenues en présence du champ magnétique (jusqu'à $B = 0,78 T$) et attribuent cela à un effet d'orientation par le champ au cours de la polymérisation de l'aniline.

Nafdey et al. [81] montrent que l'application d'un champ magnétique faible (jusqu'à $B = 0,2 T$) pendant la polymérisation chimique de l'aniline augmente la conductivité électrique des films de PANI préparés. Les auteurs affirment que l'amélioration de la conductivité est probablement due à l'augmentation de la taille des cristallites dans les films.

En utilisant la méthode de polymérisation par dispersion auto-stabilisée (SSDP), Park et al. [82] montrent que les films de PANI, préparés sous un champ magnétique de $B = 1,4 T$, indiquent une augmentation de 1,85 fois de la conductivité électrique du film. Les auteurs rapportent une anisotropie considérable de la conductivité électrique des films en fonction de la direction du champ magnétique.

Sur une électrode de platine horizontale et en utilisant la voltammétrie cyclique lors de la synthèse du film-PANI, Aaboubi et al. [77] ont montré que la modification du courant d'électrolyse n'est observé qu'à partir d'un certain nombre de cycles et pour des potentiels plus élevés.

En absence du champ magnétique, il a été établi que la réaction d'électropolymérisation de l'aniline est une réaction du seconde ordre et que l'évolution du courant varie en C^{*2} [83,84], où C^* est la concentration du monomère.

Notre objectif est de confirmer cette évolution et de vérifier si elle est modifiée en présence du champ magnétique. On utilisera le plus souvent la représentation log-log du courant de diffusion en fonction de la concentration ou du champ magnétique pour déterminer le coefficient de puissance sur B ou C^* .

1.7 Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous avons rapporté quelques points importants à retenir pour la suite des travaux concernant la magnétoélectrochimie. Dans l'ensemble, les effets observés ont été expliqués par la convection magnétohydrodynamique (MHD) qui est due à des forces qui peuvent être d'origine électromagnétique (force de Lorentz). Cette convection dépend de l'orientation du champ magnétique et des propriétés magnétiques des espèces électroactives concernées.

Notre travail consiste à examiner les différentes modifications générées par l'application d'un champ magnétique homogène à savoir, la conductivité, la cristallinité et les propriétés chirales de la polyaniline ainsi que la conductivité électrique du film, lors de la synthèse du film de PANI par la voie électrochimique. Le champ magnétique sera appliqué suivant les deux configurations du champ magnétique ($B_{//}$ et B_{\perp}) par rapport à l'électrode de travail.

Dans une disposition géométrique où le champ magnétique est perpendiculaire à l'électrode de travail, nous présenterons des résultats expérimentaux obtenus au cours de la polymérisation de la PANI, pour justifier que la force magnétique est bien la source des augmentations des courants de diffusion décrites dans la bibliographique.

Chapitre 2

Électropolymérisation de l'aniline

2.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats expérimentaux obtenus lors de l'électropolymérisation de la polyaniline à partir d'une solution acide en absence et en présence du champ magnétique, en utilisant les deux types d'orientation du champ par rapport à l'électrode de travail (B_{\perp} et $B_{//}$). L'étude sera menée par la mesure des courbes de polarisation. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'évolution du courant de diffusion de cette réaction, en modifiant différents paramètres tels : l'intensité du champ magnétique, la vitesse de balayage, le nombre de cycles, l'orientation du champ magnétique par rapport à l'électrode de travail, la concentration de l'aniline, la nature de l'électrolyte support, la nature de l'électrode de travail, la température de la solution et enfin la nature du monomère, pour examiner leurs influences sur l'effet du champ magnétique.

Avant de présenter les résultats obtenus, nous expliquerons le dispositif expérimental et le montage utilisé dans ces travaux.

2.2 Le dispositif expérimental



FIGURE 2.1 – Photographie du dispositif expérimental avec champ magnétique.

Il est constitué de différentes parties (figure 2.1) :

- L'électroaimant et son alimentation
- Le potentiostat
- L'ordinateur
- La cellule électrochimique
- Le thermostat

2.2.1 Le montage potentiostatique

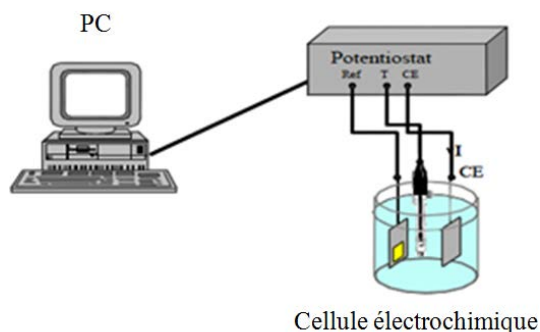


FIGURE 2.2 – Le montage expérimental : la cellule électrochimique, le potentiostat et l'ordinateur pour le traitement des données.

Le rôle du potentiostat est de contrôler la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en faisant passer un courant entre l'électrode de travail et la contre électrode. A la figure (2.2) est représenté le potentiostat (Voltalab PGZ 100) avec la cellule électrochimique piloté par un ordinateur équipé du logiciel Voltmaster-4.

2.2.2 L'électroaimant et son alimentation

L'électro-aimant utilisé est de type BOUHNİK 13181B. Il fournit une valeur maximale du champ magnétique de $1 T$, pour un entrefer supérieur à 50 mm . Ces pièces polaires ont un diamètre de 16 cm . L'alimentation stabilisée (type BOUHNİK) 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. Le champ produit est horizontal et uniforme entre les pièces polaires.

2.2.3 La cellule électrochimique

C'est une cellule classique à trois électrodes :

- l'électrode de travail est soit un disque en platine ($S = 0,2 \text{ cm}^2$), en carbone vitreux ($S = 0,2 \text{ cm}^2$), ou en titane ($S = 1,04 \text{ cm}^2$), disposée verticalement ou horizontalement.
- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS).
- La contre électrode (ou électrode auxiliaire) est une grille ou un fil torsadé en platine de grande surface. Les électrodes sont connectées au potentiostat.

La cellule (figure 2.3) est un bēcher à double paroi en verre permettant une circulation d'eau et reliée à un thermostat à température contrôlée.



FIGURE 2.3 – La cellule électrochimique placée dans l'électroaimant.

2.2.4 Les solutions électrolytiques

Les solutions électrolytiques sont constituées d'un mélange d'aniline (Fluka) de concentration variable et d'acide chlorhydrique à 1 mol/L (Prolabo). Pour leur préparation, de l'eau déminéralisée a été utilisée.

2.2.5 Nettoyage de l'électrode

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

- polissage de la surface au papier verre P # 1200 ensuite polissage sur un feutre.
- lavage à l'eau déminéralisée et séchage.

2.3 Les résultats expérimentaux

2.3.1 Synthèse du film de PANI

Dans cette partie du travail, nous présenterons les résultats obtenus en voltampérométrie cyclique et en chronoampérométrie mesurés lors de la réaction d'électropolymérisation de l'aniline en présence et en absence d'un champ magnétique.

2.3.1.1 Voltampérométrie cyclique (CV)

La synthèse de la polyaniline est conduite par voltampérométrie cyclique (CV) avec un balayage de potentiel entre $E = -0,2 \text{ V/ECS}$ et $E = 1,2 \text{ V/ECS}$. La vitesse de balayage est de $V_b = 100 \text{ mV/s}$. La figure (2.4) montre un exemple de courbes courant-potential obtenues en absence du champ magnétique.

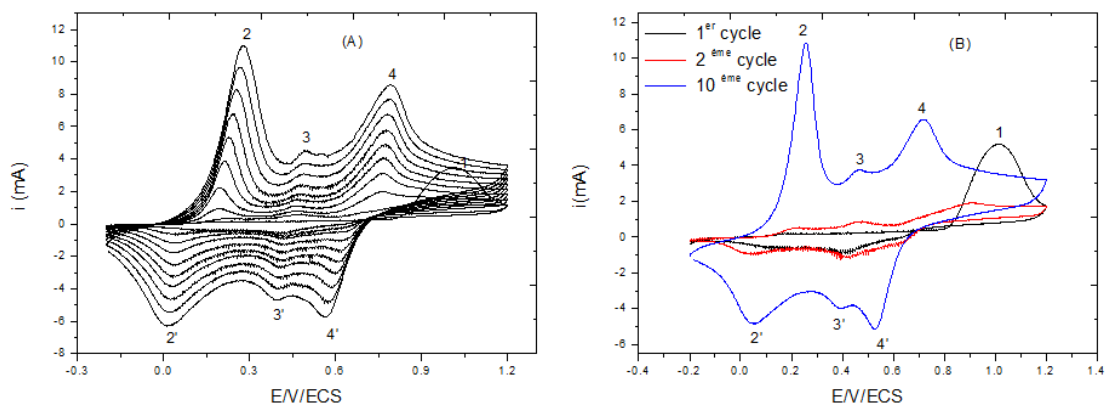


FIGURE 2.4 – Les courbes de voltammétrie cyclique mesurées lors de la synthèse de la polyaniline sans champ magnétique, $V_b = 100 \text{ mV/s}$, $C = 0,3 \text{ mol/L}$ d'aniline dans 1 mol/L de HCl , sur une électrode de platine ($S = 0,2 \text{ cm}^2$). (A) : 10 cycles et (B) : 3 cycles (1^{er} , $2^{\text{ème}}$ et $10^{\text{ème}}$).

Au cours de la réaction, on obtient au 1^{er} cycle un pic (1) anodique à $E = 1 \text{ V/ECS}$ (figure 2.4) qui correspond à l'oxydation de l'aniline sur l'électrode puis il disparaît dès le

2^{ème} cycle (figure 2.4A). À partir du second cycle la polymérisation s’amorce ce qui entraîne l’apparition de trois pics, correspondant aux différents états d’oxydations de la polyaniline. Le deuxième pic (2) anodique situé à $E = 0,27 V/ECS$ traduit l’oxydation de la forme réduite de la polyaniline sous la forme d’un radical-cation, Un troisième pic (3) à $E = 0,5 V/ECS$ est attribué à l’oxydation des composés intermédiaires ou des produits d’oxydation secondaires et enfin le quatrième pic (4) à $E = 0,8 V/ECS$ est attribué à l’oxydation d’aniline sur l’électrode de platine recouverte de la polyaniline [83, 85]. Au cours du balayage, les potentiels de pics se déplacent vers les valeurs positives au cours des réactions d’oxydation (sommets 2, 3 et 4) et vers des valeurs négatives pour les réactions de réduction (pics 2’, 3’ et 4’).

À la fin de la synthèse, on obtient un dépôt verdâtre du film de PANI à la surface de l’électrode de travail dont la consistance augmente avec le nombre de cycles. Les voltampérogrammes obtenus à $B = 0 T$ et $B_{\perp} = 0,9 T$ (figure 2.5) ont des formes similaires, ce qui montre qu’au cours de la réaction d’électropolymérisation les mêmes processus d’oxydoréduction se produisent sur l’électrode avec et sans champ magnétique. La présence du champ magnétique induit une augmentation du courant d’électrolyse et un glissement des potentiels de pic.

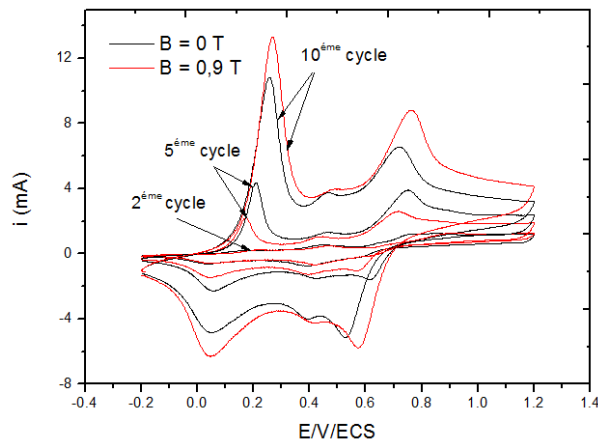


FIGURE 2.5 – Les courbes de voltammétrie cyclique mesurées en absence et en présence d’un champ magnétique perpendiculaire avec $B = 0 T$ et $B = 0,9 T$, au 2^{ème}, 5^{ème} et au 10^{ème} cycle, $V_b = 100 mV/s$, $C = 0,3 mol/L$ d’aniline + HCl à $1 mol/L$, électrode de platine ($S = 0,2 cm^2$).

2.3.1.2 Chronoampérométrie

La figure (2.6) montre les transitoires $i(t)$ obtenues à différentes valeurs du potentiel appliqué entre $E = 0,9 V/ECS$ et $E = 1,2 V/ECS$ au cours de l’électrodéposition du film de PANI à $B = 0 T$.

Chaque courbe débute par un pic de courant capacitif provenant de la charge de la double couche puis le courant croît en deux étapes correspondant au processus électrochimique de

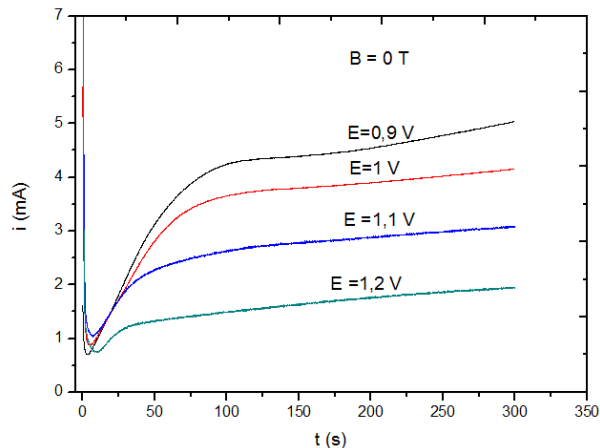


FIGURE 2.6 – Courbes $i(t)$ pour différents potentiels sur platine ($S = 0,2 \text{ cm}^2$), $C = 0,3 \text{ mol/L} + \text{HCl}$ à 1 mol/L , $B = 0 \text{ T}$.

nucléation-croissance du film. À $E = 0,9 \text{ V/ECS}$ par exemple, la première étape se produit entre $t = 5 \text{ s}$ et $t = 70 \text{ s}$ et la seconde étape entre $t = 70 \text{ s}$ à $t = 300 \text{ s}$, ces intervalles de temps variant en fonction du potentiel appliqué. Yano et al. [86] ont obtenu un résultat similaire en montrant que le courant évolue en fonction de t^2 dans la première étape et en fonction de t dans la seconde. Ils attribuent ces lois aux processus de nucléation instantanée et de nucléation progressive de l'aniline. L'allure des transitoires $i(t)$ mesurés sous champ magnétique (figure 2.7) est la même que pour $B = 0 \text{ T}$. Néanmoins l'intensité du courant est plus importante en présence du champ. Ceci signifie que le champ magnétique agit sur la vitesse de transport en augmentant l'apport des espèces électroactives vers la surface de l'électrode.

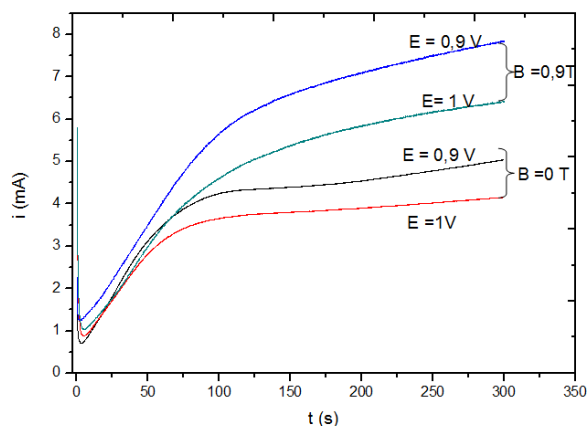


FIGURE 2.7 – Courbes $i(t)$ pour $E = 0,9 \text{ V/ECS}$ et $E = 1 \text{ V/ECS}$ en absence et en présence du champ magnétique perpendiculaire (B_{\perp}) sur platine ($S = 0,2 \text{ cm}^2$), $C = 0,3 \text{ mol/L} + \text{HCl}$ à 1 mol/L .

2.3.2 Dopage du film PANI

Le dopage de la polyaniline est essentiel pour son application, par exemple contre la corrosion des métaux et alliages. Les films-PANI électrodéposés sont nettoyés plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée pour enlever le reste de la solution d'aniline et ensuite ils sont activés dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L. Un balayage cyclique de potentiels est effectué entre $E = -0,2 \text{ V/ECS}$ et $E = 0,8 \text{ V/ECS}$ avec une vitesse de balayage de $V_b = 100 \text{ mV/s}$, jusqu'à la superposition des courbes (5 à 6 cycles sont nécessaires) ce qui indique qu'un état stationnaire est atteint (figure 2.8). Les principaux aspects de ces courbes sont l'apparition de deux paires de pics correspondant aux transitions d'oxydoréduction de la polyaniline à savoir le passage de leucoéméraldine en éméraldine et de l'éméraldine en pernigraniline, traduisant un comportement faradique zone (I). Dans la zone (II), le caractère capacitif du polymère prédomine. D'ailleurs, la capacité du film peut être déterminée à partir des courbes de voltampérométrie cyclique dans la région de potentiel entre $0,4 \text{ V/ECS}$ et $0,7 \text{ V/ECS}$ [85].

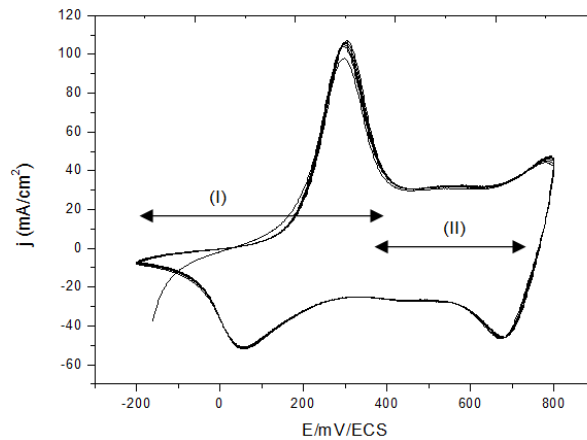


FIGURE 2.8 – Dopage du film de PANI dans une solution de 1 mol/L de HCl, électrode de platine ($S = 0,2 \text{ cm}^2$), $B = 0 \text{ T}$.

En présence et en absence du champ magnétique, l'allure des diagrammes est identique (figure 2.9), indiquant que le processus de dopage n'est pas influencé par le champ magnétique au cours de la réaction. Néanmoins, on note une différence selon la nature du substrat. Ceci peut être dû à la morphologie du film de PANI déposé sur des matériaux de résistances différentes [78].

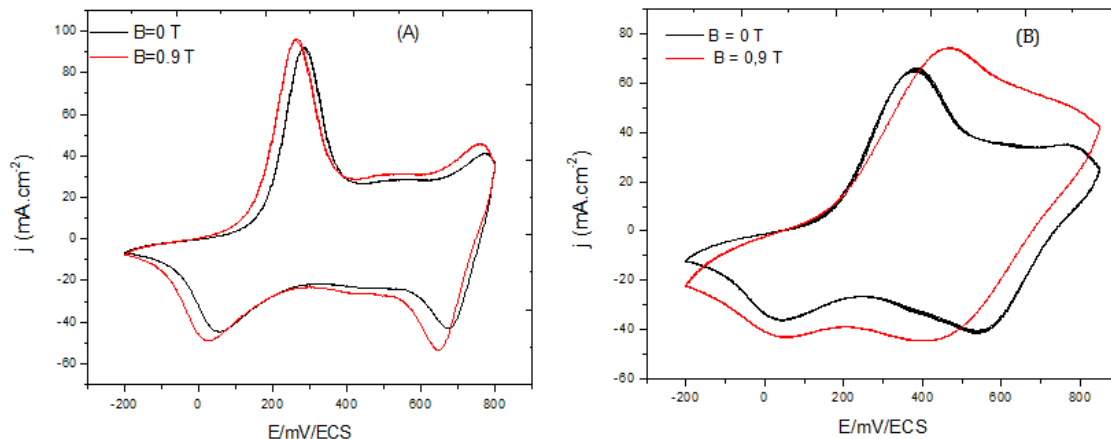


FIGURE 2.9 – Dopage du film-PANI électrodéposé en absence et en présence du champ magnétique perpendiculaire dans une solution de 1 mol/L de HCl. : (A) : sur une électrode de platine, (B) : sur une électrode de titane, $V_b = 100 \text{ mV/s}$.

2.3.3 Variation de l'intensité du champ magnétique

Nous avons choisi d'examiner les effets de l'intensité du champ magnétique et l'orientation de l'électrode en adoptant les configurations du champ magnétique suivantes :

- 1) électrode horizontale et B parallèle ($B_{//}$) à la surface.
- 2) électrode verticale et B parallèle ($B_{//}$) à la surface.
- 3) électrode verticale et B perpendiculaire à la surface, avec un champ appliqué vers l'avant ou l'arrière de l'électrode (figure 2.10).

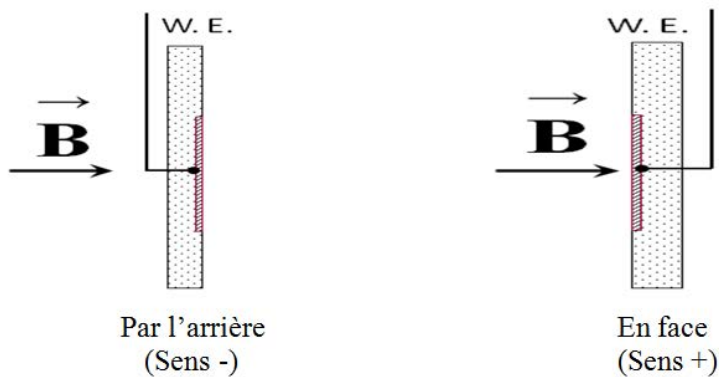


FIGURE 2.10 – Sens de B par rapport à une électrode de travail (ET) verticale.

Nous avons choisi une vitesse de balayage faible ($V_b = 1 \text{ mV/s}$), de manière à s'approcher d'un état quasi stationnaire et d'éviter un développement important de l'épaisseur du film. Dans le cas de l'électrode de platine, l'exemple typique est représenté figure (2.11).

Nous observons que l'effet du champ magnétique dépend à la fois de la zone de potentiel

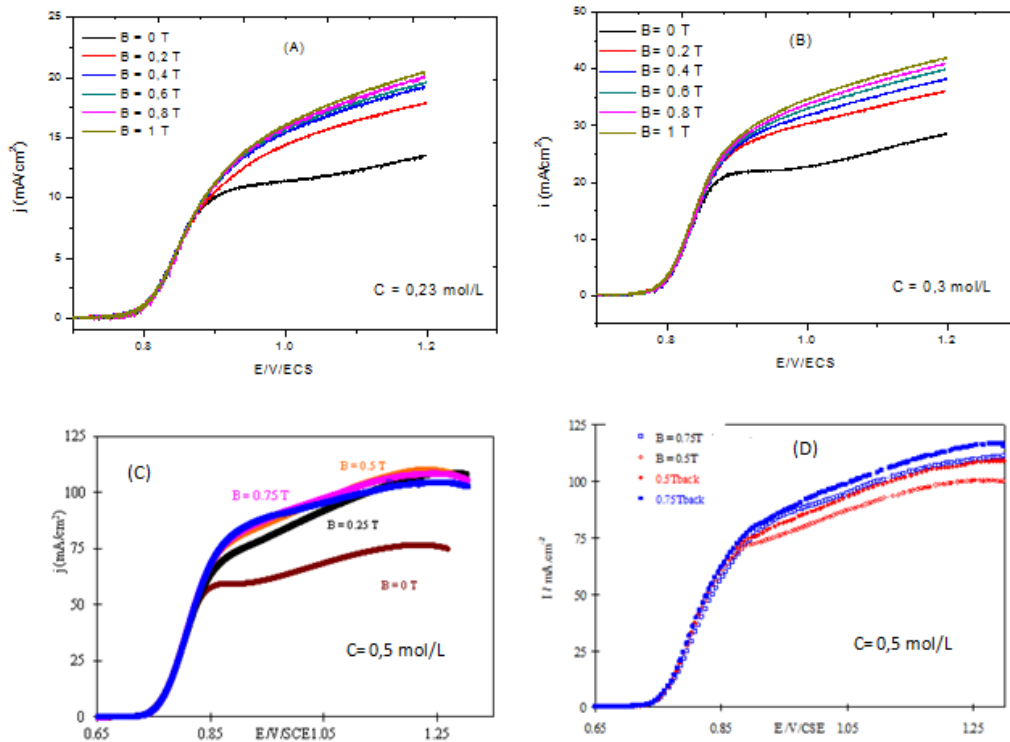


FIGURE 2.11 – Courbes courant – potentiel de la synthèse du film de PANI, pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué : (A) et (D) : perpendiculaire sur une électrode verticale, (B) et (C) : parallèle sur une électrode verticale et horizontale respectivement.

et de la configuration examinée : dans la région de potentiel $E < 0,8 \text{ V/ECS}$, aucun effet du champ magnétique n'est identifié pour les trois orientations possibles. Pour l'électrode horizontale (le champ est parallèle à la surface) le courant de diffusion augmente avec le champ B dans la région de potentiels $0,85 \text{ V/ECS} \leq E \leq 1,0 \text{ V/ECS}$, puis décroît quand $E \geq 1 \text{ V/ECS}$. Pour l'électrode verticale on observe une augmentation plus régulière du courant sur tout le domaine des potentiels $E > 0,85 \text{ V/ECS}$, que le champ soit parallèle ou perpendiculaire. La figure (2.11D) montre que la densité du courant dépend du sens de l'induction magnétique par rapport à l'électrode. La densité du courant est supérieure lorsque le champ est appliqué par l'arrière de l'électrode.

2.3.4 Variation du nombre de cycles

Dans ce cas, nous avons choisi une grande vitesse de balayage $V_b = 100 \text{ mV/s}$, et une gamme de potentiel variant de $E = -0,40 \text{ V/ECS}$ à $1,20 \text{ V/ECS}$. La figure (2.12) montre les courbes typiques de voltammétrie cyclique obtenues sur une électrode de titane.

Comme on peut le voir sur la figure (2.12), lorsque le nombre de cycles augmente, un

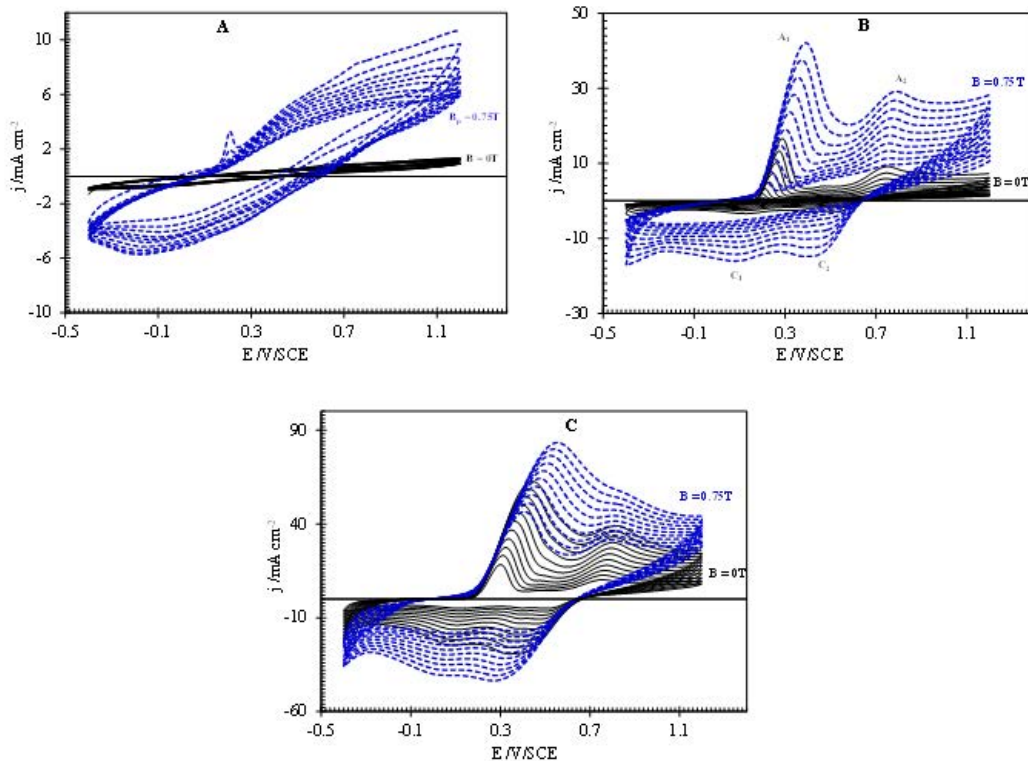


FIGURE 2.12 – Les courbes de CV de l'électrode de titane en absence et présence d'un champ magnétique perpendiculaire, $V_b = 100 \text{ mV/s}$, courbes pleines : $B = 0 \text{ T}$, courbes en pointillés : $B_{\perp} = 0,75 \text{ T}$, (A) : 1^{er} dizaine des cycles, (B) : 2^{ème} dizaine des cycles, (C) : 3^{ème} dizaine des cycles.

décalage du courant (également potentiel) se produit entre les courbes. Ceci montre que le dépôt du film de polyaniline devient important. Les résultats peuvent être quantifiés en examinant l'évolution temporelle de la densité du courant du pic (j_{PA1}) et le potentiel du pic (E_{PA1}). Une représentation de l'évolution de E_{PA1} et j_{PA1} déterminés à partir de la figure (2.12) en fonction du nombre de cycles est donnée à la (figure 2.13).

Sur la figure (2.13B) il est clair qu'avec le champ B, l'amplification de la densité du courant augmente lentement au cours des vingt premiers cycles et diminue ensuite. Lorsque le nombre des cycles devient important, les deux courbes ont tendance à se croiser. Cependant l'amplitude du décalage du potentiel de pic semble être pratiquement la même sur l'ensemble des cycles examinés ici (figure 2.13A).

L'augmentation du courant des pics est liée à la convection générée par la force magnétique à proximité de l'électrode de travail [38], mais la question est de savoir comment expliquer le décalage du potentiel de pic.

Kelly et al. [87] et Noninski et al. [88] ont mesuré des décalages de potentiel. Ces auteurs ont attribué cette différence de potentiel (ddp) à un effet du champ magnétique sur le processus

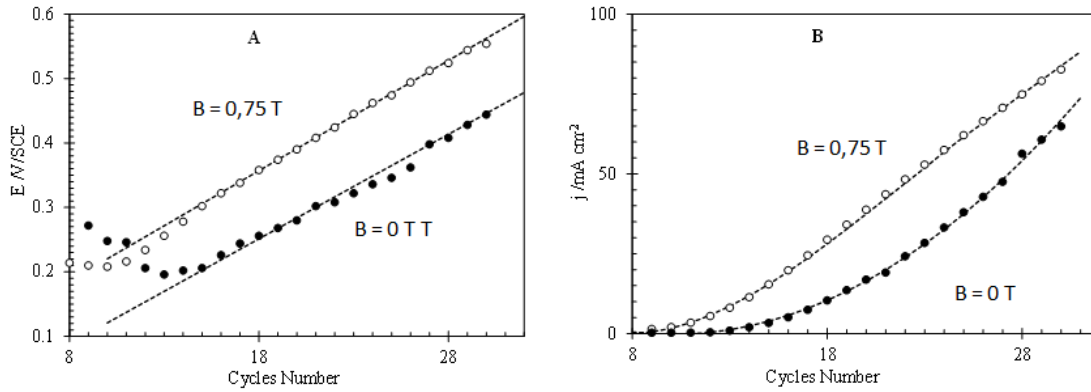


FIGURE 2.13 – (A) : Le potentiel et (B) : la densité de courant du pic A_1 (indiqué dans la figure 2.12) en fonction du nombre de cycles (●) : $B = 0 T$ et (○) : $B_{\perp} = 0,75 T$.

de transfert de charges. Des travaux plus récents [89–91] ont montré que le champ magnétique n’entraîne aucune variation de la cinétique de transfert électronique. Nous soupçonnons que ce comportement est dû à la chute ohmique produite par l’augmentation des courants. Pour vérifier cela, nous avons comparé la ddp due à l’augmentation du courant et calculée comme suit :

$$\Delta I_{A1} = R_s \Delta I_{A1} \quad (2.1)$$

à la ddp observée expérimentalement ΔE_{exp} .

Dans l’équation (2.1), R_s est la résistance de la solution déterminée à partir de la mesure de l’impédance électrochimique qui sera détaillée dans le chapitre (3), égale à $R_s = 0,6 \Omega.cm^2$. ΔI_{A1} est la différence du courant du pic avec champ magnétique $(I_{A1})_B$ et sans champ magnétique $(I_{A1})_{B=0}$ suivant la relation :

$$\Delta I_{A1} = (I_{A1})_B - (I_{A1})_{B=0} \quad (2.2)$$

Les résultats obtenus (figure 2.14) montrent un bon accord entre les deux ddp. Ceci montre que le décalage de potentiel observé est dû essentiellement à la modification de la chute ohmique résultant de l’augmentation du courant et ne peut pas être attribué à un effet du champ magnétique sur le transfert de charges.

Lorsqu’on change le sens du champ, on retrouve le même comportement, c’est-à-dire une légère différence du courant et du potentiel entre les deux sens du champ magnétique lorsque le nombre de cycles augmente (figure 2.15). Ce résultat semble en contradiction avec la force paramagnétique F_p qui est proportionnelle à B^2 (équation 1.10) ce qui signifie qu’elle est indépendante du signe de B .

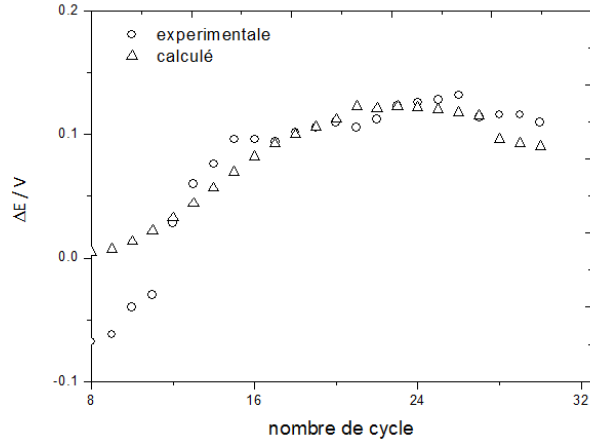


FIGURE 2.14 – La comparaison de la valeur expérimentale et calculée, de la variation du potentiel du pic ΔE en fonction des nombres des cycles. (○) valeurs expérimentales ΔE_{exp} et (△) à partir de l'équation (2.2).

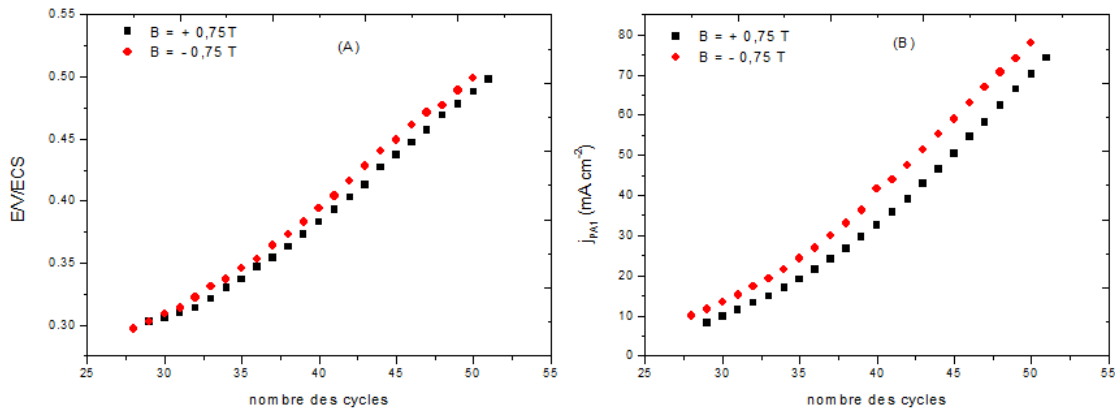


FIGURE 2.15 – (A) : le potentiel et (B) : le courant de diffusion, du premier pic d'oxydation en fonction du nombre des cycles en $B_{\perp} = \pm 0,75 T$, sur une électrode de titane ($S = 1,04 cm^2$).

Bund et al. [92] et Mogi et al. [16,80,93,94] ont obtenu un résultat analogue en inversant le sens du champ magnétique. Ces derniers auteurs considèrent que cet effet est dû à la chiralité de la molécule de polyaniline. En présence du champ magnétique, les activités chirales proviennent des micro-vortex, appelés micro-MHD qui inversent la molécule de polyaniline et provoque une structure hélicoïdale opposée [16].

2.3.5 Variation de la nature de l'électrode de travail

Différents matériaux peuvent être utilisés comme électrode de travail lors de l'électropolymérisation de l'aniline (platine, or, carbone vitreux, verre, titane etc...). Dans le but d'étudier

l'influence de la nature de l'électrode de travail sur les effets du champ magnétique observés, nous avons examiné trois électrodes différentes : Pt, Cv et Ti. Dès que le nombre de cycles est élevé, la présence du champ magnétique conduit à un courant d'électrolyse plus élevé pour les 3 électrodes Pt (figure 2.4), Ti (figure 2.12) et Cv (figure 2.16).

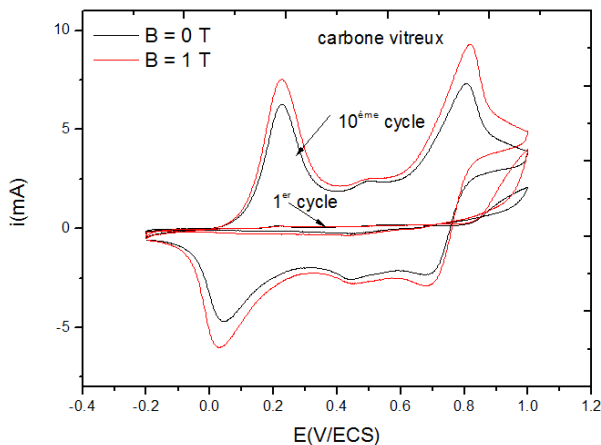


FIGURE 2.16 – Voltammogrammes cycliques de la synthèse de la PANI sur une électrode de carbone vitreux en absence et présence du champ magnétique B_{\perp} et $V_b = 100 \text{ mV/s}$. $C = 0,3 \text{ mol/L} + \text{HCl } 1 \text{ mol/L}$.

L'examen détaillé des 1^{ers} cycles montrent qu'il y a une nette différence entre les électrodes (figure 2.17). Alors que sur Pt et Cv les pics d'oxydation et réduction sont bien visibles, sur le Ti, l'oxydation ne s'amorce qu'à partir du 13^{ème} cycle. Ce retard à la polymérisation observé sur Ti est probablement lié à l'existence permanente de la couche d'oxyde de Ti [95].

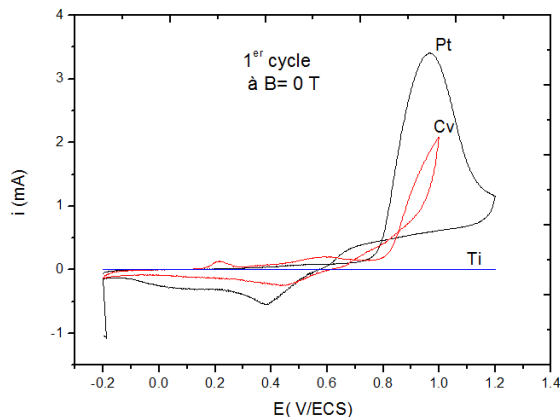


FIGURE 2.17 – Voltammogrammes cycliques de la synthèse de la PANI du premier cycle sur les électrodes (Pt, Cv et Ti), à $B = 0 \text{ T}$, $V_b = 100 \text{ mV/s}$, $C = 0,3 \text{ mol/L} + \text{HCl } 1 \text{ mol/L}$.

2.3.6 Variation de la concentration de l'aniline

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, les effets du champ magnétique parallèle ou perpendiculaire prennent de l'importance lorsque la concentration de l'espèce électroactive augmente. Nous avons aussi, examiné l'effet de la concentration du monomère C^* , sur les effets générés par la présence du champ magnétique. Sur la figure (2.18A), les résultats obtenus confirment bien l'augmentation des effets du champ, lorsque C^* augmente. Pour quantifier ces effets, une représentation de type log-log est donnée à la figure (2.18B).

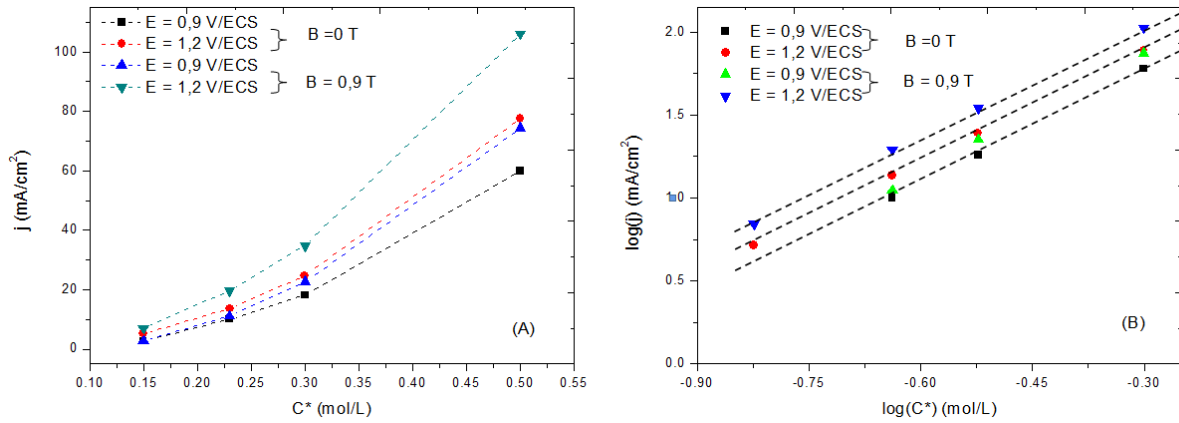


FIGURE 2.18 – évolution de la densité du courant de diffusion en fonction de C^* et (B) : représentation de $\log j$ en fonction de $\log C^*$, à $B = 0$ T et $B_{\perp} = 0,9$ T, pour $E = 0,9$ V/ECS et $E = 1,2$ V/ECS.

Sur la figure (2.18B), il est clair que les valeurs expérimentales sont alignées suivant des droites dont les paramètres caractéristiques sont donnés au tableau (2.1) pour les valeurs des potentiels $E = 0,9$ V/ECS et $E = 1,2$ V/ECS.

TABLE 2.1 – Détermination des équations des droites de la figure (2.18B) et les coefficients de régression linéaire R^2 avec et sans champ magnétique pour $E = 0,9$ V/ECS et $E = 1,2$ V/ECS.

E (V/ECS)	B (T)	Equation	penne	R^2
0,9	0	$y = 1,96x + 2,38$	1,96	0,998
1,2	0	$y = 1,91x + 2,50$	1,91	0,990
0,9	0,9	$y = 2,25x + 2,72$	2,25	0,999
1,2	0,9	$y = 2,43x + 2,60$	2,43	0,998

En absence du champ magnétique, la valeur moyenne de la puissance de C^* , est de 1,93 qui est proche de la valeur 2, pour les deux valeurs de potentiel. Ce résultat est en accord avec des valeurs obtenues dans [83, 84] où les auteurs montrent que l'électropolymérisation de

l'aniline suit une cinétique d'ordre 2. En présence du champ magnétique, la valeur moyenne de la puissance de C^* est de 2,34 qui est proche de $7/3$.

2.3.7 Variation de l'électrolyte support

Dans ce paragraphe nous présenterons les résultats obtenus pour différents électrolytes support utilisés au cours de la synthèse du film, à savoir HCl , H_2SO_4 et $C_2H_2O_4$. La figure (2.19) présente un exemple des courbes courant – potentiel pour différentes valeurs du champ magnétique.

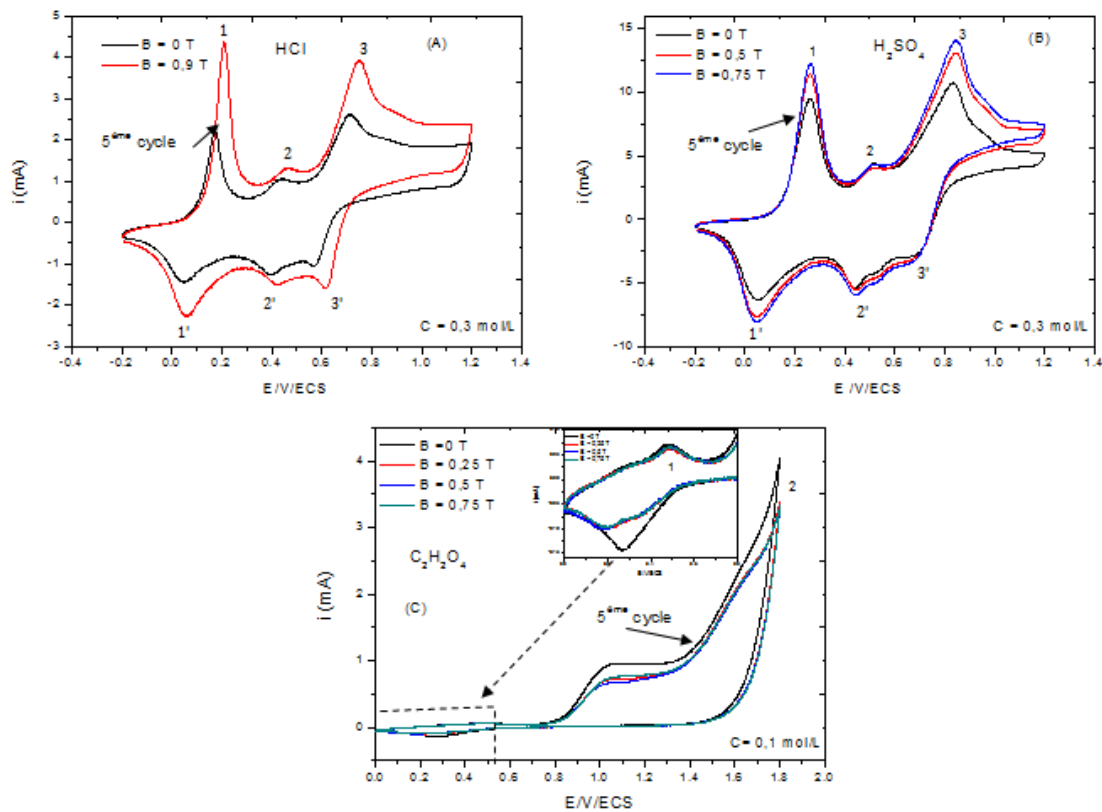


FIGURE 2.19 – Voltampérogramme de la synthèse de la polyaniline dans trois électrolytes support de nature différentes, (A) : HCl , (B) : H_2SO_4 et (C) : $C_2H_2O_4$ à $V_b = 100$ mV/s, champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode de platine ($S = 0,2$ cm²).

L'allure des courbes obtenues avec HCl et H_2SO_4 (figure 2.19A et 2.19B) est identique. Les états d'oxydation et de réduction de la polyaniline s'observent à peu près aux mêmes potentiels, les intensités des pics étant plus importantes pour l'acide sulfurique. En absence de champ magnétique, Nunziante et al. [96] ont montré que l'augmentation de la cinétique de la PANI dépend de la nature de l'électrolyte support. Ils montrent que l'effet de ces acides sur la cinétique de la formation des films de PANI évolue dans l'ordre $H_2SO_4 \gg HCl$ ce

que nous confirmons ici, puisque les intensités des courants sont plus élevées en milieu acide sulfurique qu'en milieu acide chlorhydrique. Kitani et al. [97] rapportent également que la vitesse de croissance du film de PANI est 2,7 à 2,8 fois plus rapide dans H_2SO_4 que dans HCl .

Dans le cas de l'acide oxalique ($C_2H_2O_4$) (figure 2.19C), il apparaît deux pics d'oxydation : le premier pic (pic 1) est attribué à l'oxydation de l'aniline et le second (pic 2) à l'oxydation de l'acide oxalique sur la surface de l'électrode recouverte du film de PANI [98]. En présence du champ magnétique, la cinétique de transport de matière dans HCl et H_2SO_4 devient plus importante, ce qui traduit l'augmentation du courant d'électrolyse, alors qu'avec $C_2H_2O_4$, on n'observe aucun effet du champ magnétique.

2.3.8 Variation de la température de la solution

Il y a plusieurs façons d'influencer les propriétés du film de PANI, parmi celles-ci la variation de la température. Les courbes courant- potentiel obtenues pour deux températures différentes en présence et en absence du champ magnétique sont représentées à la figure (2.20).

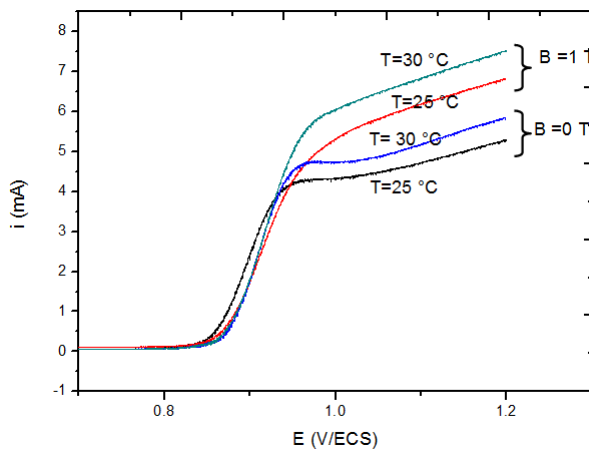


FIGURE 2.20 – Voltammogramme cyclique de la polyaniline à deux températures différentes en absence et en présence du champ magnétique (B_{\perp}), $V_b = 1 \text{ mV/s}$, $C = 0,3 \text{ mol/L}$ dans 1 mol/L de HCl .

Ces résultats montrent, que les effets du champ magnétique ne sont pas modifiés par l'augmentation de la température du bain.

2.3.9 Variation de la nature du monomère

Après avoir étudié l'effet du champ magnétique au cours de l'électropolymérisation de l'aniline, il nous a paru intéressant d'appliquer le même protocole sur un autre monomère à

savoir le pyrrole. Dans ce cas le potentiel varie de $E = -0.5 \text{ V/ECS}$ à $E = 1,1 \text{ V/ECS}$, avec une vitesse de balayage de $V_b = 100 \text{ mV/s}$. La composition chimique de la solution électrolytique est $C = 0,4 \text{ mol/L}$ de pyrrole et $C = 0,5 \text{ mol/L}$ de HCl (au-delà de cette concentration la solution coagule). On observe sur les voltammogrammes représentés à la figure (2.21) des pics (1 et 1') dont l'amplitude augmente au fur et à mesure des balayages, correspondant aux réactions d'oxydoréduction du pyrrole. En présence du champ B, on retrouve un résultat analogue à celui observé lors de la synthèse de la polyaniline, une augmentation des courants et un glissement des potentiels de pic. Ces effets sont probablement liés à l'action du champ magnétique lors de la formation des radicaux cations au cours de l'oxydation. Ces mesures, qui demandent un prolongement hors de ce travail, sont à notre connaissance le premier exemple d'une augmentation du courant observé en présence du champ magnétique.

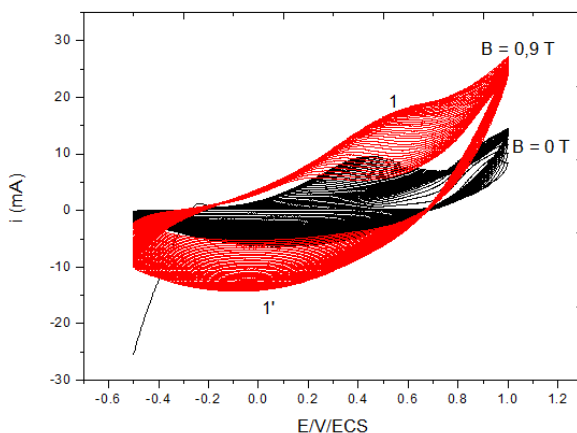


FIGURE 2.21 – Courbes de CV lors de la synthèse du film de polypyrrole sur une électrode de platine verticale à $B = 0 \text{ T}$ et $B_{\perp} = 0,9 \text{ T}$, $V_b = 100 \text{ mV/s}$. $C = 0,4 \text{ mol/L}$ dans $0,5 \text{ mol/L}$ de HCl.

On a représenté à la figure (2.22) les courbes $i(E)$ du premier et cinquantième cycle en absence et en présence du champ magnétique. Au premier cycle les courbes se superposent mais lorsque le nombre de cycles devient important, l'augmentation du courant d'électrolyse apparaît clairement.

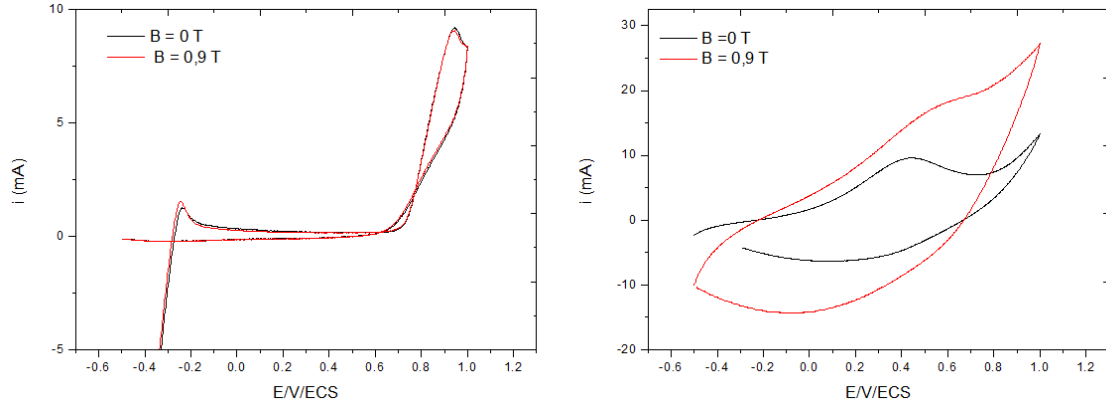


FIGURE 2.22 – Courbe de CV lors de la synthèse du film de polypyrrole sur une électrode de platine verticale à $B = 0 T$ et $B_{\perp} = 0,9 T$, $V_b = 100 mV/s$. (A) ; 1^{er} cycle et (B) : 50^{ème} cycle.

2.4 Résultats et discussions

2.4.1 Variation du champ magnétique

Nous avons comparé les résultats obtenus aux lois d'évolution du courant en fonction du champ magnétique [19, 27, 28, 38, 39] à savoir :

- Champ magnétique parallèle : $j(E) = j_{01}(E) + k_1 B^{1/3}$.
- Champ magnétique perpendiculaire : $j(E) = j_{02}(E) + k_2 B^{2/3}$.

où k_1 et k_2 sont des constantes de proportionnalité et $j_{01}(E)$ et $j_{02}(E)$ correspondent aux courants de diffusion à $B = 0 T$.

Pour l'électrode verticale, les représentations de la densité du courant en fonction de $B^{1/3}$ (figure 2.23B) et $B^{2/3}$ (figure 2.23C) sont des droites parallèles pour les différentes valeurs de potentiel. Pour l'électrode horizontale, la loi $B^{1/3}$ n'est valable qu'à $E = 0,9 V/ECS$ (figure 2.23A).

L'examen de l'évolution des courants quasi-stationnaires sous champ magnétique perpendiculaire montre que la nature de l'électrode de travail ne modifie pas la loi d'évolution $j \propto B^{2/3}$ (figure 2.24).

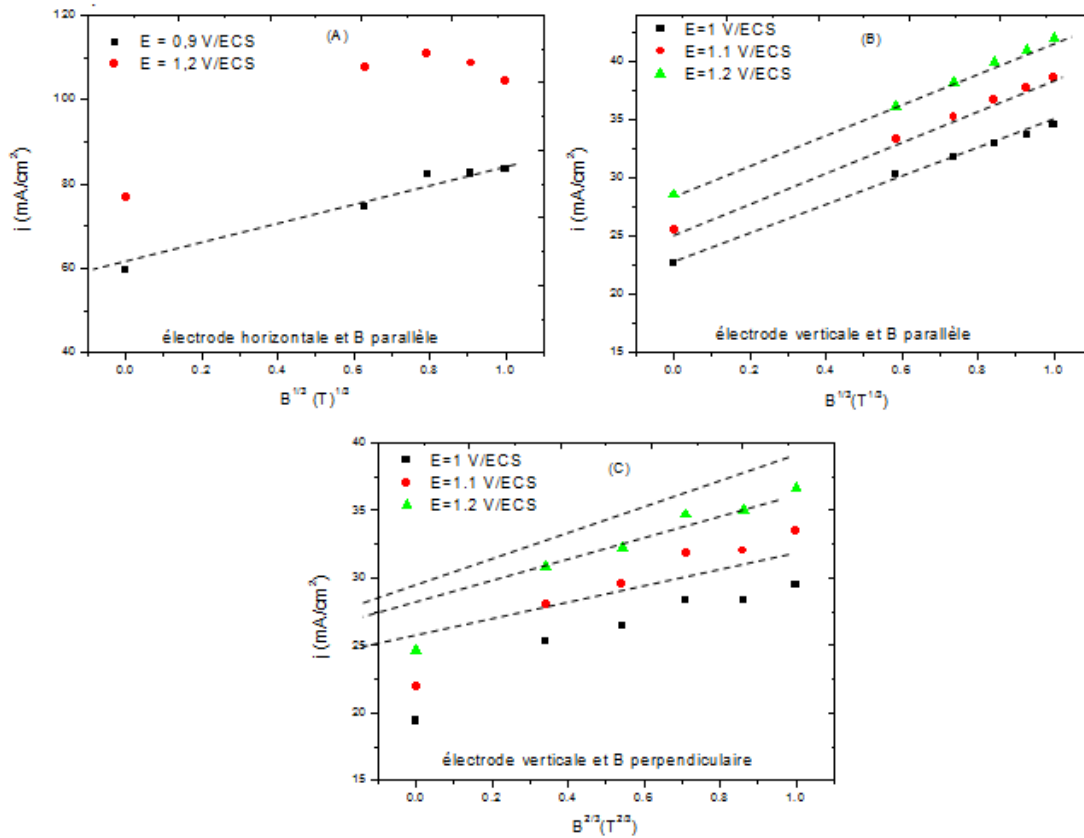


FIGURE 2.23 – Variation de la densité du courant de diffusion, (A) et (B) : en fonction de $B^{1/3}$ et (C) : en fonction de $B^{2/3}$, pour différentes valeurs de potentiels. $C = 0,3 \text{ mol/L} + \text{HCl}$ à 1 mol/L , $V_b = 1 \text{ mV/s}$.

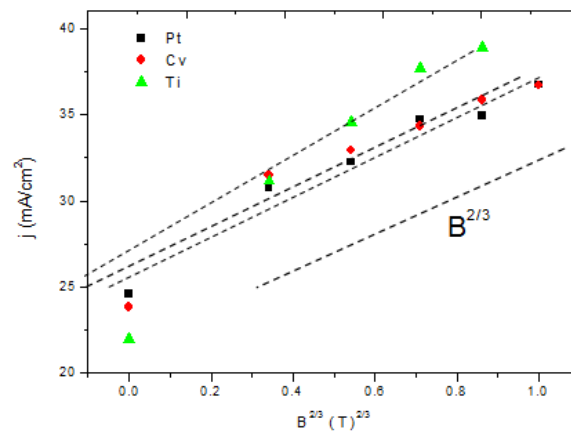


FIGURE 2.24 – Densités du courant de diffusion prélevées sur les CV en fonction de $B^{2/3}$, $V_b = 1 \text{ mV/s}$ pour les électrodes de Pt, Cv et Ti à $E = 1,2 \text{ mV/ECS}$.

2.4.2 Variation de la température

À température constante et en absence du champ magnétique, le système est soumis à la convection naturelle (force gravitationnelle) pour une électrode placée verticalement. Généralement, le coefficient de diffusion s'exprime par une fonction exponentielle de la température [99] sous la forme :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.3)$$

où E_a est l'énergie d'activation du processus de diffusion, D_0 est le facteur pré-exponentiel et R est la constante de gaz parfait. Compte tenu de la première loi de Fick et de l'approximation de Nernst de la couche de diffusion, la densité du courant peut s'exprimer par la relation suivante :

$$j = nFC^*k_m \quad (2.4)$$

où k_m est le coefficient de transport de matière et C^* est la concentration au sein de la solution. Comme il a été établi que la réaction d'électropolymérisation de l'aniline est une réaction du second ordre et que l'évolution du courant d'électrolyse varie en C^{*2} [83, 86] on peut alors exprimer la densité du courant de diffusion sous la forme :

$$j = nFC^{*2}k'_m \quad (2.5)$$

où k'_m est le coefficient de transport de masse équivalent qui peut être calculé à partir de la valeur expérimentale du courant de diffusion et peut être également exprimé sous la forme de l'équation d'Arrhenius suivante :

$$k'_m = \frac{j}{nFC^{*2}} = k_0 e^{-\frac{W}{RT}} \quad (2.6)$$

où W est l'énergie d'activation équivalente et k_0 est le facteur de fréquence ou préexponentiel qui représente le courant de diffusion à une température infiniment grande. À la figure (2.25), les courbes typiques d'Arrhenius $\ln(j/nFC^{*2})$ à $B = 0 T$ et $\ln(j/nFC^{*7/3})$ à $B \neq 0 T$ en fonction de $1/T$ sont représentées pour différentes valeurs du champ magnétique.

Les pentes de ces droites correspondent à $-W/R$ et l'ordonnée à l'origine à $\ln k_0$.

Les résultats reportés sur le tableau (2.2) montrent que la force magnétique conduit à une augmentation de la valeur de W et k_0 lorsque B varie de 0 à 1 T. La valeur moyenne de l'énergie d'activation équivalente est égale à $W = 37,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, une valeur proche de celle obtenue par Aaboubi et al. [100] pour les ions argent ou de celle rapportée par Levich [101], où l'auteur attribue cette énergie aux phénomènes de diffusion et de viscosité .

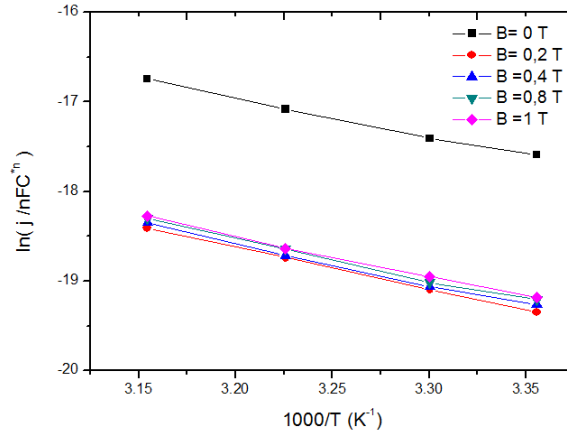


FIGURE 2.25 – Représentation de $\ln(j/nFC^{*n})$ avec $n = 2$ à $B = 0 T$ et $n = 7/3$ à $B \neq 0 T$ en fonction de $1/T$.

TABLE 2.2 – Les valeurs de l'énergie d'activation équivalente, le facteur de fréquence et les coefficients de régression linéaire R^2 pour différentes valeurs du champ magnétique.

B (T)	$k_0(cm/s)$	Energie d'activation équivalente ($KJ.mol^{-1}$)	R^2
0	29,26	35,28	0,995
0,2	38,01	38,24	0,999
0,6	50,40	37,41	0,995
0,8	51,93	37,82	0,995
1	57,39	37,49	0,998

2.4.3 Validation de la loi générale $j = f(B, C^*)$

Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à la surface de l'électrode, la densité du courant limite de diffusion j_L peut s'exprimer par la relation suivante [19, 38, 39] :

$$j_L = pnFD^{2/3}C^{*4/3}B^{2/3}d^{5/3} \quad (2.7)$$

où p est une constante de proportionnalité. Cette relation est valable lorsque la convection naturelle est négligeable devant la convection magnétohydrodynamique (MHD).

Or la cinétique de la réaction est d'ordre 2 et l'identification de cette relation à l'équation (2.4) permet d'obtenir :

$$k_m = pD^{2/3}C^{*1/3}B^{2/3}d^{5/3} \quad (2.8)$$

Si on admet une expression analogue pour k'_m , en remplaçant k'_m dans l'équation (2.5), on obtient :

$$\frac{j}{C^{*2}} = npFD^{2/3}C^{*1/3}B^{2/3}d^{5/3} \quad (2.9)$$

On a représenté à la figure (2.26) les relations $j = f(C^{*2})$ à $B = 0 T$ et $j = f(C^{*7/3})$ à $B_{\perp} = 0,9 T$ pour deux valeurs de potentiels $E = 0,9 V/ECS$ et $E = 1,2 V/ECS$.

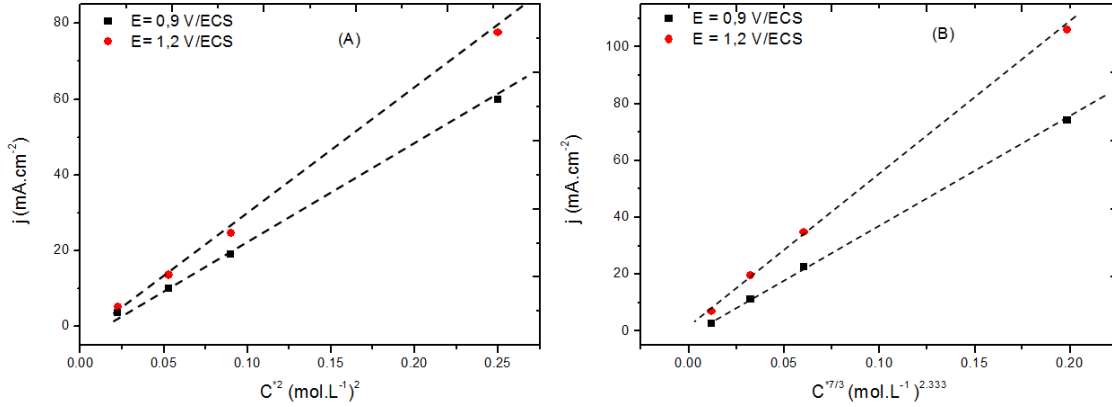


FIGURE 2.26 – Les représentations : (A) : $j = f(C^{*2})$ et (B) : $j = f(C^{*7/3})$ à $B = 0 T$ et $B_{\perp} = 0,9 T$ pour $E = 0,9 V/ECS$ et $E = 1,2 V/ECS$.

En absence et en présence du champ magnétique, des relations linéaires sont obtenues pour les deux valeurs de potentiel choisies ici. Ceci nous conduit à déduire la relation (2.10) entre la densité du courant en fonction de la concentration de l'aniline avec et sans champ.

$$j = aC^{*n} + b \quad (2.10)$$

où a et b sont des constantes déterminés dans le tableau (2.3), où $n = 2$ en absence du champ magnétique et $n = 7/3$ en présence du champ magnétique. Avec la méthode de régression linéaire, les valeurs de a et b sont reportées dans le tableau (2.3) et le coefficient de corrélation $R^2 > 0,999$.

TABLE 2.3 – Données des régressions linéaires de la figure (2.26)

$E(V/ECS)$	$B(T)$	a	b	R^2
0,9	0	250,1	-2,860	0,9993
0,9	0,9	381,1	-1,237	0,9997
1,2	0	320,8	-3,092	0,9993
1,2	0,9	525,7	-1,996	0,9994

Ces observations peuvent être généralisées en examinant l'évolution de la densité de courant en fonction de $B^{2/3}C^{*7/3}$. À la figure (2.27), on a représenté l'expression de j/C^{*2} en

fonction de $B^{2/3}C^{*1/3}$ pour différentes valeurs de B et C^* . L'ensemble des résultats est regroupé autour d'une droite unique.

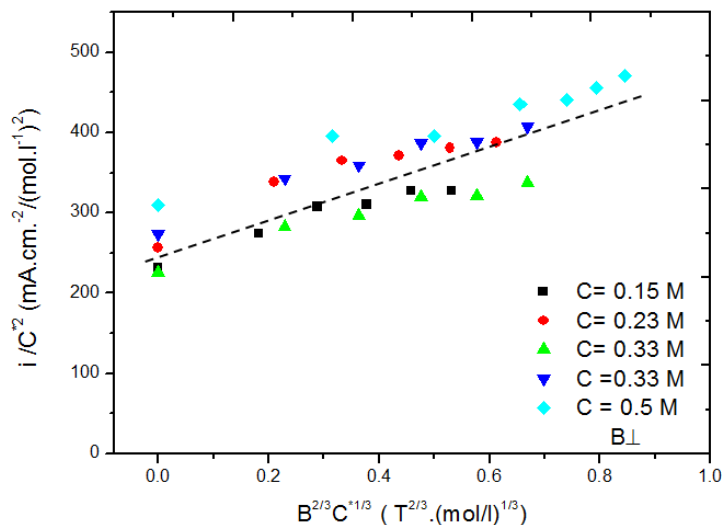


FIGURE 2.27 – Rapport j/C^{*2} en fonction de $B^{2/3}C^{*1/3}$ pour un film de PANI électrodéposé sur une électrode de platine à $V_b = 1 \text{ mV/s}$, $E = 1,2 \text{ V/ECS}$ et B_{\perp} .

2.5 Conclusion

Au cours de la réaction d'électropolymérisation de l'aniline, on a observé sur les courbes $i(E)$ et $i(t)$ des modifications importantes, lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à la surface de l'électrode de travail. Ces modifications sont dues à la convection générée par la force magnétique.

- La chiralité de la molécule de polyaniline est confirmée.
- La nature de l'électrolyte support a un effet sur la cinétique de formation du film et la présence du champ magnétique accélère cette formation.
- La proportionnalité du courant de diffusion avec le champ magnétique à la puissance $2/3$ est validée.
- La cinétique de la réaction d'électrosynthèse de l'aniline du second ordre a été confirmée en absence du champ magnétique.
- Une expression générale du courant de diffusion a pu être déterminée expérimentalement en absence et en présence d'un champ magnétique, donnée sous la forme $j = aC^{*n} + b$.
- En présence du champ magnétique, l'expression du courant de diffusion est modifiée suivant la loi $D^{2/3}C^{*7/3}B^{2/3}d^{5/3}$.
- Les données expérimentales nous ont permis également de calculer l'énergie d'activation équivalente du processus de diffusion et de viscosité lors de l'électrosynthèse de l'aniline.

Chapitre 3

Les mesures de l'impédance électrochimique

3.1 Introduction

Parmi les méthodes d'étude des réactions électrochimiques, on trouve les méthodes d'analyse à régime transitoire. Elles consistent à introduire une perturbation et à étudier la façon dont le système y répond [1]. L'impédance électrochimique est une technique d'identification des processus élémentaires électrochimiques. Elle consiste, sur une cellule d'électrolyse, à faire l'analyse fréquentielle ou temporelle de la réponse à une perturbation de faible amplitude superposée à la valeur continue, du courant ou du potentiel.

Pour notre part, l'utilisation de cette technique a pour but de confirmer et approfondir l'effet du champ magnétique sur les courants, en étudiant les modifications de l'impédance électrochimique liées à la diffusion des espèces électroactives.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord rappeler le principe de l'impédance électrochimique, la modélisation des données par un circuit équivalent, en définissant les différents paramètres du circuit et enfin, nous présenterons les résultats expérimentaux.

3.2 Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte [1]. Comparée à l'étude de la caractérisation courant-potentiel, la spec-

troscopie d'impédance présente en effet l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante de temps spécifique.

Ainsi :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (processus d'adsorption, transport de matière...).

3.2.1 Le principe

Le principe de l'impédance électrochimique est d'appliquer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude à une fréquence fixée à un potentiel stationnaire donné. Le balayage en fréquences permet de séparer les différentes réactions ayant des cinétiques différentes. Cependant, en travaillant seulement sur une petite partie de la courbe courant-potentiel (non linéaire), nous pouvons considérer une relation linéaire entre les grandeurs ΔE et ΔI (figure 3.1). Dans ces conditions, en appliquant au système une perturbation sinusoïdale de faible amplitude ΔE autour d'un potentiel stationnaire E_0 par exemple, la réponse en courant sera également sinusoïdale, de faible amplitude ΔI autour d'une valeur stationnaire I_0 .

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (3.1)$$

Où f est la fréquence et $\omega = 2\pi f$ est la pulsation.

ΔE : variation du potentiel autour du point de potentiel E_0 .

ΔI : variation du potentiel autour du point du courant I_0 .

Deux représentations permettent de décrire les variations de cette fonction de transfert en fonctions de fréquence imposée.

. Représentation dans le plan de Nyquist.

. Représentation dans le plan de Bode.

Dans la suite, on décrira la représentation dans le plan de Nyquist, utilisée dans cette thèse.

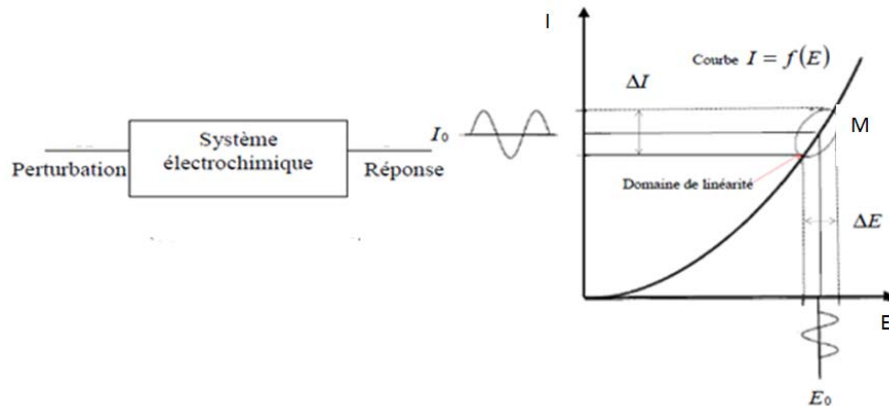


FIGURE 3.1 – Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire $M (E_0, I_0)$.

3.2.2 L'impédance d'une cellule électrochimique

Lors de l'application, au sein d'une cellule électrochimique, d'une perturbation sinusoïdale en potentiel de faible amplitude, le courant total obtenu est la somme du courant faradique (i_f) et du courant capacitif de charge de la double couche électrique (i_c). Le processus faradique caractérise le transfert d'électrons à l'interface électrode/solution. La double couche est caractérisée par une capacité (C_{dc}). Il est donc possible de modéliser une cellule électrochimique par un circuit équivalent comprenant une capacité de double couche en parallèle avec une résistance de transfert et en introduisant une résistance de la solution (R_S) en série. (Figure.3.2).

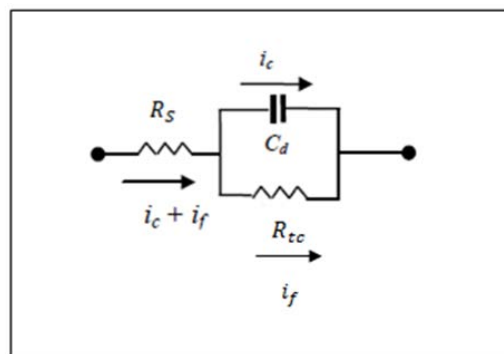


FIGURE 3.2 – Circuit électrique équivalent à la cellule électrochimique : R_S est la résistance de la solution, R_{tc} est la résistance de transfert de charge et C_{dc} est la capacité de double couche.

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

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{tc}} + j\omega C_{dc}} \quad (3.2)$$

Où $j = (-1)^{1/2}$ et $\omega = 2\pi f$ est la pulsation.

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

Pour la représentation dans le plan de Nyquist, l'impédance imaginaire négative ($-Im(Z)$) est portée sur l'axe des ordonnées et l'impédance réelle ($Re(Z)$) sur l'axe des abscisses. La représentation de Nyquist (figure.3.3) illustre un ensemble de points où chacun correspond à une fréquence de mesure.

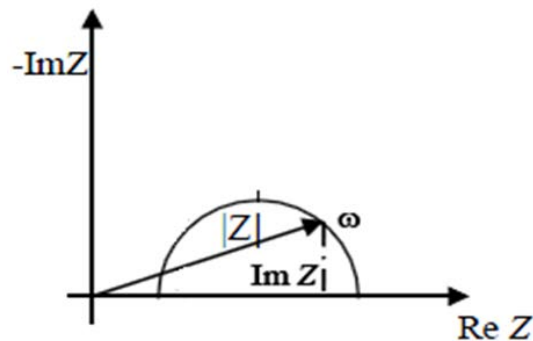


FIGURE 3.3 – Diagramme de l'impédance simulée correspondant au circuit équivalent (circuit de Randles) (figure 3.2).

La modélisation des résultats par un circuit équivalent nous permet de déterminer les différents paramètres qui peuvent intervenir dans les mesures de l'impédance électrochimique.

a) Résistance de la solution

La résistance de la solution R_s prend en compte la résistance de l'électrolyte et de la cellule électrochimique. Elle dépend aussi du type d'ions présents, de leurs concentrations, de la température etc. . .

b) La capacité de double couche

Comme on l'a expliqué dans le premier chapitre, la double couche se forme à l'interface électrode/électrolyte. Cette double couche est formée par des ions provenant de la solution et qui sont adsorbés à la surface de l'électrode. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte

alors comme un condensateur électrique de capacité C_{dc} .

c) Résistance de transfert de charge

La perturbation sinusoïdale du potentiel lors de la mesure d'impédance peut entraîner aussi des processus faradiques. C'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction à la surface de l'électrode.

En considérant l'équation suivante :



Dans le cas où la cinétique de la réaction est contrôlée par le transfert de charge, le courant faradique mesuré est indépendant de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. Sous une faible polarisation, le système est à l'équilibre et l'impédance mesurée est donc :

$$Z_{R_{tc}}(\omega) = R_{tc} \quad (3.4)$$

l'expression de la résistance de transfert de charge est donnée par l'équation (5.5) suivante :

$$R_{tc}i_0 = \frac{RT}{nF} \quad (3.5)$$

R : La constante molaire de gaz

T : La température

i_0 : Courant d'échange

F : La constante de Faraday

n : Le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

d) Impédance de Warburg

L'impédance de diffusion est connue aussi sous le nom impédance de Warburg. Elle est caractérisée dans le diagramme de Nyquist par une droite formant un angle de 45° par rapport à l'axe des réels.

e) Eléments de phase constante

L'élément de phase constante, plus communément appelé CPE, a été introduit pour permettre

la modélisation des courbes expérimentales. L'impédance associée à un CPE a pour expression mathématique [102] :

$$Z_Q = \frac{(j\omega)^{-n}}{Q} \quad (3.6)$$

où Q est l'admittance ; c'est une valeur constante qui est une combinaison des propriétés relatives à la surface de l'électrode et les espèces électroactives. En fonction de la valeur de l'exposant compris entre $0 \leq n \leq 1$, le CPE présente un comportement analogue aux composants classiquement utilisés dans les circuits équivalents. En effet si :

- n est très proche ou égal à 1, le CPE est une capacité,
- n est proche de 0, le CPE représente une résistance,
- n est proche de -1, le CPE est une inductance,
- $n = 0.5$, le CPE est équivalent à l'impédance de Warburg.

Les mesures de ces différents paramètres seront effectuées au cours de la réaction d'électrosynthèse et du dopage du film de polyaniline.

3.2.3 Impédance de la synthèse du film de polyaniline

La géométrie d'une électrode recouverte d'un film de polymère en contact avec un électrolyte est présentée dans la figure (3.4). Cette électrode possède deux interfaces. L'interface électrode/film où il y a le transfert de charge et l'interface film/électrolyte où a lieu le transport de matière. Ces deux interfaces jouent un rôle très important au cours de l'oxydation et de la réduction de l'électrodéposition du film de polymère.

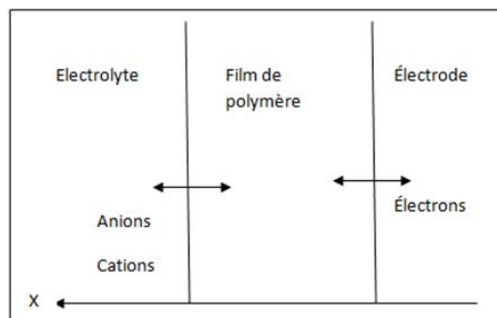


FIGURE 3.4 – Les différentes interfaces lors de l'électropolymérisation d'un polymère.

Pour un système polymère/métal noble le diagramme d'impédance attendu prend la forme générale représentée à la figure (3.5) avec les trois domaines caractéristiques suivants : (1) une boucle hautes fréquences (HF), (2) un domaine de Warburg situé dans les fréquences intermédiaires et (3) une branche capacitive apparaissant aux basses fréquences (BF).

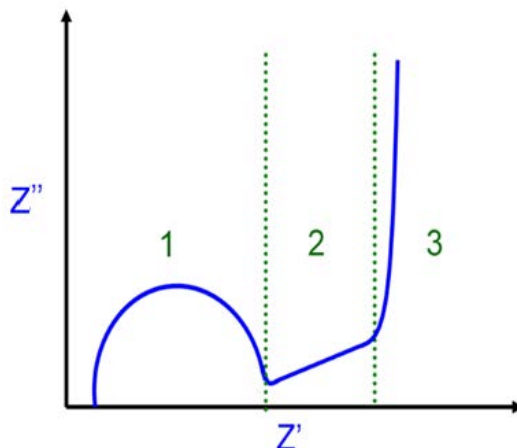


FIGURE 3.5 – Diagramme de Nyquist d'un polymère [4]

3.3 Résultats expérimentaux

En régime stationnaire, l'action d'un champ magnétique au cours de la réaction d'électropolymérisation de l'aniline a montré une augmentation du courant de diffusion. Pour compléter ce résultat, nous avons entrepris une étude en régime dynamique.

Après une description des conditions opératoires, nous présenterons les résultats expérimentaux et vérifierons l'influence du champ magnétique au cours du processus d'électrosynthèse et du dopage du film-PANI dans une solution de HCl.

3.3.1 Le mode opératoire

Des films de PANI électrodéposés sur une électrode de platine ont été caractérisés par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Avant chaque mesure, une électrodéposition du film est réalisée en mode chronoampérométrie pendant 2 minutes à un potentiel fixe à $B = 0 T$ à fin d'atteindre un état stationnaire. Ensuite les mesures SIE ont été effectuées sur les films avec et sans champ magnétique, avec une perturbation d'amplitude $10 mV$, aux fréquences s'étendant de $100 kHz$ à $10 mHz$.

3.3.2 Variation de potentiel en électrosynthèse

Des mesures d'impédance électrochimique à des potentiels différents, dans l'ordre : 0,85, 0,9, 0,95, 1, 1,05, 1,1 et 1,15 V/ECS sont réalisées. La figure (3.6) présente les mesures d'impédance mesurée pendant l'électropolymérisation de l'aniline pour ces différentes valeurs de potentiel en l'absence et en présence du champ magnétique (B_{\perp}).

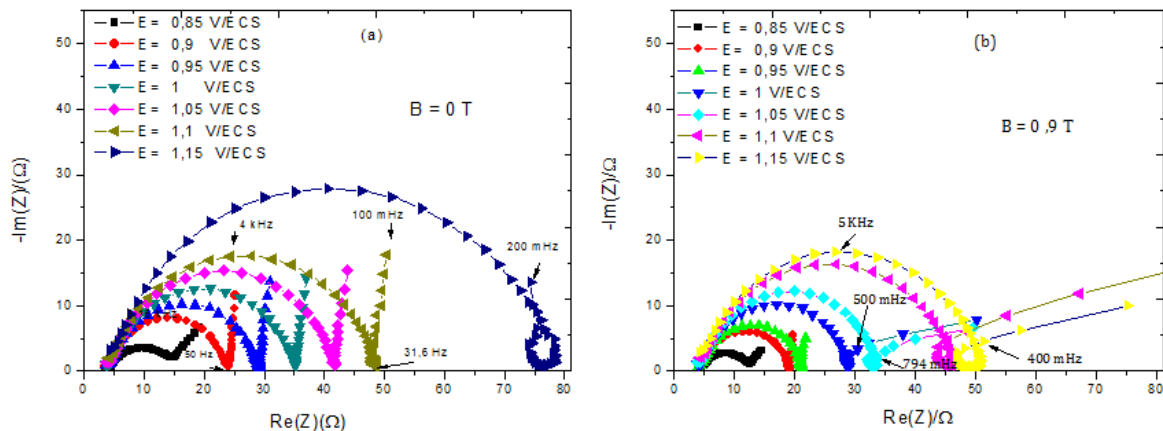


FIGURE 3.6 – Les diagrammes de Nyquist des films de PANI pour différents potentiels électrodéposé (a) ; $B = 0 \text{ T}$ et (b) : $B = 0,9 \text{ T}$, $[\text{Aniline}] = 0,3 \text{ mol/L}$ et $[\text{HCl}] = 1 \text{ mol/L}$, sur Pt ($S = 0,2 \text{ cm}^2$)

En absence du champ magnétique, les digrammes sont constitué de deux parties distinctes [103] :

Une partie semi-circulaire obtenue aux hautes fréquences, qui résulte du transfert de charge à travers la double couche de l'interface.

Une partie linéaire faisant environ 90° avec l'horizontale en basses fréquences, elle est due au comportement captatif du film.

La forme générale des courbes dépend du potentiel de polarisation. Mais on observe une augmentation de l'amplitude des boucles, traduisant une augmentation de l'épaisseur du film. En absence du champ magnétique, l'impédance dans la partie linéaire est une droite à 90° par rapport à l'axe des réels (figure.3.6a), dès que l'on impose un champ, pour les potentiels élevés l'angle diminue et devient égal à 45° (figure.3.6b). L'augmentation des valeurs du potentiel fait apparaître également un phénomène inductif à basse fréquence [104]. Ceci met en évidence l'existence dans le mécanisme réactionnel d'un processus d'adsorption. L'amplitude de la boucle inductive diminue en présence du champ magnétique et disparaît ensuite pour les potentiels élevés (figure.3.7).

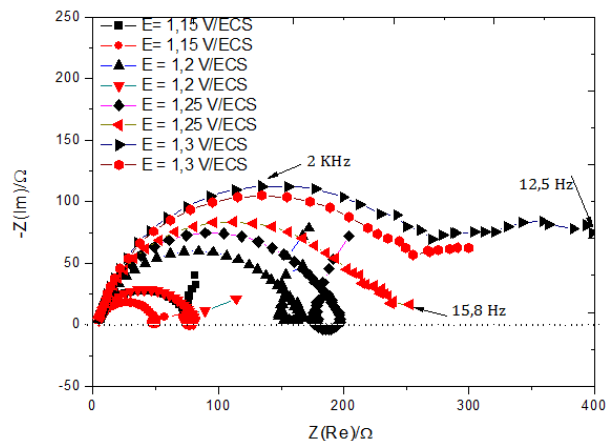


FIGURE 3.7 – Les diagrammes de Nyquist des films de PANI pour deux valeurs de potentiels à $B = 0\text{ T}$ (noir) et $B = 0,9\text{ T}$ (rouge), $[\text{Aniline}] = 0,3\text{ mol/L}$ et $[\text{HCl}] = 1\text{ mol/L}$, sur Pt ($S = 0,2\text{ cm}^2$).

3.3.3 Variation du champ magnétique

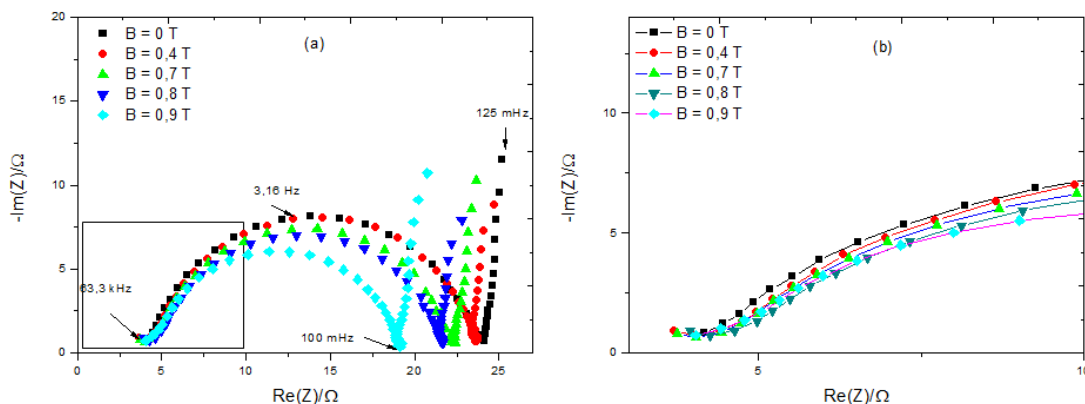


FIGURE 3.8 – Diagramme de Nyquist des films de PANI électrodéposé sous différentes valeurs du champ magnétique perpendiculaire et pour un potentiel fixe $E = 0,9\text{ V/ECS}$, (b) : agrandissement de la partie à hautes fréquences (??), $[\text{Aniline}] = 0,3\text{ mol/L}$ et $[\text{HCl}] = 1\text{ mol/L}$, sur Pt ($S = 0,2\text{ cm}^2$).

Les mesures de l'impédance de diffusion, à différentes valeurs du champ magnétique, sont représentées à la figure (3.8). La forme générale des diagrammes n'est pas modifiée par le champ magnétique. La première partie du domaine hautes fréquences de l'impédance représentée à la figure (3.8b) montre que l'augmentation du champ magnétique a un effet faible. Ensuite nous constatons que l'amplitude de la boucle de charge diminue lorsque le champ magnétique augmente (figure.3.8a). Ces effets reflètent l'existence de la convection magnétique et confirment l'augmentation du courant stationnaire d'électrolyse observé en présence du champ magnétique au cours de la réaction d'électropolymérisation de la PANI

(chapitre 2).

3.3.4 Variation de la concentration de l'aniline.

Les courbes représentées à la figure (3.9), montrent que l'augmentation de la concentration de l'aniline influence l'impédance électrochimique. L'amplitude de la boucle décroît en se déplaçant vers les basses fréquences, pour de fortes concentrations. La diminution de la résistance de transfert de charge entraîne une augmentation du courant d'électrolyse, ceci est en accord avec l'analyse des courbes à l'état stationnaire.

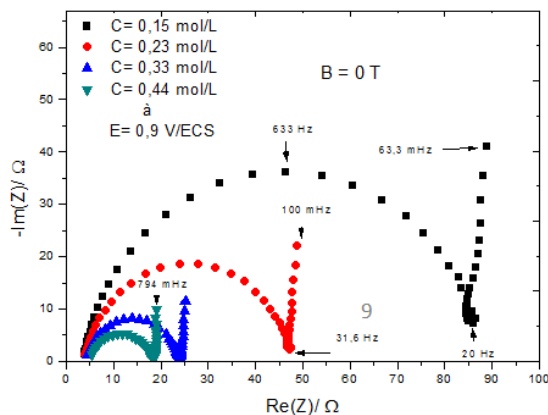


FIGURE 3.9 – Les diagrammes de Nyquist des films de PANI, pour différentes concentrations d'aniline, des films électrodéposé à $B = 0 \text{ T}$ et à $E = 0,9 \text{ V/ECS}$, $[\text{Aniline}] = 0,3 \text{ mol/L}$ et $[\text{HCl}] = 1 \text{ mol/L}$, sur Pt ($S = 0,2 \text{ cm}^2$).

3.3.5 Dopage

L'électrode de platine revêtue d'un film de PANI, d'une épaisseur connue est activée dans une solution d'acide chlorhydrique de 1 mol/L , ensuite les mesures de l'impédance électrochimique sont réalisées à différentes valeurs de potentiels.

Sur la figure (3.10) nous avons représenté les courbes d'impédances électrochimiques obtenues pour les potentiels $-0,10 \text{ V/ECS}$, $0,0 \text{ V/ECS}$, $0,20 \text{ V/ECS}$ et $0,60 \text{ V/ECS}$. Les résultats montrent deux comportements distincts, pour les valeurs de potentiel négatives ($E < 0 \text{ V/ECS}$) l'apparition d'un boucle à hautes fréquences due au processus de transfert de charge et une branche capacitive dans la partie basses fréquences correspondant à la charge accumulée dans le film. Pour les valeurs des potentiels positives ($E > 0 \text{ V/ECS}$), l'impédance se réduit à des droites parallèles à l'axe imaginaire, ceci montre qu'on a seulement un comportement capacitif qui est caractérisé.

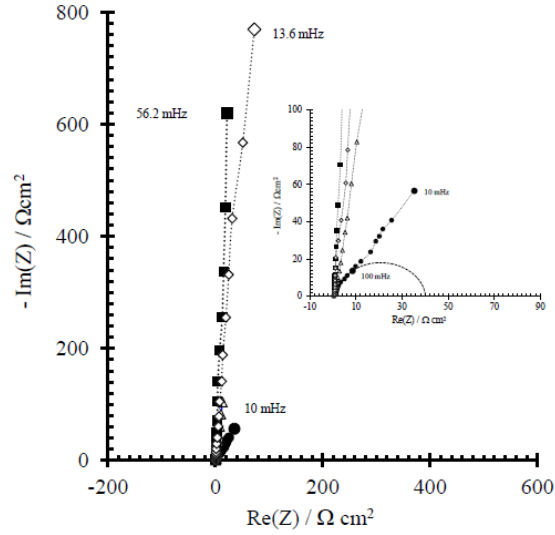


FIGURE 3.10 – Les diagrammes de Nyquist des films de PANI immergée dans une solution de 1 mol/L de HCl avec $B = 0 T$ et différents potentiels appliqués, $[Aniline] = 0,3 \text{ mol/L}$

Par ailleurs, nous avons réalisé le même type d'expérience pour $E > 0$, mais en plus de la variation du potentiel, on applique un champ magnétique au cours de la formation du film de PANI.

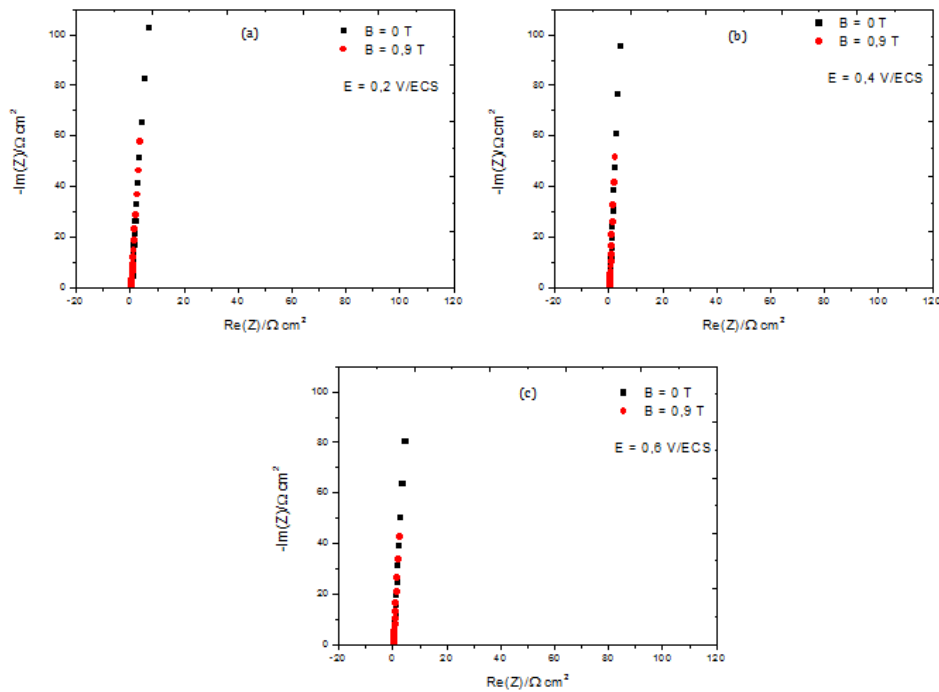


FIGURE 3.11 – Relation entre $-Im(Z)$ et $Re(Z)$ pour un film-PANI dans HCl pour différentes valeurs de potentiels, (a) : $E = 0,2 \text{ V/ECS}$, (b) : $E = 0,4 \text{ V/ECS}$ et (c) : $E = 0,6 \text{ V/ECS}$, électrodéposé avec et sans champ magnétique.

L'application du champ magnétique ne modifie pas le comportement capacitif qui prédominait pour les potentiels compris entre $0,2 \text{ V}/ECS$ et $0,6 \text{ V}/ECS$, mais l'impédance imaginaire diminue avec la présence du champ magnétique (figure.3.11). Pour un potentiel $E > 0,6 \text{ V}/ECS$ par exemple à $E = 0,8 \text{ V}/ECS$, on retrouve le processus de transfert de charge (figure.3.12). À ce potentiel la résistance de transfert de charge diminue, ce qui montre que les propriétés conductrices du film changent avec le champ magnétique.

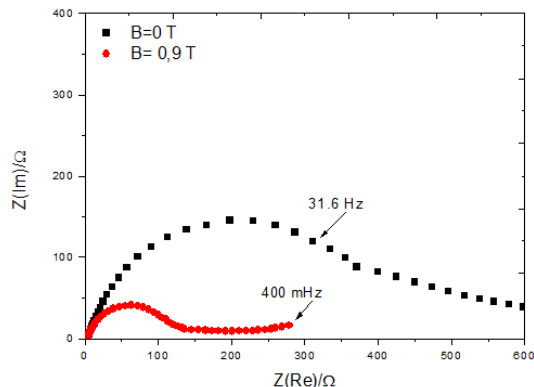


FIGURE 3.12 – Diagrammes de Nyquist enregistrés à $E = 0,8 \text{ V}$ sur une électrode Pt recouverte d'un film de PANI immergée dans $1 \text{ mol}/L$ de HCl.

3.4 Discussion des résultats

3.4.1 Circuit électrique

L'analyse des diagrammes d'impédance nous a permis de modéliser les résultats de l'impédance à l'aide d'un circuit équivalent présenté à la figure (3.13). La partie hautes fréquences est représentée par la résistance de transfert de charge R_{tc} en parallèle avec l'élément de phase constante Q_1 représentatif de la double couche et la partie basses fréquences correspond à un élément de phase constante Q_2 caractéristique des phénomènes d'adsorption sur le film. R_f et R_s sont respectivement les résistances du film et de la solution.

La simulation de nos mesures à ce circuit permet d'accéder à toutes les composantes. Les incertitudes relatives $< 10 \%$.

Les valeurs de différentes composantes du circuit sont obtenues à l'aide d'un logiciel d'ajustement de paramètres ZSimpWing 3,60.

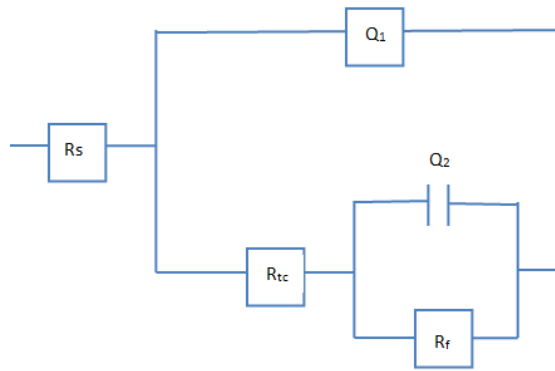


FIGURE 3.13 – Représentation schématique du circuit électrique équivalent dans le cas d'une électrode de platine recouverte du film de PANI. R_S est la résistance de la solution, R_{tc} est la résistance de transfert de charge, R_f est la résistance du film, Q_1 et Q_2 éléments de phase constante.

3.4.2 Evolution des différents paramètres

3.4.2.1 La résistance de la solution

À la figure (3.14) on a représenté la résistance de la solution qui est égale à $0,9 \pm 0,1 \Omega.cm^2$. La courbe représentative de cette résistance en fonction du potentiel E a l'allure d'une droite horizontale, elle est constante lorsque la valeur du potentiel augmente. On constate également que le champ magnétique n'a aucune influence sur la résistance de la solution.

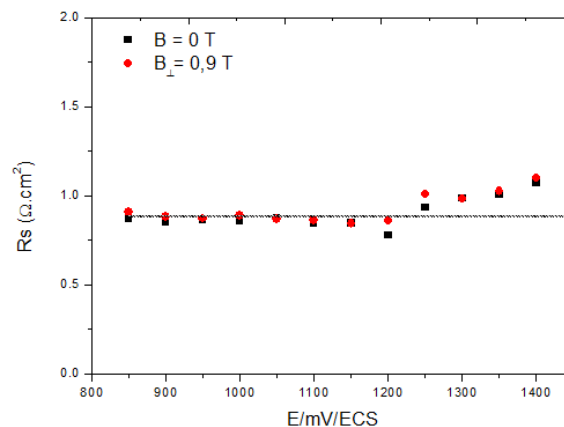


FIGURE 3.14 – La résistance de la solution en fonction du potentiel avec et sans champ magnétique (B_{\perp}).

3.4.2.2 La résistance du film

La résistance du film croît progressivement avec le potentiel entre $E = 850 \text{ mV/ECS}$ et $E = 1100 \text{ mV/ECS}$, mais à partir de $E \geq 1100 \text{ mV/ECS}$, on note une forte augmentation

de la résistance, indiquant vraisemblablement une suroxydation du polymère pour $B = 0 \text{ T}$ (figure.3.15).

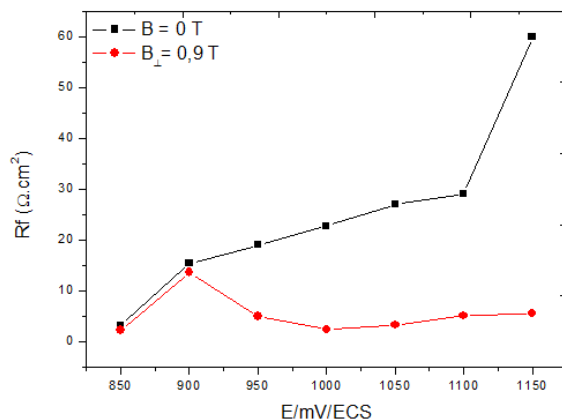


FIGURE 3.15 – Résistance du film en fonction du potentiel avec et sans champ magnétique (B_{\perp}).

En présence du champ magnétique, la résistance du film diminue légèrement à partir de $E = 900 \text{ mV/ECS}$ puis se stabilise autour d'une valeur moyenne égale $R_f = 4,22 \Omega.cm^2$. Ce qui traduit que le film devient plus conducteur avec le champ magnétique.

3.4.2.3 La résistance de transfert de charge

La résistance de transfert de charge du film de PANI est quasiment indépendante du potentiel entre 0 mV/ECS et 800 mV/ECS , comme le montre la figure (3.16). Par contre une fois que le potentiel atteint $E = 850 \text{ mV/ECS}$, elle connaît une évolution sensible.

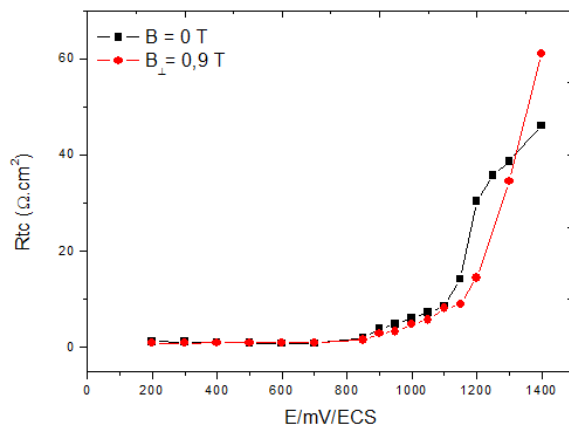


FIGURE 3.16 – La résistance de transfert de charge en fonction du potentiel avec et sans champ magnétique.

Le tracé du logarithme de R_{tc} en fonction de E figure (3.17), représente le tracé de Tafel à $B = 0 T$ et $B = 0,9 T$. Les droites obtenues sont en accord avec la droite de Tafel et confirme la non modification du processus de transfert de charge par le champ magnétique.

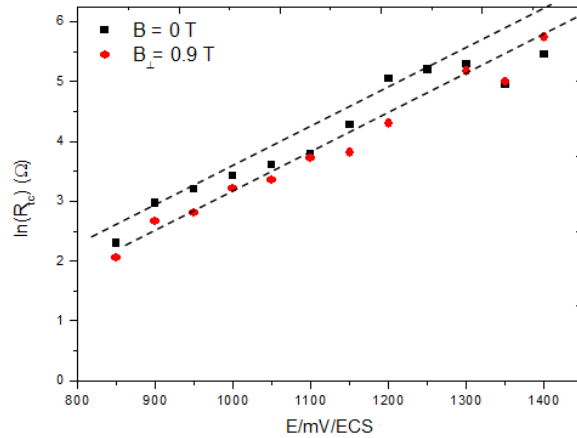


FIGURE 3.17 – Le logarithme du coefficient de transfert de charge en fonction du potentiel, en absence et en présence du champ magnétique B_{\perp} .

Selon la loi de Tafel courant–potentiel, la résistance de transfert de charge s’écrit :

$$R_{tc}.i = \frac{RT}{\gamma nF} = cte \quad (3.7)$$

où n , est le nombre d’électrons échangés.

γ , le coefficient de transfert de charge.

i , le courant de diffusion

T , la température de la solution

R , la constante de gaz parfait

F , la constante de Faraday

Sur la figure (3.18) on a représenté le produit $R_{tc}.i$ en fonction de différentes valeurs de potentiels en absence et en présence du champ magnétique. Nous distinguons deux parties : le produit $R_{tc}.i$ augmente jusqu’à $E = 1200 mV$ puis décroît, mais la présence du champ magnétique n’entraîne pas des modifications significatifs.

Pour mieux illustrer ce résultat nous avons représenté à la figure (3.19) les valeurs du produit $R_{tc}.i$ de deux potentiels appliqués et pour différentes valeurs du champ magnétique. Ces valeurs déduites des digrammes d’impédances (figure.3.6), sont reproductibles, ce qui nous permet de dire qu’il n’y a pas une grande variation de dépôt du film lors de la synthèse. Les valeurs moyennes du produit pour $E = 1000 mV/ECS$ est égal $R_{tc}.i = 90 \pm 10 mV$ et

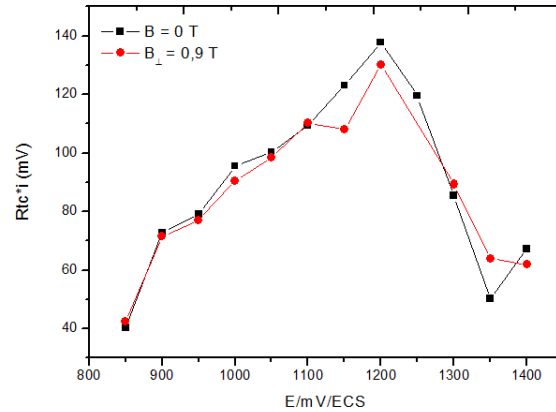


FIGURE 3.18 – Le produit $R_{tc}.i$ en fonction du potentiel en absence et en présence du champ magnétique B_{\perp} .

pour $E = 1100 \text{ mV/ECS}$ on a $R_{tc}.i = 113 \pm 6,5 \text{ mV}$

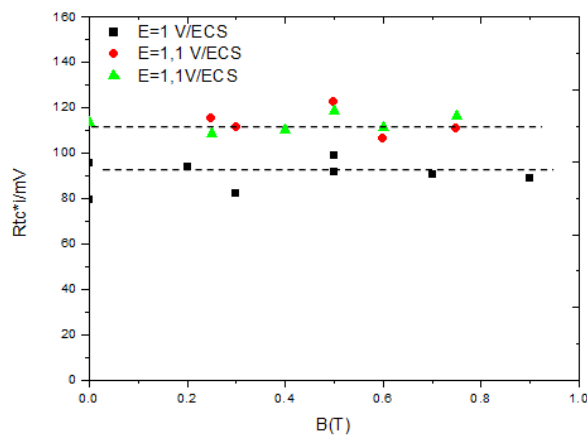


FIGURE 3.19 – Représentation du produit $R_{tc}.i$ en fonction du champ magnétique B_{\perp} pour deux valeurs de potentiels.

Pour conclure, le produit $R_{tc}.i$ est sensiblement invariant en fonction du champ magnétique. Ceci est en accord avec d'autres études précédentes réalisées au laboratoire sur l'électrodéposition du cuivre et du Zinc [28, 105].

3.4.2.4 La capacité de double couche

Pendant les processus électrochimiques, les boucles à hautes fréquences des diagrammes d'impédance correspondent rarement à la réponse d'une résistance de transfert de charge en parallèle avec une capacité pure. Dans le circuit équivalent (figure. 3.13) nous avons identifié la composante de l'élément de phase constante (Q_1) à celle de la capacité de double couche

C_{dc} puisque le demi-cercle de l'impédance est un peu décentré d'un angle φ par rapport à l'axe des réels (figure 3.20).

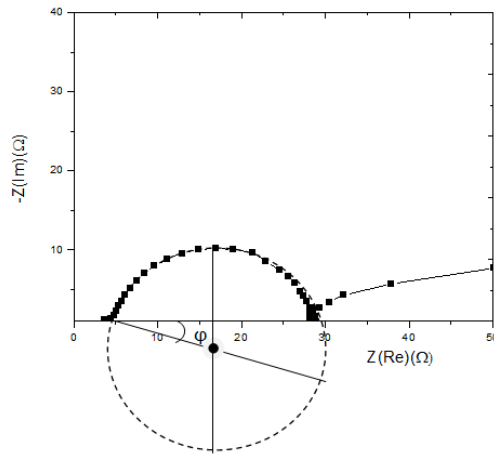


FIGURE 3.20 – Représentation du diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist avec le déphasage d'angle φ .

Les valeurs de la capacité C_{dc} , peuvent être obtenues à partir des paramètres ajustés conformément à la formule proposée par Brug et al. [106].

$$C_{dc}^{\beta} = \frac{Q_1}{(R_s^{-1} + R_{tc}^{-1})^{1-\beta}} \quad (3.8)$$

où β est l'exposant de CPE

Q_1 le CPE à hautes fréquences.

On observe une diminution de la capacité de double couche lorsque le potentiel augmente, mais l'application du champ magnétique ne modifie pas son évolution (figure 3.21).

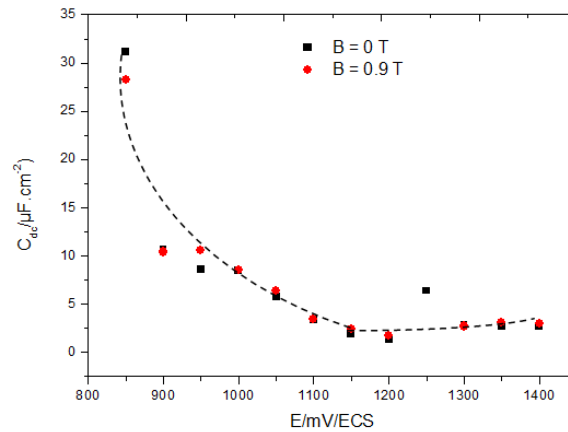


FIGURE 3.21 – La capacité de double couche en fonction du potentiel avec et sans champ magnétique (B_{\perp}).

3.4.2.5 La capacité spécifique du film de PANI

le coefficient de l'exposant de l'élément de phase constante Q_2 est proche de 1, le CPE présente un comportement analogue à une capacité.

L'impédance imaginaire est donnée par la relation suivante :

$$Im(Z) = \frac{1}{j\omega C_l} \quad (3.9)$$

où C_l , est la capacité à basses fréquences, $\omega = 2\pi f$ est la pulsation, f la fréquence et $j = (-1)^{1/2}$.

En traçant $-Im(Z)$ en fonction de $(1/2\pi f)$ pour différentes valeurs de potentiel avec et sans champ magnétique à basses fréquences, on obtient des droites linéaires (figure.3.22).

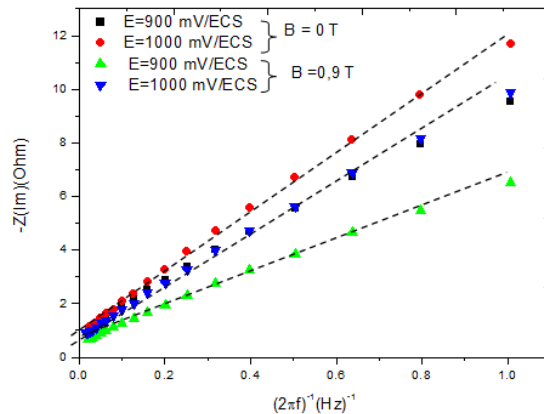


FIGURE 3.22 – Relation linéaire entre $-Im(Z)$ et $(1/2\pi f)$, pour différentes valeurs de E et en absence et en présence d'un champ magnétique.

Cette représentation nous permet de calculer la capacité à basses fréquences a partir de la relation suivante :

$$C_l = \frac{1}{2\pi f Im(Z)} \quad \text{où} \quad \frac{1}{\text{pente}} \quad (3.10)$$

Les valeurs de la capacité C_l en fonction du potentiel appliqué sont reportées dans le tableau (3.1) à $B = 0 T$ et $B = 0,9 T$.

La capacité spécifique du film de PANI est déduite de C_l suivant la relation :

$$C_s = \frac{C_l}{\rho e S} \quad (3.11)$$

TABLE 3.1 – la capacité à basses fréquences pour différentes valeurs des potentiels lors de la formation du film de PANI avec et sans champ magnétique.

$C_l(F) \setminus E(mV/ECS)$	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400
$B = 0 T$	8,2	101	108	87,8	82,4	84,4	69,3	35,1	35,8	1,2	0,3	0,2
$B_{\perp} = 0,9T$	6,8	165	122	95,7	42,4	63,9	69,2	49,7	-	1,7	0,3	0,2

Où C_s est la capacité spécifique en farads/ gramme (F/g), $\rho = 1,02 g.cm^{-3}$ est la densité de l'aniline, S est la surface de l'électrode et e est l'épaisseur du film déterminé à partir des courbes de voltampérométrie cyclique, obtenu au cours du processus d'électropolymérisation de l'aniline en présence et absence du champ magnétique. La capacité spécifique décroît au fur et à mesure que le potentiel devient important (figure 3.23).

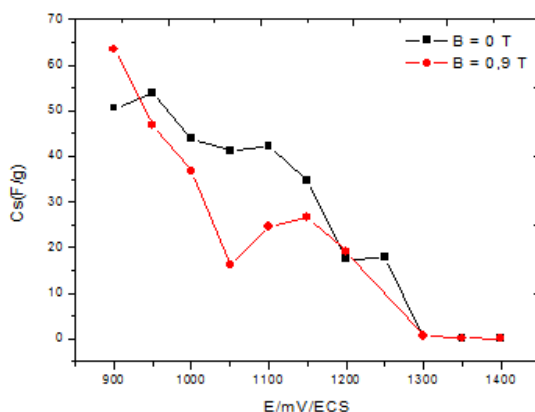


FIGURE 3.23 – Évolution de la capacité spécifique en fonction du potentiel appliqué à $B = 0 T$ et $B_{\perp} = 0,9 T$, électrode de platine verticale, au cours de l'électrodéposition du film de PANI.

Le champ magnétique n'a pas d'influence sur la capacité spécifique du film.

3.4.2.6 La capacité du film de PANI dopé

On effectue la même démarche pour un film de PANI activé dans une solution de $1 mol/L$ de HCl. En traçant $-Im(Z)$ en fonction de $(1/2\pi f)$ à basse fréquence pour des valeurs des potentiels comprises entre $0,20 V/ECS < E < 0,6 V/SCE$, avec et sans champ magnétique, on obtient des droites linéaires.

Les pentes de droites diminuent lorsque E augmente et elles sont plus faibles en présence du champ magnétique (figure 3.24).

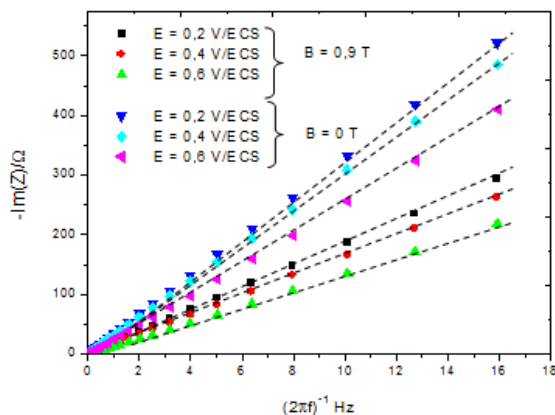


FIGURE 3.24 – Relation linéaire entre $-Z_{im}$ et $(1/(2\pi f))$ pour l'électrode de platine recouverte de PANI pour différentes valeurs de E et de B , immergé dans une solution de HCl à 1 mol/L.

A la figure (3.25) on a représenté l'évolution de C_s en fonction de E pour les substrats de Pt et Ti. Les valeurs moyennes de C_s sont reportées dans le tableau (3.2), pour les potentiels compris entre $-0,10 \text{ V/ECS} < E < 0,6 \text{ V/ECS}$ à $B = 0 \text{ T}$ et $B_{\perp} = 0,75 \text{ T}$.

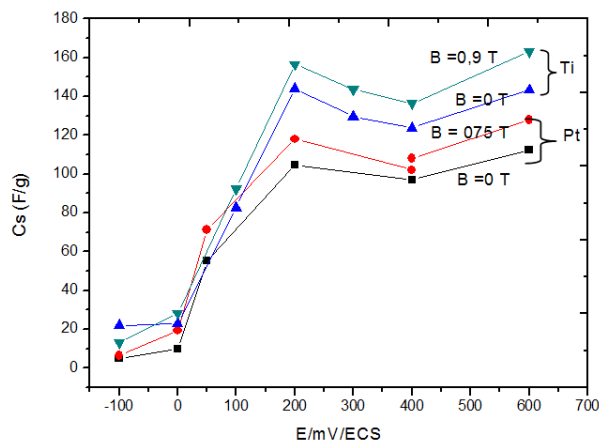


FIGURE 3.25 – Évolution de la capacité spécifique en fonction du potentiel appliqué à $B = 0 \text{ T}$ et $B_{\perp} = 0,75 \text{ T}$, électrode de platine ($S = 0,2 \text{ cm}^2$) et titane ($S = 1,04 \text{ cm}^2$).

TABLE 3.2 – Les valeurs moyennes de la capacité spécifique du film de PANI calculées pour les potentiels compris entre $-0,10 \text{ V/ECS} < E < 0,60 \text{ V/ECS}$.

$B_{\perp}(T)$	$C_s/F.g^{-1}$	
	Pt	Ti
$B = 0T$	104,6	135,2
$B = 0,75T$	114,1	150,0

On peut noter que les résultats sont en bon accord avec les données de la capacité spé-

cifique du film de PANI précédemment rapportées [107]. En présence du champ magnétique la capacité spécifique C_s est légèrement plus élevée par rapport à $B = 0 T$.

3.5 Conclusion

Les mesures d'impédance électrochimique réalisées en présence du champ magnétique au cours de l'électrodéposition du film de PANI montre que :

- Le champ magnétique est sans influence sur les valeurs de la résistance de la solution, la capacité de double couche, la résistance de transfert de charge et le produit $R_{tc}i$.
- La résistance du film et la capacité spécifique du film sont modifiées par le champ.
- Pour un film dopé, la capacité spécifique est légèrement supérieure en présence d'un champ magnétique.
- Les modifications observées s'interprètent par un apport de transport de matière importante en présence du champ magnétique perpendiculaire et confirment l'augmentation des courants d'électrolyse.

Chapitre 4

Caractérisations physiques des films de polyaniline

4.1 Introduction

Plusieurs travaux de recherche se sont intéressés à la morphologie de dépôts métalliques électrodéposés sous champ magnétique [49, 95, 108–110] et ont pu montrer que l'action d'un champ magnétique lors de l'électrolyse conduit à d'importantes modifications de la qualité du dépôt obtenu. Ces modifications sont liées à la convection forcée imposée par l'application du champ magnétique. Dans ce chapitre, notre objectif est d'étudier les caractéristiques du film de PANI électrodéposé en absence et en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'électrode. Pour la caractérisation, on utilisera divers techniques d'analyse : la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction à rayons X (DRX) et la mesure de la conductivité électrique du film.

4.2 Obtention des films

Pour les différentes méthodes de caractérisation, des films électrodéposés ont été obtenus sur une électrode de titane en absence et en présence du champ magnétique puis dopé dans une solution d'acide chlorhydrique, en respectant les mêmes protocoles expérimentaux. On a représenté à la figure (4.1) les dix derniers cycles des voltammogrammes mesurés au cours de l'électrodéposition du film de PANI à $B = 0 T$ et $B_{\perp} = + 0,75 T$.

La présence du champ magnétique induit une augmentation du courant d'électrolyse et un glissement des potentiels de pic comme nous l'avons déjà mentionné.

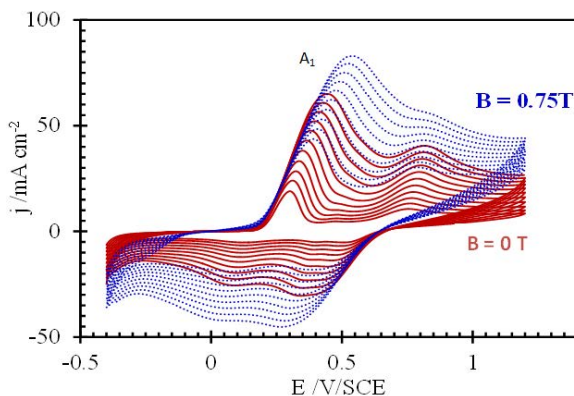


FIGURE 4.1 – Voltampérogrammes de l'électrodéposition du film-PANI sur une électrode de titane ($S = 1,04 \text{ cm}^2$) en absence et en présence de B_{\perp} , $V_b = 100 \text{ mV/s}$, $C = 0,3 \text{ mol/L} + \text{HCl}$ à 1 mol/L .

4.3 Caractérisations physico-chimiques de la polyaniline

4.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des films PANI est analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (de type JSM-6460LA). Les microphotographies des films obtenus sont présentées à la Figure (4.2). Le film a une morphologie fibrillaire, ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [111].

Sans champ magnétique, la formation des nanofibres est généralisée sur toute la surface alors qu'en présence du champ elles sont plus épaisses et fortement interconnectées en un réseau fibreux.

À $B = 0 T$, le diamètre des nanofibres est de l'ordre de 35 à 120 nm, tandis que avec $B_{\perp} =$

+ 0,75 T, les nanofibres sont plus gonflées avec un diamètre dans la gamme de 75 à 330 nm. L'agrégation des nanofibres de PANI observée en présence du champ magnétique peut être attribuée à l'augmentation de la densité du courant.

Les différentes morphologies du film de PANI reportées dans la littérature [78], proviennent des différents paramètres utilisés lors de la préparation de la solution, tels que les procédures de polymérisation, le matériau constituant l'électrode de travail et le temps de polymérisation.

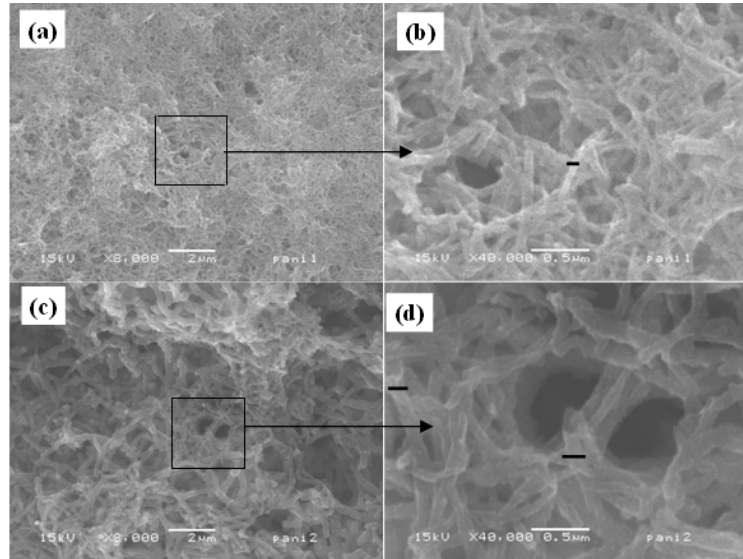


FIGURE 4.2 – Images de MEB du film de PANI électropolymérisé en absence et en présence du champ magnétique. Images (a) et (b) : $B = 0 T$, diamètre $\phi = 80 nm$, images (c) et (d) : $B_{\perp} = 0,75 T$, diamètre $\phi = 100 nm$, après 30 cycles.

En utilisant les courbes de voltammétrie cyclique, l'épaisseur du film peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$e = \frac{MQ_A}{zF\rho S} \quad (4.1)$$

où Q_A est la quantité de charge sous le premier pic (A_1) (figure 4.1) [83], donnée par l'intégration de la courbe $i(E)$ entre deux potentiels, M est la masse molaire de l'aniline, $z = 0,5$ est le nombre d'électron par unité d'aniline (la polymérisation sollicite un électron pour deux molécules d'aniline), F est la constante de Faraday, ρ est la masse volumique de l'aniline et S est la surface de l'électrode de travail ($S = 1,04 cm^2$).

On observe sur la figure (4.3) que l'épaisseur du film augmente en fonction du nombre de cycles. Lorsque ce dernier devient important, il se produit une différence d'épaisseur entre les deux films de PANI obtenus en absence et en présence du champ magnétique. Ceci montre qu'en présence de champ le film devient plus épais.

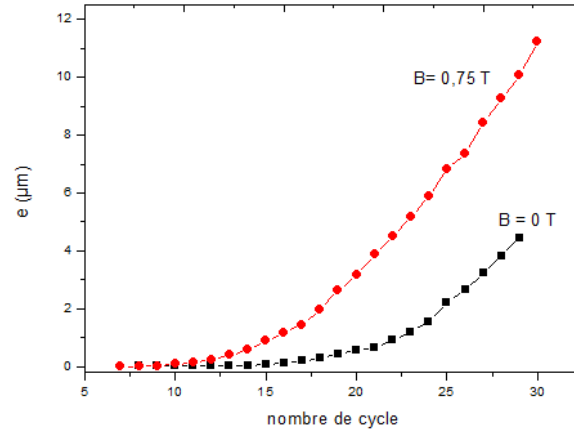


FIGURE 4.3 – : évolution de l'épaisseur du film-PANI en fonction du nombre de cycle pour deux valeurs du champ magnétique (B_{\perp}), électrode de titane ($S = 1,04 \text{ cm}^2$) et $V_b = 100 \text{ mV/s}$.

L'épaisseur globale du film à $B = 0 \text{ T}$ est égal à $e = 27,70 \mu\text{m}$ et à $B_{\perp} = + 0,75 \text{ T}$, $e = 85,23 \mu\text{m}$.

Aux chapitre (2), nous avons montré que suivant l'orientation du champ magnétique (B_{\perp} et $B_{//}$), la densité du courant limite est importante lorsque le champ est appliqué parallèlement à la surface de l'électrode. Les images MEB de la figure (4.4) révèlent un effet analogue puisque les nanofibres sont plus alignées et leurs diamètres sont plus importants lorsque B est parallèle à la surface de l'électrode.

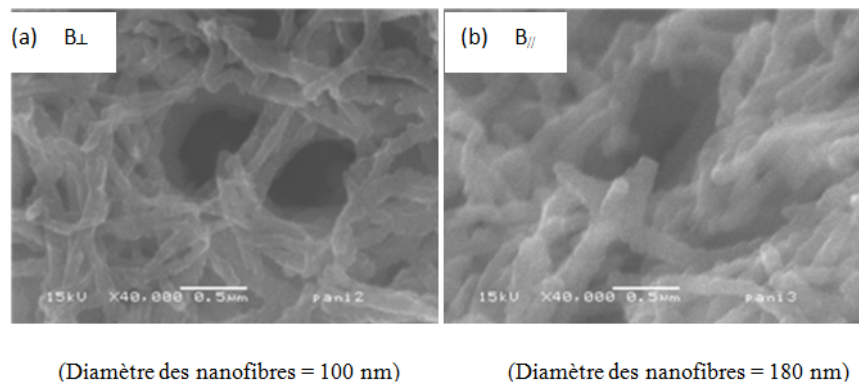


FIGURE 4.4 – Images de MEB du film de PANI électrodéposé en présence du champ magnétique (a) : $B_{\perp} = 0,75 \text{ T}$ et (b) : $B_{//} = 0,75 \text{ T}$, après 30 cycles.

4.3.2 Microscopie à force atomique

Les images de la topographie des films de polyaniline sont obtenues en utilisant un AFM (NTEGRA AURA, NT-MGT, Russia) des films de polyaniline. Chaque échantillon a été mesuré pour une surface de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ à des positions différentes (figure 4.5). Le champ magnétique induit visiblement un changement au niveau de la topologie de la surface de films. En absence de champ, on a un agglomérat de grands îlots, caractérisé par des sommets arrondis et une forme longitudinale. En présence de champ magnétique, les images révèlent une répartition plus homogène des îlots. Les agrégations des nodules ont globalement la même forme, gardent la même orientation de croissance et leur taille est nettement réduite par rapport à ceux obtenus en absence de champ magnétique. Le diamètre moyen des îlots est de $1,2 \mu\text{m}$ à $B = 0 \text{ T}$ alors qu'en présence du champ magnétique le diamètre diminue jusqu'à $0,30 \mu\text{m}$. Ceci indique, qu'en présence du champ magnétique, les changements observés sont liés à l'augmentation du mouvement du fluide.

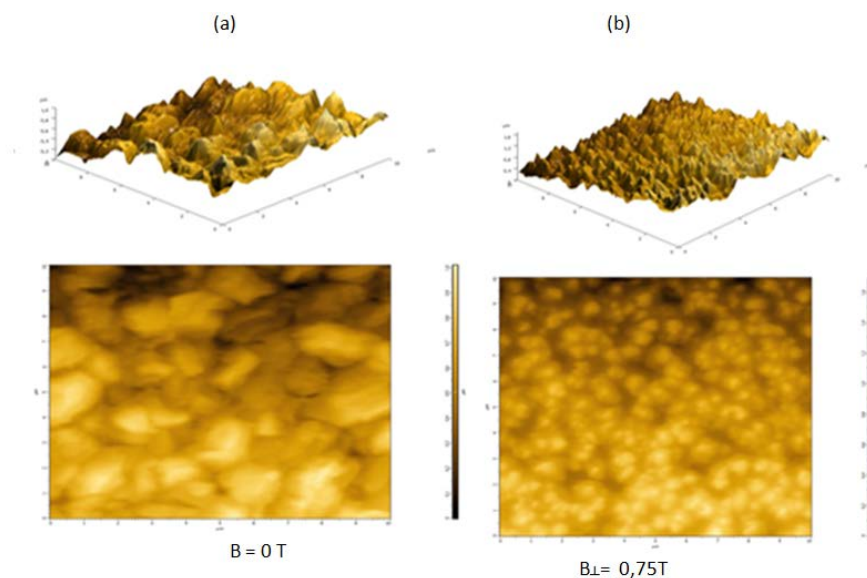


FIGURE 4.5 – Images d'AFM du film de PANI électrodéposé en présence et en absence du champ magnétique, (a) : $B = 0 \text{ T}$, image (b) : $B_{\perp} = 0,75 \text{ T}$.

4.3.3 Diffraction à rayons X

La structure de la phase cristallographique des films préparés, a été caractérisée par un diffractomètre à rayons X (D8 advance Bruker) avec un rayonnement $CuK_{\alpha}(\lambda = 1,54056 \text{ \AA})$. L'angle 2θ a été enregistré dans la gamme 10° à 35° avec une vitesse de $0,04^{\circ}.s^{-1}$.

Sur le diffractogramme (figure 4.6), la structure des dépôts présente des parties à caractères cristallins correspondant à des pics de diffractions pointus et étroits (figure 4.6b) et des

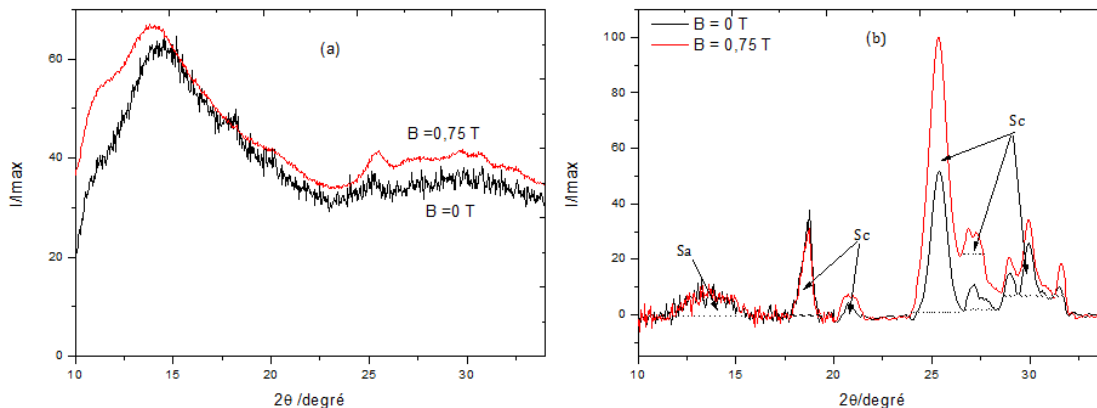


FIGURE 4.6 – Diffractogrammes du film de Pani électrodéposé à $B = 0\text{ T}$ et $B_{\perp} = 0,75\text{ T}$, (a) avec bruit de fond et (b) : sans bruit de fond, S_a = composante amorphe et S_c = composante cristalline.

zones amorphes avec un élargissement des pics de diffractions (figure 4.6a).

En présence du champ magnétique, les pics sont amplifiés (par exemple $2\theta = 25,5^{\circ}$; $2\theta = 27,2^{\circ}$; $2\theta = 30,0^{\circ}$; $2\theta = 31,5^{\circ}$) ou légèrement réduits (par exemple $2\theta = 18,7^{\circ}$). À partir des diffractogrammes (figure 4.6b), la cristallinité du film peut être calculée en séparant les intensités de la phase amorphe et de la phase cristalline du diffractogramme. La superficie totale de la structure diffractée est divisée, en composante (S_c) cristalline et une composante (S_a) amorphe, qui sont les surfaces entre les courbes et les pointillés, voir figure (4.6b). Le pourcentage de cristallinité ξ , est estimé comme étant le rapport de la surface cristalline et de la surface totale suivant la formule donnée dans [79,112].

$$\xi = \frac{100S_c}{(S_c + S_a)} \quad (4.2)$$

Les valeurs du pourcentage de cristallinité sont légèrement plus élevées pour le film de PANI synthétisé sous champ magnétique, l'incertitude importante résultant de l'imprécision sur les valeurs des intensités de diffraction (figure 4.7).

Les valeurs de distance inter-réticulaire d sont également calculées en utilisant la relation de Bragg au premier ordre de diffraction. On a représenté à la figure (4.8) la distance inter-réticulaire en fonction de 2θ , à $B = 0\text{ T}$ et $B_{\perp} = 0,75\text{ T}$.

Avec et sans champ magnétique, les mêmes valeurs de d sont obtenues et elles sont en bon accord avec celles rapportés dans la littérature [21].

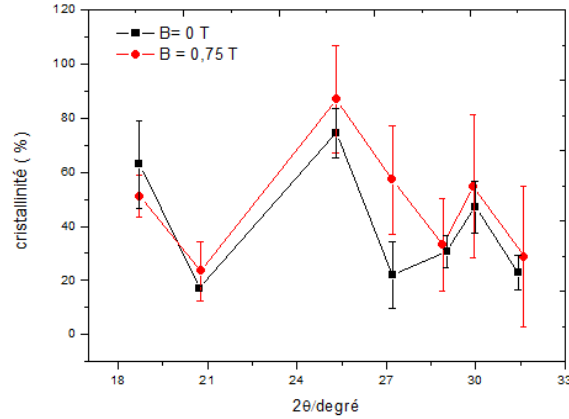


FIGURE 4.7 – Pourcentage de cristallinité du dépôt de Pani électrodéposé avec $B = 0 T$ et $B_{\perp} = 0,75 T$.

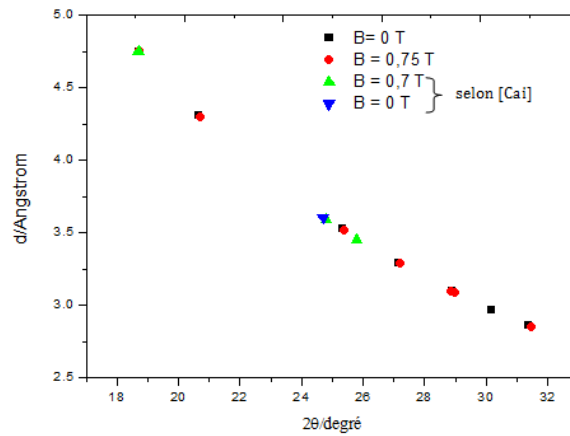


FIGURE 4.8 – Distance inter-réticulaire du film de Pani électrodéposé à $B = 0 T$ et $B_{\perp} = 0,75 T$.

La taille des cristallites (t_c), qui représente le diamètre d'une cristallite, peut être calculée en utilisant la formule de Scherrer :

$$t_c = \frac{\lambda}{\epsilon \cdot \cos\theta} \quad (4.3)$$

où ϵ représente la largeur à mi-hauteur du pic à $2\theta = 25,5^\circ$.

θ , l'angle de Bragg (en degré).

λ , la longueur d'onde des rayons X (en Å).

La taille de cristallite approximative (sans le facteur correctif du défaut de l'optique instrumentale) en absence du champ magnétique est égale à $t_c = 0,16 \text{ nm}$ et en présence du champ à $t_c = 0,14 \text{ nm}$.

La différence entre les deux valeurs n'est pas significative et ne permet pas de confirmer, comme ceux obtenus en MEB et AFM, l'influence du champ magnétique au cours du processus de l'électrodéposition du film.

4.4 Caractérisations optiques de la polyaniline

4.4.1 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser la structure chimique du matériau. Le IRTF utilisé dans ce travail est un spectromètre de marque PerKin Elmer Spectrum (modèle UTAR-TWO), dans le domaine de nombre d'onde compris entre 800 et 2000 cm^{-1} . Les spectres des modes de vibration infrarouge de la polyaniline avec différentes valeurs du champ magnétique sont représentés à la figure (4.9). Le champ magnétique est appliqué en face (sens +) et par l'arrière (sens -) de l'électrode de travail.

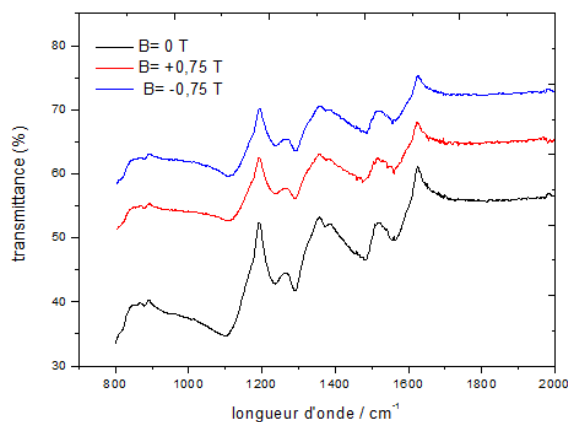


FIGURE 4.9 – Spectres FTIR du film de PANI à différentes valeurs et orientations du champ magnétique (B_{\perp}).

L'objectif de l'expérience est de vérifier si la présence du champ magnétique modifie la nature des liaisons chimiques des films PANI au cours du processus d'électrosynthèse. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (4.1) qui résume les modes vibrationnels de la PANI ainsi que leurs attributions et les longueurs d'onde des pics. Les spectres des films sont conformes aux caractéristiques typiques de la PANI rapportées dans la littérature [61, 113].

En absence et en présence du champ magnétique, les mêmes bandes d'absorption caractéristiques du film de PANI sont obtenues, ce qui montre que le champ n'influence pas la

TABLE 4.1 – *Nombres d'onde des modes vibrationnels infrarouge de la PANI ainsi que leurs attributions, pour différentes valeurs du champ magnétique. (Abréviations : B : benzène, Q : Quinoïde)*

Champ magnétique B (Tesla)	Étirement du N = Q = N (cm^{-1})	Étirement des anneaux de benzène	Mode d'étirement du	Etirement du C-N dans BBB (cm^{-1})	Vibration de déformation C-H dans N = Q = N (cm^{-1})
		C = C (cm^{-1})	C -N (cm^{-1})		
$B = 0$	1564	1481	1290	1236	1098
$B_{\perp} = + 0,75$	1560	1475	1290	1235	1107
$B_{\perp} = - 0,75$	1556	1485	1290	1236	1106

structure chimique du film [79].

4.4.2 Conductivité électrique

Pour mesurer la conductivité électrique $\sigma(S/cm)$ du film de PANI, nous avons utilisé un picoampèremètre Keithley avec la méthode des quatre-pointes (figure 4.10). La conductivité s'écrit selon l'expression [114] :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi h} \frac{I}{V} \quad (4.4)$$

où h est la distance séparant les électrodes circulaires qui est approximativement égale à $0,2\text{ cm}$, $V(V)$ est la tension appliquée et $I(A)$ le courant mesuré. Pour effectuer la mesure du courant, des pointes circulaires en argent sont déposées (figure 4.10) pour le contrôle des positions des films et pour éviter le contact de la pointe de la sonde avec la surface de l'électrode. Ensuite, une différence de potentiel est appliquée entre les sondes 1 et 2 tandis que l'intensité du courant est mesurée en même temps entre les sondes 3 et 4.

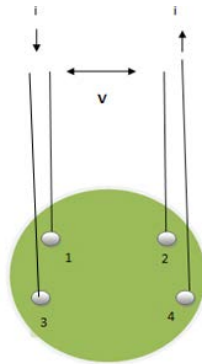


FIGURE 4.10 – *Montage de la technique des quatre-pointes, pour mesurer la conductivité électrique du film PANI.*

En absence du champ magnétique, la conductivité électrique est égale à $\sigma_0 = 9,9 \pm 1,0$ S/cm. Ce résultat est en accord avec celui rapporté dans la littérature [62]. Sur la figure (4.11), nous avons représenté l'évolution de la conductivité relative en fonction du champ magnétique des films préparés sous différentes valeurs de B_{\perp} .

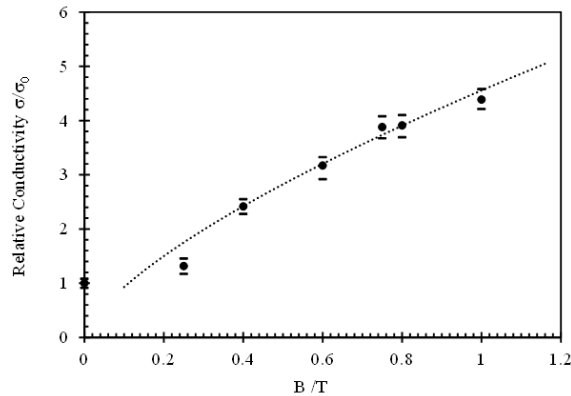


FIGURE 4.11 – La conductivité relative en fonction de B des films de PANI préparés sous différentes valeurs du champ magnétique (B_{\perp}).

On observe que, lorsque l'intensité du champ magnétique augmente, la conductivité électrique augmente également. Pour un film- PANI électrodéposé avec un $B_{\perp} = 1$ T, la conductivité est 4 fois plus grande par rapport à celle obtenue en absence du champ magnétique. Ce résultat est en accord avec la littérature [10].

Park et al. [82] et Nafdey et al. [81] signalent les mêmes remarques dans le cas des films de PANI préparés par la méthode chimique. Les mêmes auteurs [81] expliquent que l'augmentation de la conductivité en présence du champ magnétique peut être liée à l'augmentation de la cristallinité du film.

Cai et al. [21] affirment également que, sous champ magnétique, les chaînes de polymères peuvent être organisées d'une façon plus régulière et ordonnée conduisant à une orientation de PANI. Ceci peut être relié aux images de MEB (figure 4.4a et 4.4b) où l'alignement et l'ordre des nanofibres sont clairement observés.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les techniques de caractérisations physiques pour étudier l'effet du champ magnétique sur la morphologie, la structure cristalline et la conductivité électrique du film PANI électrodéposé en absence et en présence d'un champ magnétique perpendiculaire.

Il résulte que :

- Le champ magnétique appliqué lors de l'électrodéposition de la PANI a une influence sur la morphologie du film obtenu, qui révèle une uniformité de surface avec des îlots des polymères qui sont bien répartis sur la surface et leur taille nettement réduite.
- La caractérisation du dépôt du film de PANI par microscopie électronique à balayage a montré que le champ magnétique conduit à un gonflement des nanofibres. L'augmentation du diamètre et l'alignement sont importants lorsque le champ magnétique est parallèle à l'électrode de travail.
- L'analyse par DRX met en évidence la coexistence de structures amorphes et cristallines dans le film. En présence du champ magnétique, on obtient une légère modification de la cristallinité du film.
- L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a montré que la gamme du champ magnétique utilisée ne conduit pas à une influence observable sur la structure chimique du polymère.
- La conductivité électrique augmente avec le champ magnétique.

Chapitre 5

Étude du Système ferri-ferrocyanure sur électrode de platine et platine/film-PANI

5.1 Introduction

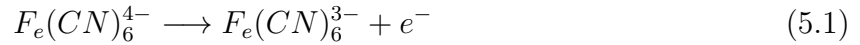
Dans ce chapitre, nous allons étudier le transfert de matière à la surface d'une électrode de travail circulaire maintenue verticalement et soumise à l'action d'un champ magnétique (B_{\perp} ou $B_{//}$). Il s'agit de la réduction et de l'oxydation du couple ferri-ferrocyanure en milieu KCl molaire. Le système de ferri-ferrocyanure est fréquemment utilisé en électrochimie pour plusieurs raisons. Parmi celles-ci, on peut citer la non-altération de la surface de l'électrode de travail, due à l'absence de dépôt et la rapidité de la réaction électrochimique. La solution électrolytique utilisée contient du chlorure de potassium qui a été ajouté en grande quantité afin de rendre négligeable la contribution de la migration des ions.

Ce chapitre est divisé en deux parties : dans la première partie on étudie le transport de matière d'un système de ferri-ferrocyanure en présence d'un champ magnétique en régime laminaire et avec des concentrations de ferri-ferrocyanure élevées afin de vérifier si une transition de régime laminaire vers un régime turbulent existe ou non. La seconde partie consiste à utiliser une électrode de travail (platine ou carbone vitreux) recouverte d'un film de PANI électrodéposé en absence et en présence du champ magnétique, dans une solution contenant le couple redox $F_e(CN)_6^{3-}$ et $F_e(CN)_6^{4-}$.

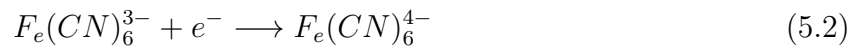
5.2 Réactions électrochimiques aux électrodes

Les réactions aux électrodes sont les suivantes :

à l'anode, a lieu majoritairement l'oxydation du ferrocyanure :



et à la cathode, a lieu majoritairement la réduction du ferricyanure :



Dans la cellule il y a conservation de la quantité de matière des espèces électroactives puisque pour chaque ion ferricyanure consommé à la cathode, il y a eu un produit à l'anode et réciproquement pour les ions ferrocyanure figure (5.1). Le courant limite anodique est lié à la concentration de ferrocyanure dans la solution et correspond à une concentration nulle au niveau de l'anode. Le courant limite cathodique est lié à la concentration de ferricyanure au voisinage de la cathode.

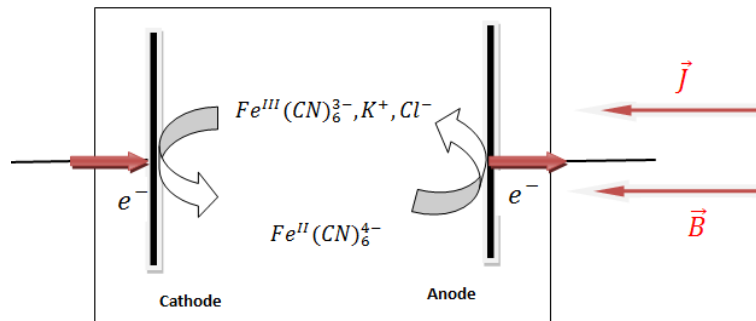


FIGURE 5.1 – La réaction d'oxydation et de réduction de ferri-ferrocyanure à l'anode et à la cathode.

Nous présenterons les résultats expérimentaux du transfert de matière d'un système de ferri-ferrocyanure à la surface d'une électrode de platine, soumise à l'action d'un champ magnétique B_{\perp} et $B_{//}$. On s'intéressera plus particulièrement à l'évolution des courants limites en fonction de B pour les types d'orientations du champ magnétique.

5.3 Transport de matière sur une électrode de platine

5.3.1 Écoulement laminaire

Les courbes de voltampérométrie cyclique avec et sans champ magnétique sont obtenues par l'application d'un potentiel à l'électrode de travail, variant linéairement avec le temps entre $E = 0 \text{ mV/ECS}$ et $E = 450 \text{ mV/ECS}$, à faible vitesse de balayage $V_b = 1 \text{ mV/s}$.

La figure (5.2) présente les voltammogrammes typiques d'une électrode immergée dans une solution de ferri-ferrocyanure pour différentes valeurs de champ magnétique. L'induction magnétique est appliquée perpendiculairement (figure 5.2a) et parallèlement (figure 5.2b) à l'électrode de travail, avec une valeur d'intensité du champ variant de $B = 0 \text{ T}$ à $B = 1 \text{ T}$.

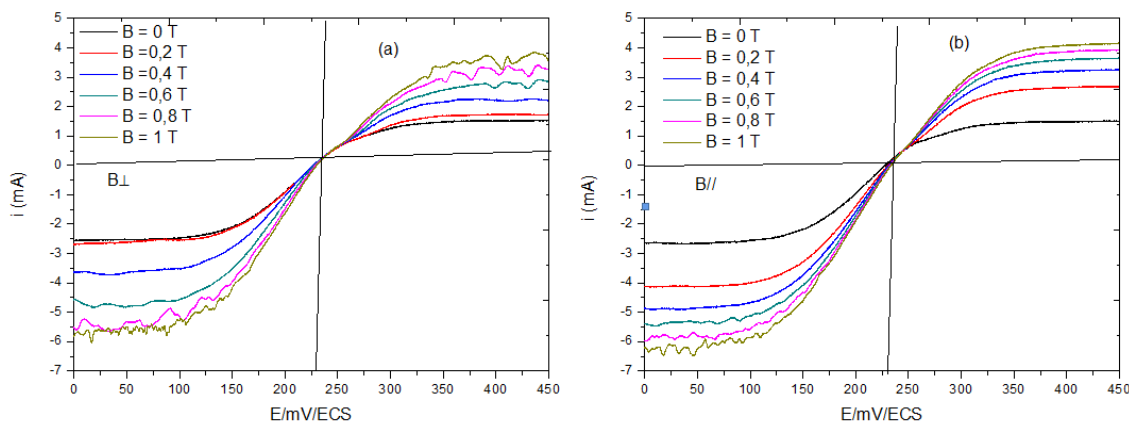


FIGURE 5.2 – Les courbes de voltampérométrie cyclique du système ferri-ferrocyanure pour différentes valeurs de champ magnétique. (a) : champ perpendiculaire, (b) ; champ parallèle, les concentrations des espèces $[Fe(CN)_6^{3-}] = [Fe(CN)_6^{4-}] = 0,2 \text{ mol/L}$, dans un milieu $[KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$, surface de l'électrode $S = 0,2 \text{ cm}^2$.

Les voltammogrammes de la figure (5.2), montrent l'augmentation des courants limites (anodique et cathodique) en présence du champ magnétique à la surface de l'électrode de travail. Ces augmentations sont importantes lorsque les valeurs du champ sont élevées. Ce résultat est en accord avec la littérature [27, 28, 38, 39, 115].

À partir des courbes de la figure (5.2) on relève les intensités du courant limite au potentiel $E = 450 \text{ mV/SCE}$ pour le courant anodique et à $E = 0 \text{ mV/SCE}$ pour le courant cathodique. Ensuite, on trace les courbes des courants limites en fonction du champ magnétique pour les deux types d'orientations du champ. Ces courbes sont en général de la forme donnée sur la figure (5.3).

Pour un champ perpendiculaire, le courant limite n'évolue pas pour les faibles valeurs du champ mais, à partir de $B \geq 0,4 \text{ T}$, on obtient une évolution régulière. La non évolution du courant limite observée au début peut s'expliquer par la compétition qui existe entre la

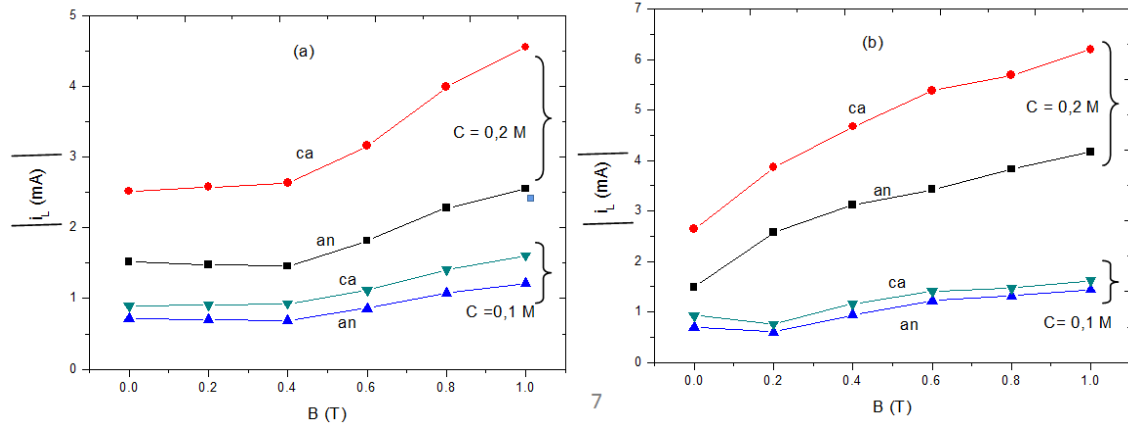


FIGURE 5.3 – Courants limites (anodique et cathodique) en fonction du champ magnétique, (a) : B_{\perp} , (b) : B_{\parallel} , pour $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}]$ à $C = 0,1$ mol/L et $C = 0,2$ mol/L, dans un milieu $[KCl] = 0,5$ mol/L. Électrode platine $S = 0,2$ cm².

convection naturelle (force gravitationnelle) et la convection magnétique (force paramagnétique). Mais à $B \geq 0,4$ T, la convection magnétohydrodynamique l'emporte et le courant commence à augmenter.

Pour le champ magnétique parallèle, le courant augmente plus régulièrement avec le champ pour la concentration $C = 0,2$ mol/L. Mais pour $C = 0,1$ mol/L on constate une légère diminution du courant pour les faibles valeurs de l'induction magnétique, puis à $B \geq 0,2$ T le courant augmente.

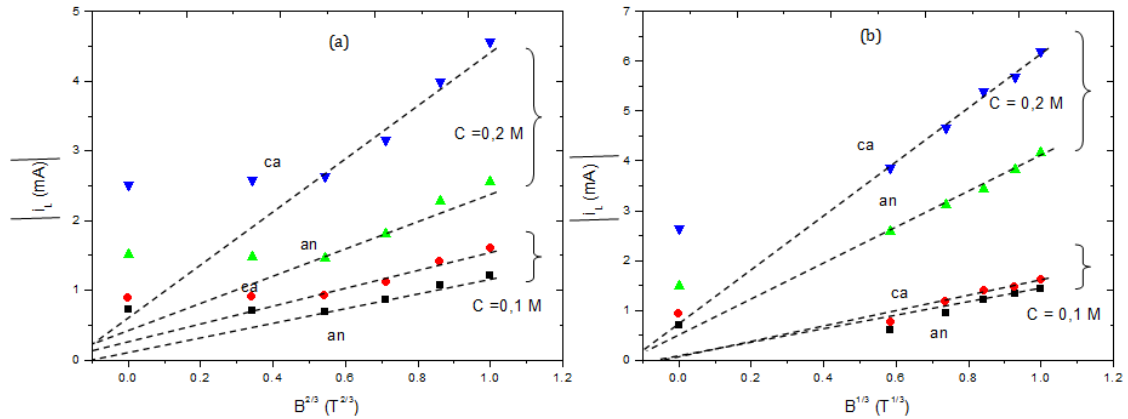


FIGURE 5.4 – Courants limites (anodique et cathodique) en fonction de $B^{2/3}$ et $B^{1/3}$ (a) : B_{\perp} , (b) : B_{\parallel} , pour $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}]$ à $C = 0,1$ mol/L et $C = 0,2$ mol/L, dans un milieu $[KCl] = 0,5$ mol/L électrode platine $S = 0,2$ cm²

Sur la figure (5.4) sont présentés les courants limites anodique (figure 5.4 a) et cathodique (5.4b) en fonction de $B^{2/3}$ (pour B_{\perp}) et de $B^{1/3}$ (pour B_{\parallel}) pour deux concentrations de

ferri-ferrocyanure. Les résultats montrent que les relations de proportionnalité $i_L \propto B^{2/3}$ et $i_L \propto B^{1/3}$ sont bien vérifiées. Maintenant, la question est de savoir si cette évolution du courant est vérifiée pour une concentration de ferri-ferrocyanure élevée.

5.3.2 Concentration C^* élevée

Dans cette partie du travail, on s'intéresse au cas où le champ magnétique est perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail. L'objectif est de voir si un changement de régime laminaire vers un changement turbulent existe ou non, lorsque la concentration du ferri-ferrocyanure est élevée. Pour examiner cette hypothèse, on effectue des expériences en chronoampérométrie en mode anodique et en mode cathodique pour différentes valeurs du champ magnétique. Comme la force magnétique $F_p \propto B^2 C$ et que les valeurs du champ utilisé au laboratoire ne peuvent pas dépasser $1 T$, on a choisi alors de faire varier la concentration du système pour augmenter le transport de matière. Pour l'étude du courant anodique, on fixe la concentration de l'espèce ferricyanure à $C = 0,01 \text{ mol/L}$ et on fait varier celle de l'espèce ferrocyanure de $C = 0,1 \text{ mol/L}$ à $C = 0,7 \text{ mol/L}$ tout en gardant la même concentration de chlorure de potassium $C = 0,5 \text{ mol/L}$ si possible et vice versa pour le courant limite cathodique. Les valeurs des concentrations des espèces présentes dans la solution sont résumées dans les tableaux (5.1) et (5.2).

TABLE 5.1 – les concentrations des espèces pour l'étude de courant cathodique

	$K_3F_e(CN)_6$	$K_4F_e(CN)_6$	KCl
Concentrations (<i>mol/L</i>)	0,1	0,01	0,5
	0,2	0,01	0,5
	0,4	0,01	0,5
	0,5	0,01	0,5
	0,6	0,01	0,5
	0,7	0,01	0,5

TABLE 5.2 – les concentrations des espèces pour l'étude de courant anodique

(*solution saturé)

	$K_3F_e(CN)_6$	$K_4F_e(CN)_6$	KCl
Concentrations (mol/L)	0,01	0,1	0,5
	0,01	0,2	0,5
	0,01	0,4	0,5
	0,01	0,5	0,5
	0,01	0,6	0,5
	0,01	0,7	0,25*

On a représenté à la figure (5.5) l'évolution de la densité du courant anodique et cathodique en fonction du temps pour différentes valeurs de B_{\perp} . On observe des oscillations des courants limites pour les deux modes.

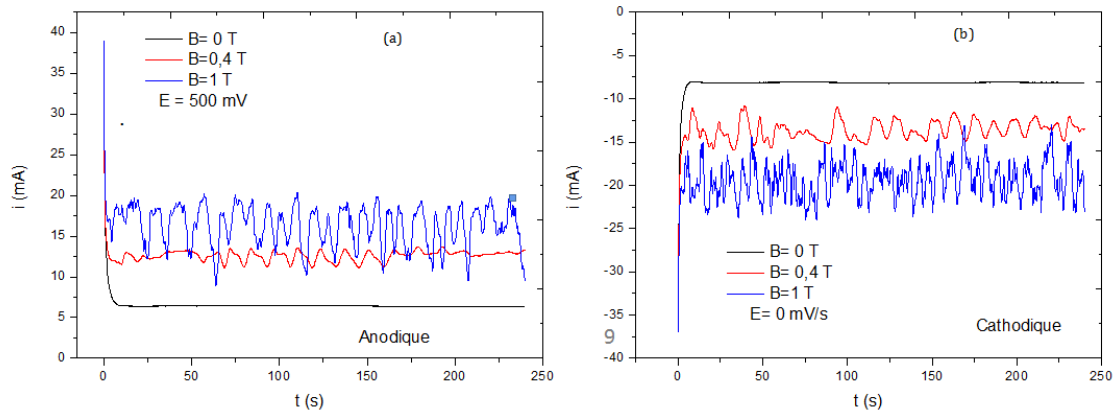


FIGURE 5.5 – Les courbes chronoampérométriques en, (a) : régime anodique et (b) : régime cathodique, pour différentes valeurs du champ magnétique (B_{\perp}), pour une concentration de $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,4$ mol/L, dans un milieu $[KCl] = 0,5$ mol/L.

Les irrégularités du courant augmentent avec l'intensité du champ magnétique et la concentration des espèces électroactives. Avec le même système électrochimique, Rabah [38] a observé le même phénomène dans le cas où l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire sont placées parallèlement entre elles et le champ magnétique leur étant perpendiculaire. Nouri [39] l'a aussi montré dans le cas d'une électrode de forme rectangulaire placée horizontalement dans une cellule ouverte et fermée au deux extrémités et le champ magnétique est appliqué perpendiculairement. Ils expliquent sans le démontrer que ces oscillations pourraient être liées au caractère turbulent des écoulements générés par la force paramagnétique.

Pour montrer si une transition vers un régime turbulent se produit, on calculera le nombre de Reynolds. Le nombre de Reynolds (R_e) est un nombre sans dimension, qui caractérise un écoulement, en particulier la nature de son régime (laminaire, transition ou turbulent).

L'expérience de Reynolds consiste à visualiser les différents régimes d'écoulement par la façon dont se mélange un colorant à un liquide incolore. Reynolds exprime R_e en fonction de la vitesse de circulation de la solution (V), le diamètre de la conduite (L) (cylindre) et la viscosité cinématique du fluide (ν) suivant l'expression :

$$R_e = \frac{V.L}{\nu} \quad (5.3)$$

Dans notre cas, le diamètre (L) sera celui de la cellule contenant la solution de ferri-ferrocyanure de viscosité cinématique (ν). Cette solution de ferri-ferrocyanure est mise en mouvement d'une part par les variations de densité volumique et d'autre part par l'influence des forces d'origine magnétique. Pour analyser le mouvement provoqué par le champ magnétique et celui produit par la variation de la densité volumique, les mesures sont exprimées à l'aide d'une vitesse équivalente. Cette vitesse (exprimée en $m.s^{-1}$) pour une électrode cylindrique est donnée par la relation suivante [116] :

$$V_{\acute{e}q} = \frac{1}{(0,45nFC)^2} D^{-4/3} \nu^{1/3} r j_L^2 \quad (5.4)$$

avec r le rayon de l'électrode exprimé en mètre. Cette vitesse est fonction de la nature de la solution (concentration, coefficient de diffusion, viscosité cinématique), de la géométrie de l'électrode et de la réaction considérée (nombre d'électrons échangés).

Dans le cadre du modèle de la couche limite de diffusion, l'expression du coefficient de transfert de matière est donnée par l'expression suivante :

$$k_m = \frac{j_L}{nFC} \quad (5.5)$$

On peut alors associer l'agitation à proximité de l'électrode et le coefficient k_m . A la figure (5.6) on a représenté le coefficient de transfert de matière en fonction du champ magnétique pour différentes concentrations de ferri-ferrocyanure.

Ce résultat montre que le mouvement de transport de matière augmente avec l'intensité du champ magnétique et la concentration du système. L'évolution de k_m a une tendance en $B^{2/3}$, avec des barres de variations qui augmentent avec le champ. Pour vérifier si un processus de transition de régime est provoqué ou pas par la convection, on détermine l'expression du nombre de Reynolds à partir des équations (5.3) et (5.4).

$$R_e = \frac{D^{-4/3} \nu^{-2/3} r L j_L^2}{(0,45nFC)^2} \quad (5.6)$$

Pour bien illustrer le phénomène on exprime le coefficient de transport de matière en

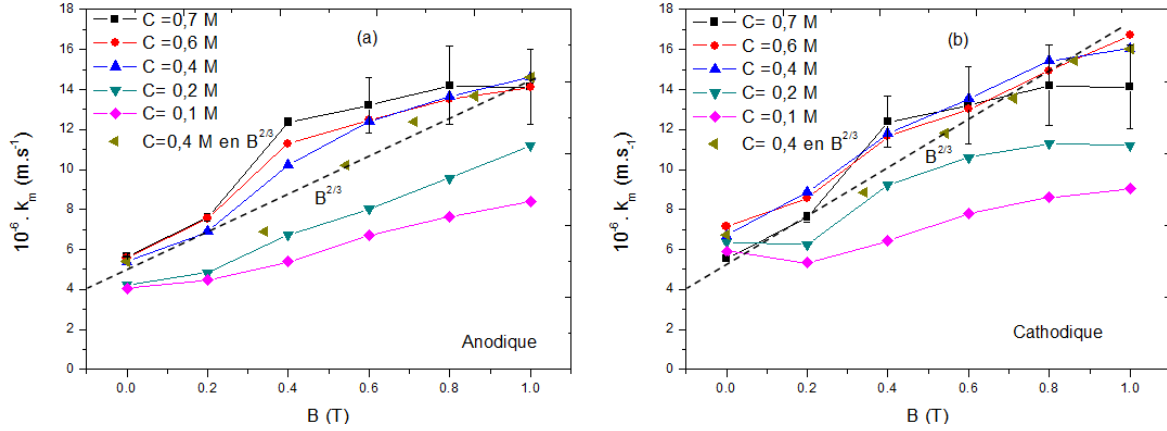


FIGURE 5.6 – évolution du coefficient du transport de matière pour différentes concentrations en fonction du champ magnétique (B_{\perp}). (a) : mode anodique et (b) : mode cathodique.

fonction du nombre de Reynolds. Par identification à partir des expressions (5.5) et (5.6) on obtient :

$$k_m = \frac{0,45}{(rd)^2} D^{2/3} \nu^{1/3} R_e^{1/2} \quad (5.7)$$

En traçant le coefficient de transport de matière en fonction de la racine carrée du nombre de Reynolds, on obtient des droites linéaires qui passent par l'origine pour les deux modes, ceci étant en accord avec la relation (5.7).

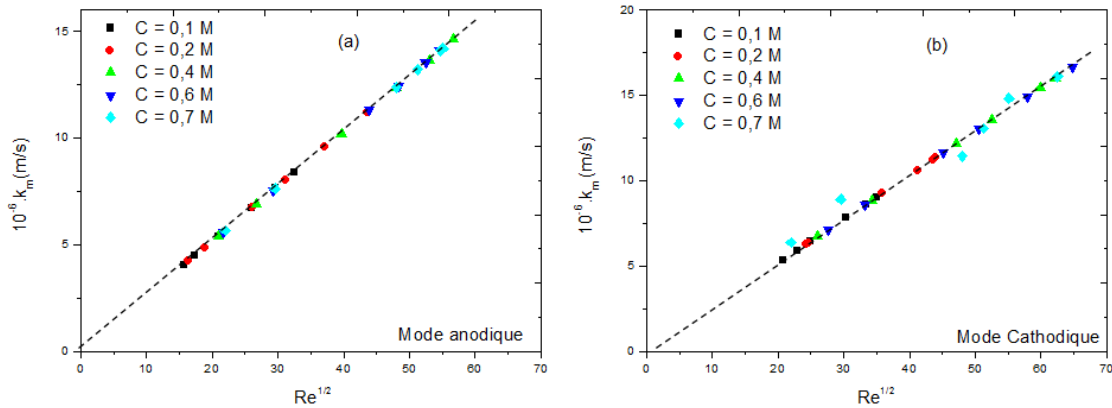


FIGURE 5.7 – le coefficient de transport de matière en fonction de la racine carrée de Re pour différentes valeurs des concentrations de ferricyanure et ferrocyanure en (a) : mode anodique, (b) : mode cathodique.

Pour le calcul, on utilise les valeurs suivantes déterminées à la température ambiante.

$$D_{ox} = 7,77 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$$

$$D_{Red} = 7,67.10^{-10} m^2.s^{-1}$$

$$v = 9,89.10^{-7} m^2.s^{-1}$$

Le diamètre de la cellule est égal à $L = 7,5 \text{ cm}$ et le rayon de l'électrode $r = 0,25 \text{ cm}$.

La proportionnalité entre le coefficient de transport de matière k_m et $\sqrt{R_e}$ (figure 5.7) montre qu'il n'y a pas eu une rupture de pente. Avec l'augmentation de la concentration de ferri-ferrocyanure, il n'y a pas eu une transition du régime laminaire vers un régime turbulent. Le système est toujours resté dans le régime laminaire.

5.4 transport de matière sur une électrode pt/film-pani

La géométrie de l'électrode recouverte du film de PANI en contact avec la solution de ferri-ferrocyanure est représentée à la figure (5.8). Cette nouvelle électrode de travail modifiée possède deux interfaces, Pt/film-PANI et film-PANI/solution. La réaction électrochimique qui peut se produire consiste en un transfert d'électrons, à l'interface Pt/film-PANI, un transport d'électrons et d'ions dans le film de polyaniline et enfin un transfert d'ions et d'électrons à l'interface film-PANI/solution. Le transfert d'électrons à l'interface polymère /solution peut avoir lieu lorsque la solution contient un couple redox [117].

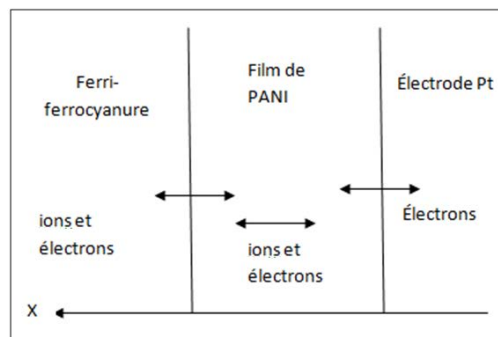


FIGURE 5.8 – Représentation schématique d'une électrode de platine recouverte d'un film de PANI immergé dans une solution de ferri-ferrocyanure.

L'étude de la réaction d'oxydoréduction du système de ferri-ferrocyanure avec cette électrode modifiée sera menée par la mesure des courbes de polarisation stationnaires en absence et en présence du champ magnétique (configuration $B_{//}$ et B_{\perp}). Nous nous intéressons plus particulièrement à l'évolution des courants limites anodique et cathodique en modifiant différents paramètres tels : l'intensité et l'orientation du champ magnétique, la nature de l'électrode de travail recouverte du film et l'épaisseur du film de PANI. Ensuite le résultat sera confirmé par une expérience en électrode tournante et enfin pour compléter cette étude

nous avons entrepris une investigation en régime dynamique.

5.4.1 Conditions opératoires

L'électrodéposition des films de PANI est réalisée de la même manière que pour les chapitres précédents à $B = 0 \text{ T}$ ou $B = 1 \text{ T}$. Une fois obtenu, les films-PANI électrodéposés sur l'électrode de travail sont nettoyés plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée pour enlever le reste de la solution d'aniline et ensuite l'électrode recouverte du film est introduite dans une solution de ferri-ferrocyanure à différentes concentrations et on applique le champ magnétique.

Pour satisfaire à une bonne reproductivité des résultats, on a conservé les mêmes conditions opératoires pour toutes les expériences. C'est-à-dire la même épaisseur du film, la température, la concentration de l'aniline, l'acide chlorhydrique et le positionnement de l'électrode de travail.

5.4.2 Résultats expérimentales

5.4.2.1 Variation du champ magnétique

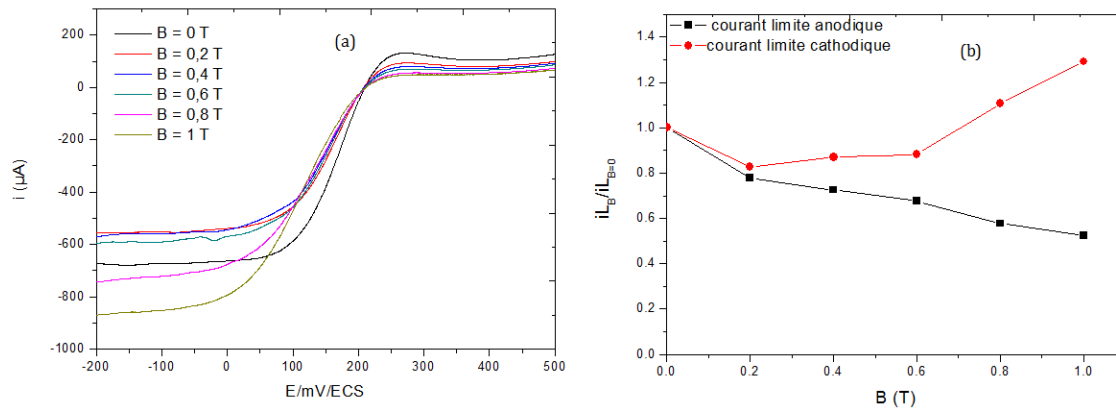


FIGURE 5.9 – (a) : Courbes de voltampérométrie cyclique d'une électrode Pt/film-PANI à $B = 0 \text{ T}$ dans une solution de ferri-ferrocyanure pour différentes valeurs de champ $B_{//}$. (b) : $iL_B/iL_{B=0}$ du courant anodique et cathodique du CV de la figure (5.9a), $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$. Aux potentiels $E = -100 \text{ mV/ECS}$ et $E = 500 \text{ mV/ECS}$.

On a représenté à la figure (5.9) des courbes courant-potential de la réaction d'oxydation et réduction du système ferri-ferrocyanure de concentration $C = 0.1 \text{ mol/L}$, pour différentes

valeurs du champ magnétique appliqué parallèlement à l'électrode recouverte d'un film de PANI électrodéposé sans champ magnétique noté (Pt/film-PANI à $B = 0 T$).

On remarque que l'application du champ magnétique conduit à une diminution du courant limite anodique lorsque l'intensité du champ augmente (figure 5.9a).

Pour le courant limite cathodique il y a une diminution du courant aux faibles amplitudes de l'induction, mais une fois que le champ $B \geq 0,2 T$, on obtient une augmentation importante du courant cathodique (figure 5.9a).

Pour mieux illustrer le phénomène, on prélève respectivement les valeurs du courant limite cathodique et anodique pour chaque valeur du champ magnétique appliqué aux potentiels $E = -100 mV/ECS$ et $E = 500 mV/ECS$ (5.9).

Les courbes du courant limite anodique pour différentes concentrations de ferri-ferrocyanure, sont représentées à la figure (5.10).

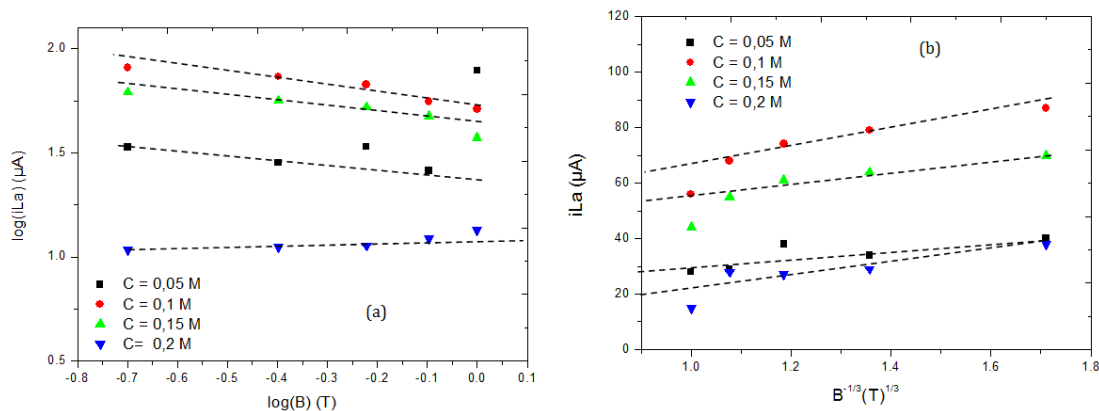


FIGURE 5.10 – (a) : Représentation de $\log(iL_a)$ en fonction de $\log(B)$, (b) : Variation du courant limite anodique en fonction de $B^{-1/3}$ pour différentes concentrations de ferri-ferrocyanure, au potentiel $E = 500 mV/ECS$, avec $B_{//}$.

La représentation $\log - \log$ (figure 5.10a) donne des droites dont la pente moyenne est égale à $-0,29$, une valeur proche de $-1/3$, les résultats obtenus sont reporté sur le tableau (5.3).

TABLE 5.3 – les pentes et les coefficients de régression linéaire obtenus à partir des courbes de la figure.(5.10a).

C (mol/L)	0,05	0,1	0,15	0,2
pente	$-0,20 \pm 0,02$	$-0,30 \pm 0,02$	$-0,28 \pm 0,01$	$-0,32 \pm 0,02$
R^2	0,995	0,944	0,823	0,950

Sur la figure (5.10b) sont représentées les valeurs du courant limite anodique iL_a en fonction de B à la puissance $-1/3$ pour différentes valeurs de concentrations de ferri-ferrocyanure.

Ceci montre qu'avec l'électrode recouverte du film de PANI, la convection engendrée par le champ magnétique génère un courant limite anodique proportionnelle au champ à la puissance $-1/3$. En revanche pour le courant limite cathodique, la proportionnalité du courant limite suit une loi en $B^{1/3}$ pour les valeurs de B élevées (figure 5.11), résultat identique à celui d'une électrode de platine nue dans une solution de ferri-ferrocyanure.

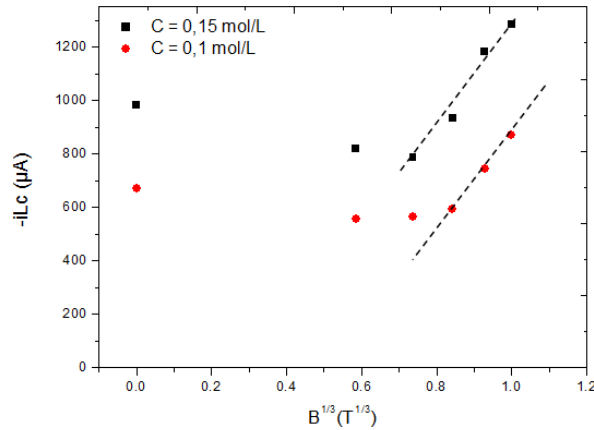


FIGURE 5.11 – Le courant limite cathodique en fonction de $B^{1/3}$ pour deux concentrations de ferri-ferrocyanure, avec $B_{//}$, au potentiel $E = -100 \text{ mV/ECS}$.

5.4.2.2 Variation de l'orientation du champ magnétique

Afin de montrer que ce phénomène ne dépend pas de la configuration du champ B par rapport à l'électrode, nous avons effectué des expériences avec un champ perpendiculaire. Les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues dans ce cas sont représentées à la figure (5.12). On remarque le même comportement du courant limite anodique que le cas précédent, c'est-à-dire une diminution du courant lorsque le champ magnétique augmente.

Coté cathodique les variations du courant limite en fonction du champ sont beaucoup plus compliqués, celui-ci diminuant pour les champs faibles puis augmentant pour les champs les plus élevés.

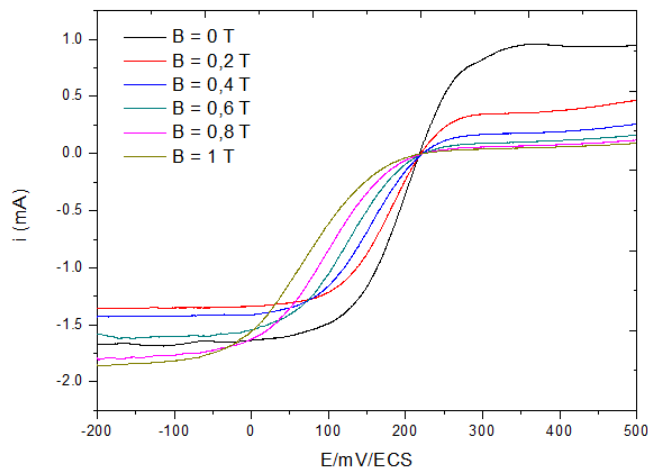


FIGURE 5.12 – Courbes de voltampérométrie cyclique d’une électrode Pt/film-PANI à $B = 0$ T dans une solution de ferri-ferrocyanure pour différentes valeurs de champ B_{\perp} . $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,2 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$.

On a représenté à la figure (5.13) les courbes $iL_B/iL_{B=0}$ pour les potentiels $E = -100 \text{ mV/ECS}$ et $E = 500 \text{ mV/ECS}$.

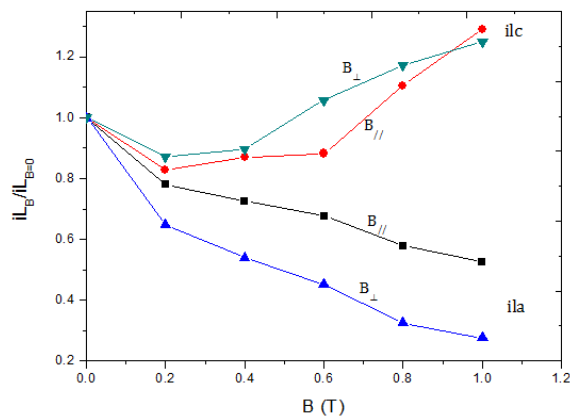


FIGURE 5.13 – $iL_B/iL_{B=0}$ des courant limites anodique et cathodique avec les deux configurations du champ magnétique, $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$. Aux potentiels $E = -100 \text{ mV/ECS}$ et $E = 500 \text{ mV/ECS}$

Dans les domaines de potentiel de polarisation élevé l’évolution des courants limites est identique pour les deux type de configuration du champ magnétique par rapport à l’électrode de travail recouverte du film de PANI.

5.4.2.3 Variation de la nature de l'électrode de travail

Dans cette partie le but est d'étudier l'influence de la nature de l'électrode de travail recouverte du film de PANI sur le comportement des courants anodique et cathodique observés, au cours de la réaction d'oxydoréduction du système de ferri-ferrocyanure. Pour ceci nous avons reproduit la même expérience que celle développée au paragraphe (5.3.2.2) sur une électrode de carbone vitreux figure (5.14) recouverte d'un film de PANI de même épaisseur.

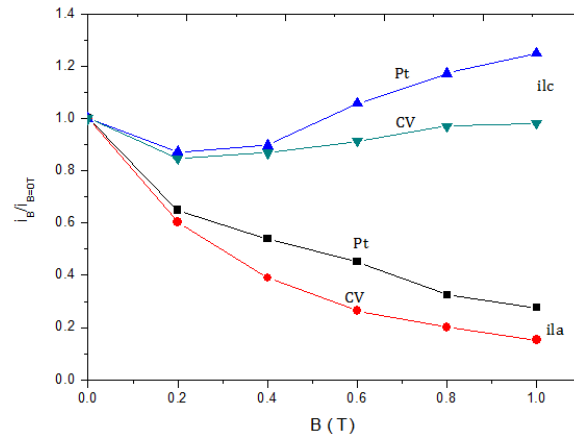


FIGURE 5.14 – iL_B/iL_B des courants limites anodique et cathodique obtenus sur des électrodes Pt/film-PANI et l'électrode Cv/film-PANI, $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_c(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$. Aux potentiels $E = -100 \text{ mV/ECS}$ et $E = 500 \text{ mV/ECS}$, avec (B_{\perp}).

Comme le montre la figure (5.14) l'évolution des courants limites obtenus sur l'électrode de platine et carbone vitreux recouverte du film est similaire. Ceci confirme que la diminution du courant limite anodique n'est pas liée à la nature de l'électrode de travail recouverte du film.

5.4.2.4 Variation de l'épaisseur du film

Dans ce paragraphe, des dépôts du film de PANI de différentes épaisseurs sont réalisés en absence et en présence d'un champ magnétique (B_{\perp}). Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau (5.4).

TABLE 5.4 – Epaisseur des trois dépôts de film de PANI électrodéposé sur l'électrode de platine.

Epaisseur (μm)	5 cycles	10 cycles	20 cycles
B = 0 T	0,10	1,10	8,62
B = 1 T	0,24	1,34	9,20

Après l'analyse des voltammogrammes obtenu au cours de la réaction d'oxydoréduction de

ferri-ferrocyanure avec ces dépôts, on constate que les valeurs des courants limites anodique et cathodique augmentent avec l'épaisseur du film déposé sur l'électrode. Ceci est en accord avec le résultat de la variation du nombre de cycles (chapitre 5), plus le film devient épais et plus il devient ordonné, c'est la raison pour laquelle le courant est important, surtout pour les films synthétisés en présence du champ magnétique. A la figure (5.15) on a représenté une étude comparative des courants limites anodique et cathodique obtenu sur trois épaisseurs différentes du film électrodéposé sur une électrode de platine à savoir :

- $e = 0 \mu m$, absence de dépôt (une électrode de platine nue (Pt)).
- $e = 0,10 \mu m$, film électrodéposé à $B_{\perp} = 0 T$ (Pt/film-PANI à $B_{\perp} = 0 T$).
- $e = 0,24 \mu m$, film électrodéposé à $B_{\perp} = 1 T$ (Pt/film-PANI à $B_{\perp} = 1 T$).

Les courants limites anodique et cathodique de l'électrode de platine nue sont supérieurs à ceux de l'électrode de platine recouverte du film et ils augmentent en fonction du champ magnétique. Pour les électrodes modifiées par le dépôt, le courant limite cathodique évolue progressivement lorsque le champ magnétique $B \geq 0,2 T$.

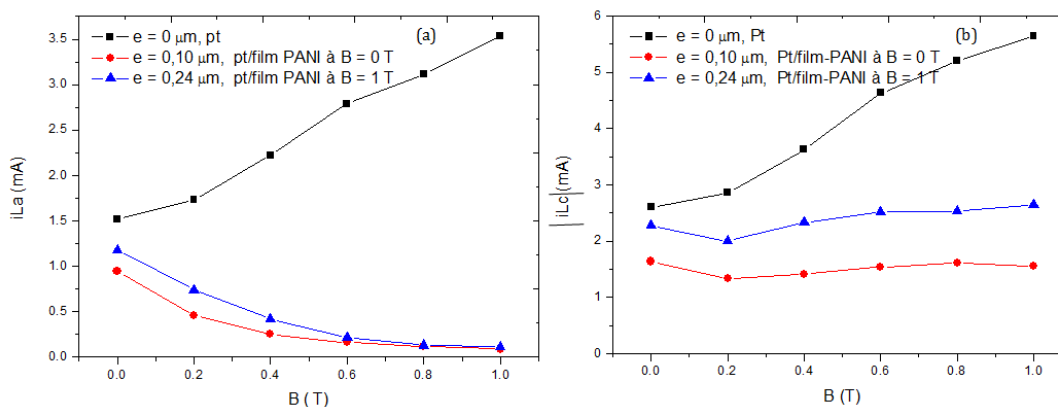


FIGURE 5.15 – Variation des courants limites, (a); anodique à $E = 0,5 V/ECS$ et (b) : cathodique à $E = 0 V/ECS$ en fonction de B_{\perp} : pour une électrode de Pt nue, Pt/film PANI à $B = 0 T$ et Pt/film-PANI à $B = 1 T$.

Quand au courant limite anodique, il tend vers zéro lorsque le champ magnétique devient important, c'est comme si le champ appliqué lors de la réaction bloquait le processus d'électrolyse. Les courbes représentant par les courants limites anodique ont la même allure pour $e = 0,10 \mu m$ et $e = 0,24 \mu m$, il existe une légère différence aux champs faibles, mais à partir de $B \geq 0,6 T$ les deux courbes se superposent. Cette différence des courants peut s'expliquer par la modification de la morphologie du film (figure 4.4) déjà observée par l'imagerie MEB, le film synthétisé en présence du champ magnétique présente des pores de dimension plus grande où les ions électroactifs peuvent s'infiltrer plus facilement sur le film, c'est la raison

pour laquelle le courant est plus élevé aux champs faibles.

5.4.3 Validation par électrode tournante

La rotation de l'électrode tournante crée une convection qui entraîne la solution de ferri-ferrocyanure vers l'électrode de travail, ceci provoque une augmentation de l'intensité du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Pour l'électrode tournante, les équations hydrodynamiques et l'équation de diffusion convective ont pu être résolues de façon rigoureuse, en régime stationnaire. A partir d'une résolution analytique des équations bilan, le courant limite est donné par l'équation de Levich [101] :

$$i_L = 0,620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C^* \quad (5.8)$$

où :

n , nombre d'électrons

D , coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($cm^2.s^{-1}$)

C^* , concentration des espèces électroactives dans la solution ($mol.cm^{-3}$)

ν , viscosité cinématique ($cm^2.s^{-1}$)

A , la surface de l'électrode (cm^2)

ω , vitesse de rotation ($rad.s^{-1}$)

À la figure (5.16) on a représenté le courant limite anodique en fonction de $\omega^{-1/2}$.

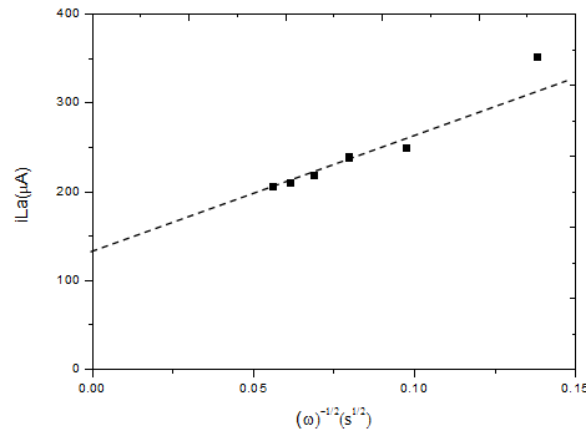


FIGURE 5.16 – Variation du courant limite anodique en fonction de $\omega^{-1/2}$. L'épaisseur du film $e = 0,10 \mu m$, dans une solution de $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0.1 mol/L + [KCl] = 0.5 mol/L$.

On obtient une droite, qui montre que la densité de courant limite anodique de diffusion

est proportionnelle à $\omega^{-1/2}$. Ceci est en accord avec les résultats des expériences précédentes ou la diminution de courant a été engendrée par la convection magnétique, avec une loi en $B^{-1/3}$.

En utilisant une électrode tournante Diuc et al. [118] ont étudié l'effet catalytique du film de PANI synthétisé dans des solutions contenant des ions différents lors de la réaction d'oxydoréduction d'hydroquinone/quinone. Ils obtiennent une différence de densité de courant et attribuent cette différence à la morphologie des films.

La diminution du courant a été rapportée dans la littérature sur l'électrodéposition d'alliage. Devos et al. [28] ont étudié l'influence du champ magnétique sur l'électrodéposition du nickel en solution de Watts contenant un inhibiteur organique le butyne-diol (BD). Ils montrent qu'en régime stationnaire, le champ magnétique entraîne une diminution sensible du courant d'électrodéposition en présence de BD. Le champ magnétique engendre une convection importante au voisinage de l'électrode qui augmente la vitesse d'arrivée de l'espèce inhibitrice par diffusion.

Dans la suite une investigation en impédance électrochimique sera réalisée pour confirmer et approfondir la cause de la diminution du courant limite anodique.

5.4.4 Mesure de l'impédance électrochimique

5.4.4.1 Phénomène d'adsorption

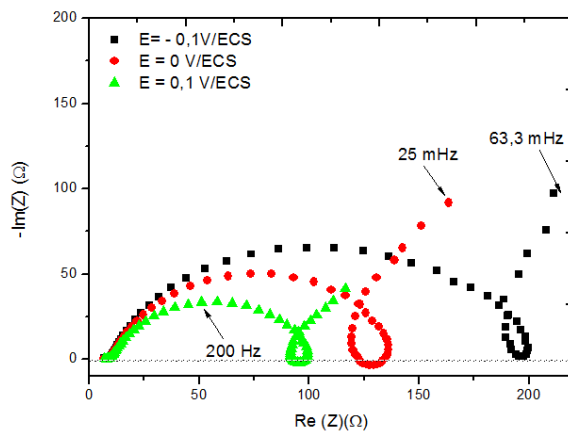


FIGURE 5.17 – Les diagrammes de Nyquist de l'électrode Pt/film-PANI à $B = 0 T$ dans une solution de $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$, avec différentes valeurs de potentiels, à $B_{\perp} = 0,9 T$. Électrode platine $S = 0,2 \text{ cm}^2$

La figure (5.17) présente les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus avec une électrode recouverte du film de PANI dans une solution de ferri-ferrocyanure de concentration $C = 0,1 \text{ mol/L}$, pour différentes valeurs de potentiel en présence d'un champ magnétique $B_{\perp} = 0,9 \text{ T}$. Ces diagrammes sont constitués essentiellement de trois parties caractéristiques, à hautes fréquences a lieu un phénomène capacitif qui est du au transfert de charges, puis aux moyennes fréquences un phénomène inductif résultant d'un processus d'adsorption des espèces électroactives sur l'électrode recouverte du film de PANI et enfin à basses fréquences une réponse diffusionnelle due au transport de matière.

L'étude de l'influence du champ magnétique sur le processus d'adsorption n'est pas abordée dans ce paragraphe. Nous présentons uniquement la variation de l'amplitude de la boucle inductive du ou des processus d'adsorption à la surface de l'électrode, qui varie avec le potentiel de polarisation.

Par la suite on s'intéressera à l'évolution de la résistance de transfert de charge, en modifiant le potentiel de polarisation et le temps d'immersion de l'électrode de travail dans la solution.

5.4.4.2 Variation du potentiel

L'analyse des digrammes d'impédance nous a permis de modéliser les résultats de l'impédance à l'aide du circuit équivalent de Randles. Avec le logiciel ZSimpwin 3.60, on détermine les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} et la résistance de la solution R_s .

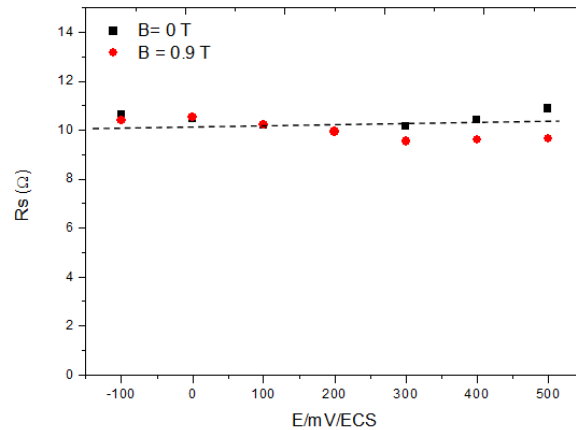


FIGURE 5.18 – Résistance de la solution de ferri-ferrocyanure en absence et en présence du champ magnétique B_{\perp} , pour différentes valeurs de potentiel, $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$.

La résistance de la solution R_s (figure 5.18) est sensiblement constante en fonction du potentiel et du champ magnétique, avec $R_s = 10 \Omega$.

Pour montrer l'existence d'une influence ou pas du champ magnétique sur le paramètre R_{tc} , on a effectué deux manipulations à $B = 0 T$ et $B_{\perp} = 0,9 T$ à deux temps différents et en inversant l'ordre d'application de l'induction magnétique entre les deux manipulations.

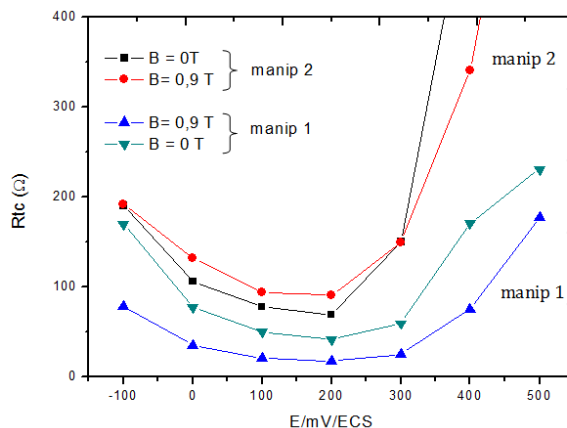


FIGURE 5.19 – La résistance de transfert de charge en fonction du potentiel à $B = 0 T$ et $B_{\perp} = 0,9 T$, $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 mol/L + [KCl] = 0,5 mol/L$.

Pour la première manipulation, après l'immersion de l'électrode recouverte du film dans la solution de ferri-ferrocyanure, on commence, l'expérience avec $B_{\perp} = 0,9 T$ qui dure à peu près $t = 1 h 30 min$, ensuite avec la même électrode on effectue la même expérience avec $B = 0 T$. Pour la deuxième manipulation, on a effectué l'inverse en commençant avec $B = 0 T$ ensuite avec $B_{\perp} = 0,9 T$. Pendant la réalisation des expériences l'électrode reste toujours immergée dans la solution de ferri-ferrocyanure. On obtient des courbes similaires (figure 5.19), la résistance de transfert de charge diminue lorsque le potentiel augmente, passe par un minimum puis croît avec l'augmentation du potentiel. On remarque que la différence sur la valeur de la résistance de transfert de charge n'est pas due à l'induction magnétique, puisque les valeurs de R_{tc} ne sont pas toujours inférieures en présence du champ magnétique. Sur la figure (5.20) sont représentées les valeurs du produit $R_{tc} \cdot i$ pour différents potentiels avec et sans champ magnétique ($B = 0 T$ et $B_{\perp} = 0,9 T$), les deux courbes se superposent, ce qui montre que le champ magnétique n'a pas d'influence sur la résistance de transfert de charge du système électrochimique.

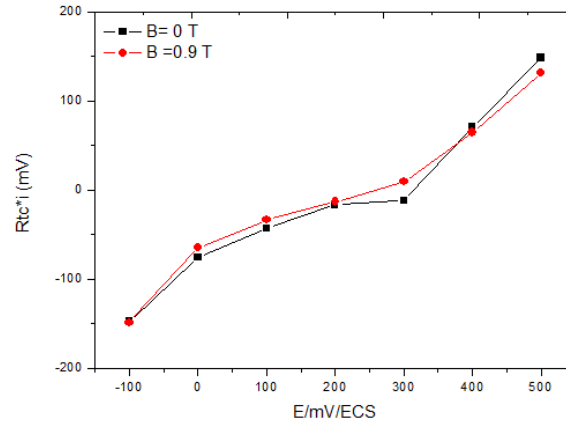


FIGURE 5.20 – Le produit $R_{tc} \cdot i$ en fonction de E pour deux valeurs de champ magnétique, $B = 0 T$ et $B_{\perp} = 0,9 T$. La concentration de la solution $[F_e(CN)_6^{3-}] = [F_e(CN)_6^{4-}] = 0,1 mol/L + [KCl] = 0,5 mol/L$.

Pour confirmer l'absence d'influence du champ magnétique sur la résistance de transfert de charge, on s'intéresse au cas où le courant est nul c'est-à-dire le cas où le potentiel appliqué à l'électrode est égal au potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$. Deux manipulations sont réalisées également à deux intervalles de temps de la journée au potentiel $E_{\text{éq}}$ à différentes intensités du champ magnétique (figure 5.21).

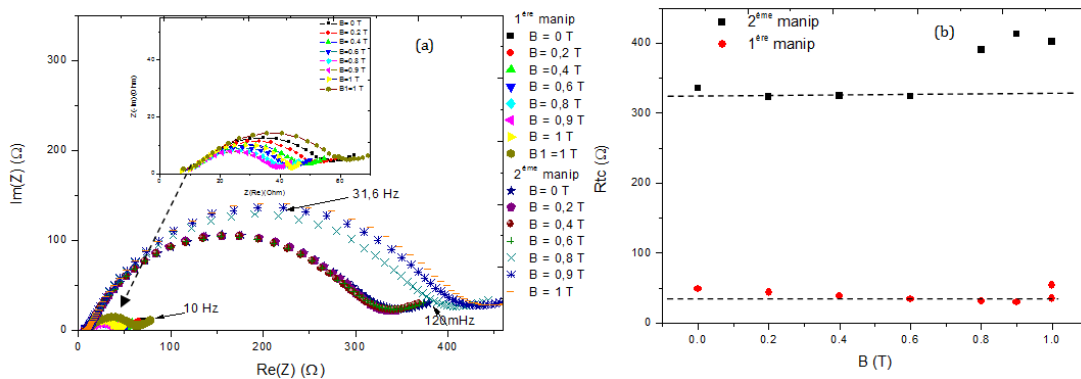


FIGURE 5.21 – Les courbes d'impédance de l'électrode de Pt/film-PANI à $B = 0 T$ dans une solution de $F_e(CN)_6^{3-} = F_e(CN)_6^{4-} = 0,2 mol/L + [KCl] = 0,5 mol/L$ à différents champ magnétique (B_{\perp}) à $E = E_{\text{éq}}$. (a) : diagrammes de Nyquist, (b) : $R_{tc} = f(B)$.

On observe que la résistance de transfert de charge reste plus ou moins constante lorsque le champ magnétique augmente. Par contre on obtient une grande différence sur l'amplitude de la boucle de transfert de charge (figure 5.21a) ainsi que sur la valeur de la résistance de transfert de charge (figure 5.21b) des deux expériences. Ceci nous montre clairement que le temps d'immersion de l'électrode recouverte du film de PANI dans la solution de ferri-ferrocyanure joue un rôle important sur la valeur de la résistance de transfert de charge.

5.4.4.3 Variation du temps à $E = E_{\text{éq}}$

Sur la figure (5.22) sont représentés les diagrammes de Nyquist obtenus à différents temps d'immersion de l'électrode dans la solution de ferri-ferrocyanure au potentiel d'équilibre à $B = 0 T$. On observe les mêmes phénomènes, c'est-à-dire une augmentation de l'amplitude de la boucle et de la résistance de transfert de charge en fonction du temps.

Des études réalisées en spectroscopie d'impédance électrochimiques [119] montrent que la résistance de transfert de charge du système de ferri-ferrocyanure sur une électrode de platine nue augmente avec le temps à cause de l'adsorption des espèces électroactives sur l'électrode nue.

Avec l'électrode recouverte du film-PANI, le même phénomène se produit, les ions électroactifs s'adsorbent sur le film de PANI et bloquent le processus de diffusion ce qui entraîne la diminution du courant limite anodique observé sur les courbes de voltampérométrie cyclique.

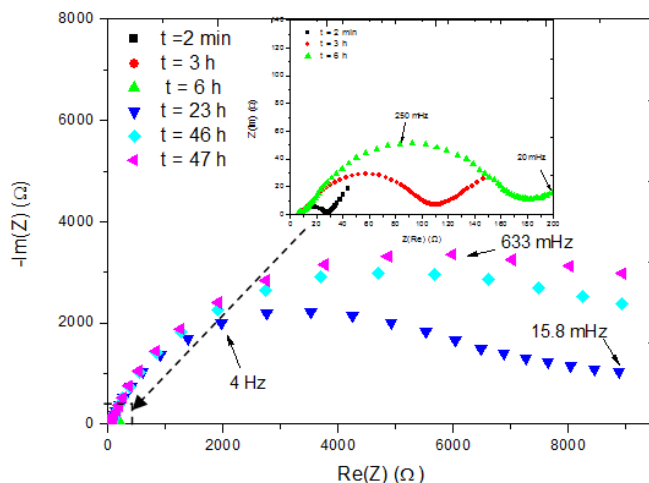


FIGURE 5.22 – les courbes d'impédance de l'électrode de Pt/PANI à $B = 0 T$ dans une solution de $F_e(CN)_6^{3-} = F_e(CN)_6^{4-} = 0,2 \text{ mol/L} + [KCl] = 0,5 \text{ mol/L}$ à différents temps, $E = E_{\text{éq}}$.

5.5 Discussion des résultats

Les propriétés électrochimiques de l'électrode recouverte du film-PANI ont été vérifiées par voltammétrie cyclique dans une solution molaire d'acide chlorhydrique avant et après les mesures relatives à l'impédance électrochimique. Avant toute autre mesure un voltammogramme cyclique a été enregistré dans le domaine de potentiel $E = -200 \text{ mV}/ECS$ à $E = 800 \text{ mV}/ECS$ avec une vitesse de balayage de $V_b = 100 \text{ mV/s}$.

La courbe enregistrée est comparée à un voltammogramme cyclique obtenu de la même ma-

nière mais après les mesures de SIE, afin de vérifier la stabilité du film (figure 5.23).

Après que le film a été en contact avec les ions ferri-ferrocyanure, on observe sur la courbe enregistrée après les mesures de SIE l'apparition de deux petits pics en oxydation et en réduction autour du potentiel $E = 400 \text{ mV/ECS}$. Ces pics peuvent être dus à des traces d'ions $F_e(CN)_6^{3-}$ et $F_e(CN)_6^{4-}$ dans le film de polyaniline [119, 120]. L'amplitude de ces pics est très faible comparée avec la charge du film de PANI, ce qui signifie que les ions $F_e(CN)_6^{3-}$ et $F_e(CN)_6^{4-}$ n'ont pas été incorporés de manière irréversible en grande quantité dans le film de PANI pendant les mesures relatives à SIE.

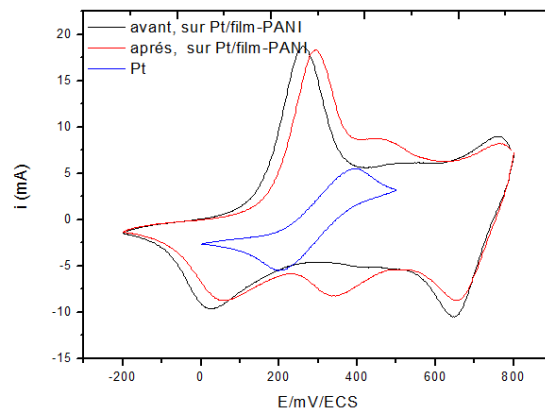


FIGURE 5.23 – Courbes de voltammogramme cyclique de l'électrode *pt/film-PANI* dans 1 M de HCl avant et après les mesures de l'EIS et la synthèse de ferri-ferrocyanure sur l'électrode de platine, Vitesse de balayage $V_b = 100 \text{ mV/s}$

5.5.1 Paramètres de diffusion

À partir de la figure (5.16) de l'électrode tournante on détermine la pente de la droite $iL_a = f(\omega^{-1/2})$ qui nous permet de calculer la valeur du coefficient de diffusion de la réaction d'oxydation du couple ferri-ferrocyanure suivant la relation :

$$D_{ox} = \left(\frac{\text{pente}}{0,620nFA\nu^{-1/6}C^*} \right)^{3/2} \quad (5.9)$$

C'est qui nous donne $D_{ox} = 6,69.10^{-6} \text{ (cm}^2.\text{s}^{-1}\text{)}$, ce résultat est proche à la valeur trouvée dans la littérature $D_{ox} = 7,63.10^{-6} \text{ (cm}^2.\text{s}^{-1}\text{)}$ [121].

Le coefficient de diffusion peut également être déterminé à partir de l'expression de l'impédance de diffusion Z_W .

Dans le domaine basses fréquences l'impédance de diffusion est donnée par la relation

suivante [120] :

$$Z_w = \eta(\omega)^{-1/2}(1 - j) = \eta(\omega)^{-1/2} - j\eta(\omega)^{-1/2} \quad (5.10)$$

où

η , est le paramètre de Warburg donnée par la relation suivante :

$$\eta = \frac{RT}{\sqrt{2}n^2F^2A} \left(\frac{1}{C_{ox}D_{ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_{Red}D_{Red}^{1/2}} \right) \quad (5.11)$$

En supposant que

$$D_{ox} = D_{Red} = D \quad \text{et} \quad C_{ox} = C_{Red} = C^* \quad (5.12)$$

La combinaison des équations 5.11 et 5.12 donne l'expression du coefficient de diffusion.

$$D = \frac{2R^2T^2}{n^2F^4A^2C^{*2}\eta} \quad (5.13)$$

L'équation (5.10) montre que la partie réelle et la partie imaginaire de Z_W sont inversement proportionnelle à la racine carrée de la pulsation ω .

Le paramètre de Warburg du système redox η est égal à la pente des droites $R_e(Z_W) = f(\omega^{-1/2})$ et $Im(Z_W) = f(\omega^{-1/2})$. Une fois la valeur de η déterminée, on peut calculer le coefficient de diffusion à partir de l'équation (5.13). La figure (5.24) représente l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du potentiel.

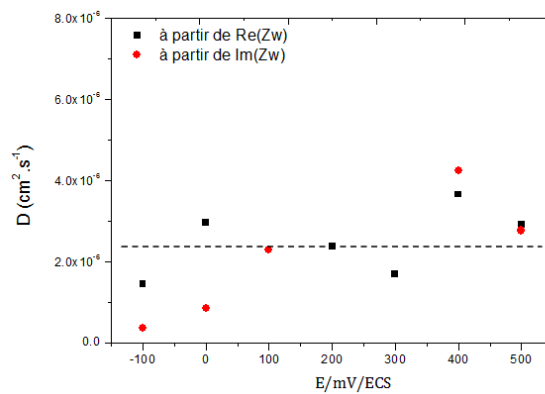


FIGURE 5.24 – Coefficient de diffusion en fonction de E sur $Pt/film-PANI$ à $B = 0 T$.

Comme prévu (équation 5.13), le coefficient de diffusion est presque indépendant du potentiel, néanmoins la valeur moyenne est inférieure à celle trouvée par la méthode de l'électrode tournante. Ce résultat est en accord à celui rapporté par Sundford et al. [120] à partir d'une

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence du champ magnétique sur le coefficient de transfert de charge, de la réaction d'oxydoréduction du couple $F_e(CN)_6^{3-}$ et $F_e(CN)_6^{4-}$ sur une électrode de platine recouverte d'un film de PANI.

Les résultats obtenus en régime stationnaire montrent une diminution du courant limite anodique et une augmentation du courant limite cathodique.

Des mesurés réalisées en impédance électrochimique ont confirmé que la diminution du courant anodique observé n'est pas due à l'induction magnétique mais au temps d'immersion de l'électrode Pt/PANI dans la solution de ferri-ferrocyanure.

Les ions ferrocyanures s'infiltrèrent dans le film de PANI à travers les pores et s'adsorbent.

Chapitre 6

Modélisation de la susceptibilité magnétique des états d'oxydations de la polyaniline

6.1 Introduction

Un polymère est constitué d'un très grand nombre d'atomes en interaction et, pour en trouver l'énergie totale, il faut résoudre l'équation de Schrödinger. La résolution est impossible pour les systèmes multiélectroniques. C'est pourquoi de nombreuses méthodes ont été développées afin d'obtenir des solutions approchées de cette équation. Dans cette thèse, on utilise une méthode moderne qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présentera d'abord quelques généralités sur la méthode DFT et les fonctionnelles. Ensuite, on exposera les susceptibilités magnétiques théoriques obtenues pour l'aniline et les états d'oxydation de la polyaniline en faisant varier le nombre de monomères.

6.2 Généralités sur la méthode DFT

6.2.1 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger décrit une particule par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (6.1)$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad (6.2)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième au potentiel. Dans notre cas, nous utiliserons l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) qui, pour un système à N électrons et M noyaux, s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (6.3)$$

\hat{H} étant l'opérateur hamiltonien pour le système formé de M noyaux et de N électrons. Les coordonnées \vec{r}_i regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron i , les coordonnées \vec{R}_j celles du noyau j . \hat{H} peut se décomposer ainsi (en unité atomique) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^M \frac{\nabla_k^2}{M_k} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (6.4)$$

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e et celle des noyaux \hat{T}_n . Les termes restant désignent les énergies potentielles qui se répartissent en trois sommations : un premier attractif dû à l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons \hat{V}_{ne} deux autres répulsifs résultant des interactions coulombiennes, l'un de type électron-électron \hat{V}_{ee} l'autre attaché aux interactions noyau-noyau \hat{V}_{nn} . Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation (6.4) dans le cas des systèmes polyélectroniques à n corps, il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices.

Pour résoudre cette équation, de nombreux calculs en physique de la matière sont basés sur des approximations :

- Approximation Born Oppenheimer
- Approximation orbitale

Une solution tenant compte de la corrélation pour de grands systèmes moléculaires et qui permet de résoudre le système en fonction de sa densité monoélectronique, est apportée par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [122, 123].

6.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Au cours des trente dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (\ll *Density Functional Theory* \gg), venant compléter les méthodes Hartree-Fock (HF) et post HF, s'est révélée comme particulièrement performante. Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

- Elle inclut dans son formalisme la corrélation électronique.
- Elle peut-être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents, ioniques.
- L'aspect monoélectronique permet de donner une interprétation \ll *chimique* \gg de la fonction d'onde.

Dans le cas des méthodes HF et post-HF, on exprime l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde Ψ , alors que dans le cas de la DFT, l'énergie sera une fonctionnelle de la densité électronique ρ du système. Avant de passer aux fondements de la DFT, il nous faut définir ce qu'est la densité électronique.

6.2.3 Définition de la densité électronique

En tant que particule isolée, l'électron ne peut pas être localisé, nous parlerons plutôt de sa probabilité de présence dans un élément de volume dr , définissant ainsi la densité électronique ρ . En fait, les électrons sont considérés dans leur ensemble (nuage électronique) et la densité électronique localisera les régions de l'espace où la présence des électrons est la plus probable. Cette probabilité de présence sera définie comme étant l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde. Il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales (x, y, z) . Cette quantité s'annule à l'infini ; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons N :

$$\rho(r \rightarrow \infty) \quad (6.5)$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (6.6)$$

Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable (mesurable). La densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'utiliser une valeur approchée de ce potentiel d'échange-corrélation.

6.2.4 Fonctionnelles d'échange et corrélation

Deux types d'approximations de l'énergie d'échange et corrélation existent : l'approximation de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA.

LDA : La fonctionnelle d'échange-corrélation est une grandeur physique dépendant de la densité électronique locale. Afin d'obtenir une bonne approximation de cette fonction, elle doit reproduire au mieux les caractéristiques physiques du trou d'échange-corrélation. Elle est basé sur les propriétés d'un gaz homogène d'électrons.

GGA : Elle permet d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. L'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés.

Une fonctionnelle hybride est un élément d'une classe d'approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation, introduite en 1993 par Axel Becke [124], utilisé au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La caractéristique de la fonctionnelle est une combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. Son utilisation permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis les vingt dernières années le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique. Dans ces travaux on utilisera trois types de fonctionnelles qui sont : B3LYP, PBE1PBE et B3PW91.

6.3 La susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique totale χ_{total} d'une molécule est composée d'une composante paramagnétique χ_{para} et d'une composante diamagnétique χ_{dia} suivant la relation :

$$\chi_{total} = \chi_{para} + \chi_{dia} \quad (6.7)$$

6.3.1 Mesure de la susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique, notée χ est une grandeur sans dimension, qui est définie comme la faculté de l'échantillon à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique. L'aimantation \vec{M} est proportionnelle à l'excitation magnétique appliquée \vec{H} et le coefficient de proportionnalité correspond à la susceptibilité magnétique des matériaux.

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (6.8)$$

Selon la valeur de la susceptibilité, on peut distinguer plusieurs types de magnétisme : Si χ est négatif, on dit que l'échantillon dans lequel apparait l'aimantation est diamagnétique.

Si χ est nul, on a du vide.

Si χ est positif, l'échantillon est dit paramagnétique.

Pour nos expériences, on a utilisé une balance de susceptibilité magnétique modèle Mark 1 MSB (figure 6.1). La mesure peut être effectuée sur une large gamme de matériaux diamagnétiques et paramagnétiques qui peuvent être des solides, des liquides ou des gaz. Une fois que le tube de l'échantillon contenant le film de PANI est placé dans la balance on obtient une lecture immédiate de la valeur de l'échantillon (R) et du tube vide (R_0).

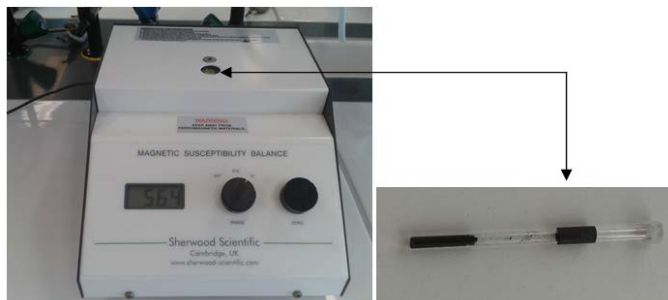


FIGURE 6.1 – la balance de la susceptibilité magnétique et le tube utilisé pour les échantillons.

Ensuite la susceptibilité massique est déterminée en utilisant la relation suivante :

$$\chi_m = \frac{C_{Bal} \cdot \ell \cdot (R - R_0)}{10^9 \cdot m} \quad \text{avec} \quad \chi_m = \frac{\chi}{m} \quad (6.9)$$

où

ℓ , représente : la hauteur de l'échantillon (cm) $\geq 1,5$ cm .

m , la masse de l'échantillon (g).

$R_0 = -33$, la lecture du tube vide.

R , la lecture du tube avec l'échantillon.

$C_{Bal} = 1,14$ est une constante d'étalonnage de la balance.

La susceptibilité molaire est déterminée en utilisant la relation suivant :

$$\chi_M = \frac{\chi \cdot M}{\rho} \quad (6.10)$$

où M : est la masse molaire.

ρ : la masse volumique (en g/cm^3).

6.3.2 Calcul de la susceptibilité magnétique

Dans ce travail, χ_{total} est obtenue en utilisant le logiciel Gaussian09 [125]. Dans tous les calculs théoriques reportés dans cette thèse, l'état fondamental de la molécule est déterminé

avant de passer au calcul de la susceptibilité magnétique. Une fois trouvée l'énergie d'optimisation, le calcul RMN nous permet d'obtenir la magnétisation ζ qui s'exprime en $(J.T^{-2})$, qui est fonction de la susceptibilité magnétique (sans unité) donné par les expressions suivantes :

$$\zeta = \frac{\chi_{total} V_{mol}}{\mu_0 N_A} \quad \text{où} \quad \chi_{total} = \frac{\zeta \mu_0 N_A}{V_{mol}} \quad (6.11)$$

où, V_{mol} , le volume molaire

μ_0 , la perméabilité du vide

N_A , le nombre d'Avogadro

Pour l'optimisation de la structure de la molécule on utilise la fonctionnelle hybride B3LYP et la base 6-31G**. Les calculs RMN sont effectués avec les fonctionnelles B3LYP, PBE1PBE et B3PW91, dans chaque cas on adopte différents bases 6-311G+ (d, p) et D95+ (d, p).

6.4 Les systèmes étudiés

6.4.1 L'aniline

La structure de la molécule d'aniline est représenté à la figure (6.2).

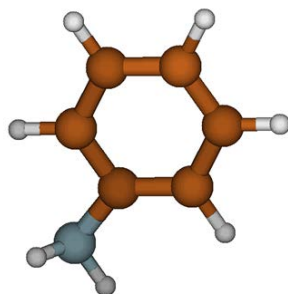


FIGURE 6.2 – La structure de la molécule d'aniline avec le logiciel Molden, les atomes des carbones (en marron), azote (en bleu) et les atomes d'hydrogène (en blanc).

La susceptibilité molaire est déterminée en utilisant la relation suivante :

$$\chi_M = \chi_{total} \frac{M}{\rho} \quad (6.12)$$

où M : est la masse molaire.

ρ : la masse volumique (en g/cm^3).

Les valeurs de la susceptibilité magnétique molaire de l'aniline obtenues pour différentes fonctionnelles et bases sur la géométrie B3LYP /6-31G** sont reportées dans le tableau (6.1).

TABLE 6.1 – la susceptibilité magnétique molaire de l'aniline.

susceptibilité magnétique molaire ($cm^3.mol^{-1}$)					
Fonctionnel/base	6- 311+G(d,p)	D95+(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ
B3LYP	- 83,40.10 ⁻⁵	83,10.10 ⁻⁵	-83,09.10 ⁻⁵	-80,52.10 ⁻⁵	-78,46.10 ⁻⁵
PBE1PBE	-84,50.10 ⁻⁵	-84,50.10 ⁻⁵			
B3PW91	-83,50.10 ⁻⁵	-83,60.10 ⁻⁵			
selon [126]	- 62,4.10 ⁻⁶				
Mesure (solution commerciale)	- 17,8.10 ⁻⁶				

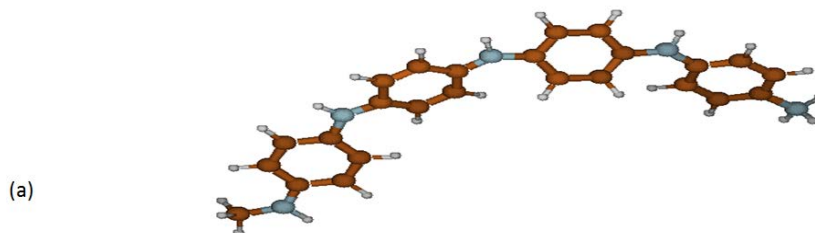
La valeur calculée est supérieure d'un facteur 12-13 par rapport à celle trouvée dans le Handbookhandbook2001fundamentals .

Néanmoins, en augmentant la taille de la base ($cc - pVDZ \rightarrow cc - pVTZ \rightarrow cc - pVQZ$), la valeur calculée évolue dans le bon sens. Etant donné que, dans ce travail, ce n'est pas la valeur quantitative de la susceptibilité qui nous intéresse mais l'évolution de cette propriété en fonction du nombre de monomère, l'étude sera effectuée avec les deux base 6-311G+ (d, p) et D95+ (d, p) afin que les temps de calcul demeurent réalistes pour les polymères considérés, contenant jusqu'à 5 monomères.

6.4.2 Les états d'oxydation de la polyaniline

Comme on l'a déjà expliqué dans le premier chapitre, la polyaniline peut exister dans trois états d'oxydation à savoir, l'éméraldine, la leucoéméraldine et la pernigraniline, qui jouent un rôle fondamental dans le processus de dopage et sont responsables des différentes propriétés physico-chimiques associées à la polyaniline.

On a modélisé les molécules des polymères, en mettant sur les deux extrémités les groupes CH_3 et NH_3^+ , sur les structures moléculaires des états d'oxydation (voir figure.7.3).



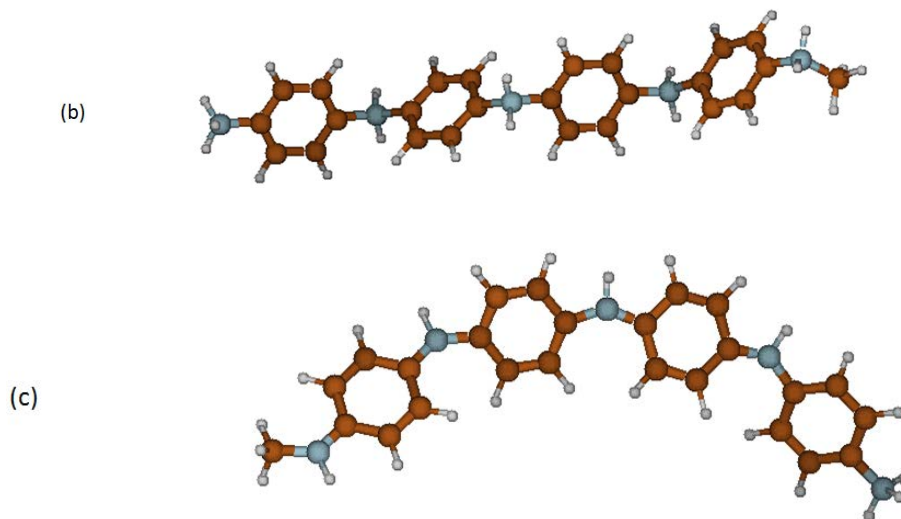


FIGURE 6.3 – les différents états d'oxydation de la polyaniline, (a) : éméraldine, (b) : leucoéméraldine et (c) : pernigraniline

6.5 Evolution de la susceptibilité magnétique avec la taille des polymères

À la figure (6.4), on a représenté la susceptibilité magnétique en fonction du nombre des monomères pour les trois états d'oxydation de la polyaniline en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP et la base 6-311+G (d,p).

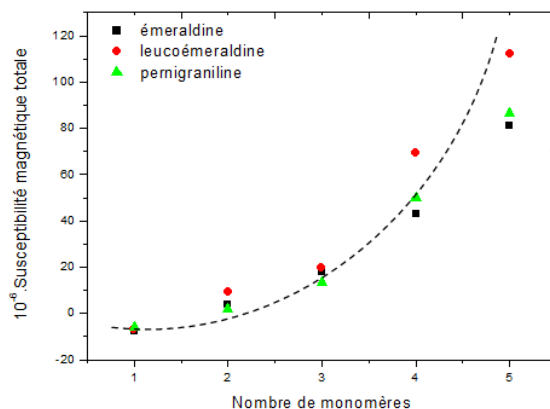


FIGURE 6.4 – La susceptibilité magnétique en fonction du nombre de monomères pour l'éméraldine, la leucoéméraldine et la pernigraniline calculée au niveau B3LYP /6-311+G (d,p).

On observe que la susceptibilité magnétique augmente en passant d'une valeur négative pour $n=1$ à une valeur positive pour $n \geq 2$. L'évolution est similaire pour les trois polymères avec, néanmoins, une augmentation plus rapide pour la leucoéméraldine. Avec la même base, on retrouve les mêmes évolutions de la susceptibilité magnétique en utilisant les différentes fonctionnelles PBE1PBE et B3PW91. avec la base D95+ (d,p), l'augmentation la plus rapide est toujours observée pour la leucoéméraldine mais le même comportement est obtenu également pour l'éméraldine. Dans tout le cas, la susceptibilité magnétique pour la pernigraniline augmente le plus faiblement.

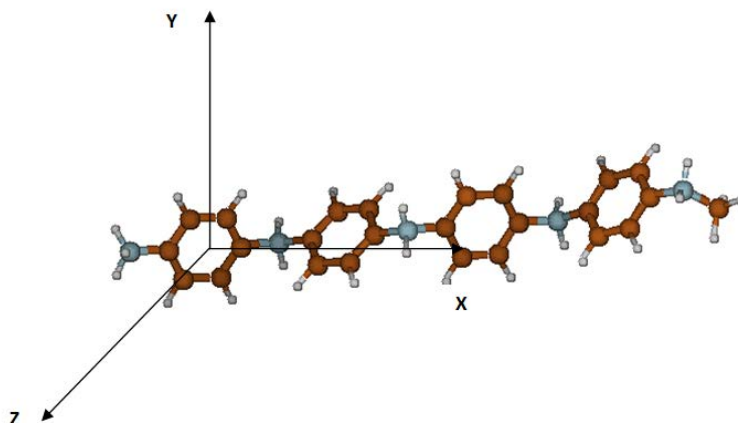


FIGURE 6.5 – la structure de leucoéméraldine et les différents axes d'orientation.

Nous pouvons regarder plus finement les résultats en examinant les composantes XX , YY et ZZ du tenseur de susceptibilité magnétique, l'axe X est dirigé selon la direction d'allongement du polymère. Les axes Y et Z , perpendiculaires à l'axe X , sont deux directions relativement équivalentes puisque l'orientation des cycles benzéniques tourne progressivement autour de l'axe X au fur et à mesure de la progression dans la chaîne (voir figure 6.5).

La composante XX reste faible et ne dépend pas de n . Par contre, pour les deux autres composantes YY et ZZ , l'évolution est similaire (figure 6.6). Ce résultat nous permet de montrer que l'augmentation de χ est due à l'augmentation des composantes YY et ZZ correspondant aux directions perpendiculaires à l'allongement du polymère.

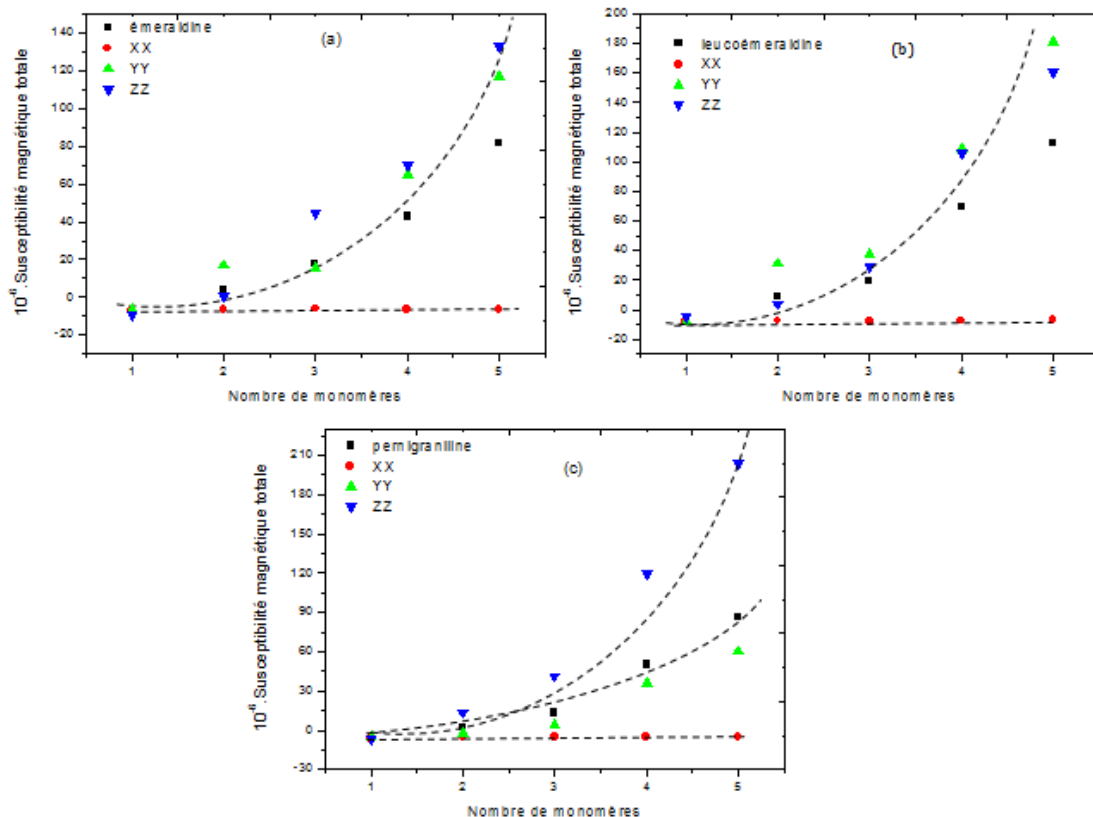


FIGURE 6.6 – Composantes du tenseur de susceptibilité magnétique en fonction du nombre de monomères pour (a) : l'éméraldine, (b) : leucoéméraldine et (c) : la pernigraniline suivant XX , YY et ZZ . calculée au niveau $B3LYP/6-311+G(d,p)$.

A la figure (6.7), on a représenté l'évolution de chaque composante du tenseur de susceptibilité magnétique des trois polymères en fonction du nombre de monomères. On obtient une évolution similaire, pour les trois polymères, des composantes XX et ZZ . Néanmoins, les courbes ont tendance à s'écarter lorsque le nombre de monomères devient important pour la composante ZZ . Mais la différence la plus importante s'obtient pour la composante YY , dont les valeurs sont les plus élevées dans le cas de la leucoéméraldine. Il semble que c'est la composante YY qui impose la hiérarchie de la susceptibilité magnétique entre les différents polymères.

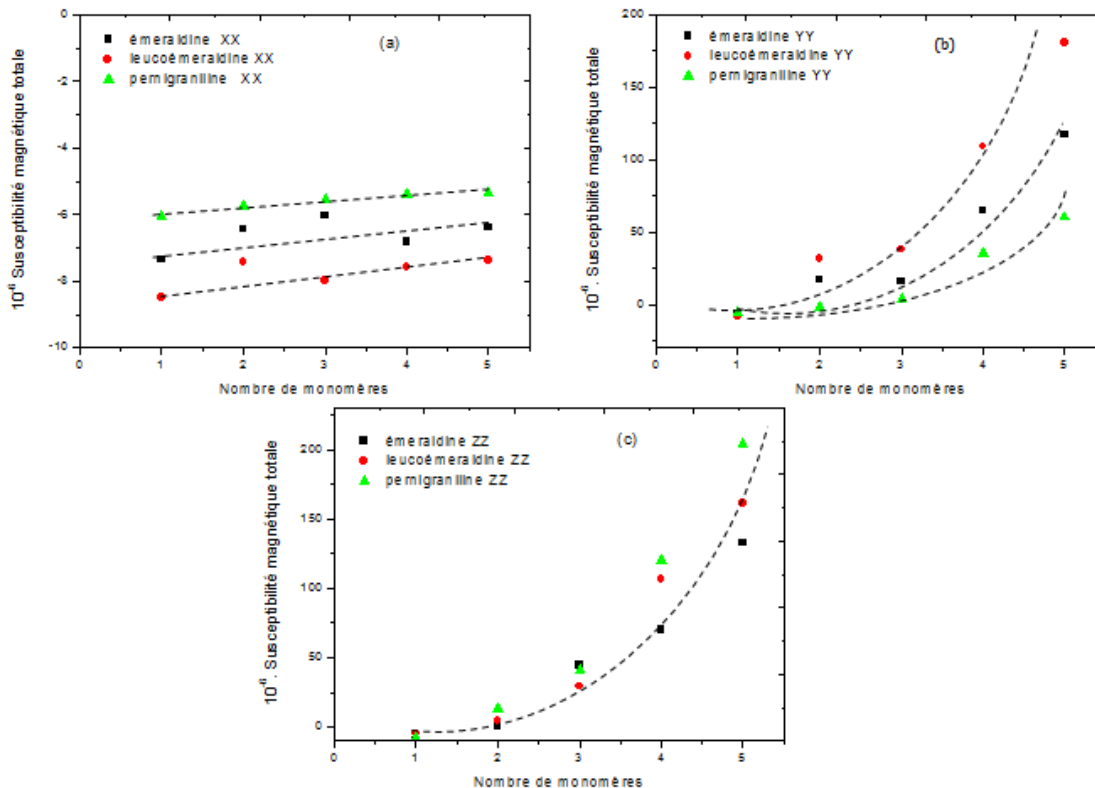


FIGURE 6.7 – Composantes du tenseur de susceptibilité magnétique en fonction du nombre de monomères pour l'émeraüdine, leucoéméraüdine et la pernigraniline suivant, (a) : XX, (b) : YY et (c) : ZZ., calculée au niveau B3LYP /6-311+G (d,p).

6.6 Conclusion

La valeur de la susceptibilité magnétique de l'aniline mesurée est en accord avec la littérature, mais les valeurs calculées étant supérieures d'un facteur 12-13. Le calcul de la susceptibilité magnétique montre que les valeurs pour la leucoéméraüdine évoluent le plus rapidement et que c'est la composante du tenseur YY qui impose la hiérarchie. L'aniline est une solution diamagnétique, mais la polyaniline obtenue au cours de la réaction d'électropolymérisation devient paramagnétique, ce qui confirme la convection magnétique générée par la présence du champ magnétique perpendiculaire, montrée dans les chapitres précédents.

Conclusions générales et perspectives

L'application d'un champ magnétique lors de l'électrolyse conduit à d'importantes modifications de la qualité du matériau obtenu. Ces modifications sont fortement liées à la convection forcée imposée par l'application du champ et qui, dans le cas où la surface est parallèle au champ, résulte de la force de Lorentz et de la force paramagnétique lorsque la surface est perpendiculaire au champ et que l'espèce électro active est paramagnétique.

Dans le prolongement des travaux entrepris dans le laboratoire dans ce domaine, notre étude portait sur l'électropolymérisation de l'aniline sur une électrode soumise à un champ magnétique perpendiculaire. Nous avons examiné le processus de transport de matière et la caractérisation des films électrodéposés en présence et en absence du champ magnétique.

Comme il s'agissait de mettre en évidence les modifications engendrées par le champ magnétique perpendiculaire, nous avons utilisé différentes techniques des mesures électrochimiques : voltampérométrie, chronoampérométrie, spectroscopie d'impédance, et plusieurs méthodes de caractérisation (MEB, AFM, FTIR, XRD) pour accéder à des informations sur la structure du film.

▷ Pendant l'électropolymérisation de l'aniline, le champ magnétique tend à augmenter la vitesse d'arrivée à la surface de l'électrode des espèces électroactives. Cet apport convectif s'accompagne d'une augmentation du courant de diffusion.

Ceci nous a permis :

- d'établir clairement la loi en $B^{2/3}$, observée pour le système de ferri-ferrocyanure et établie pour la première fois pour l'électropolymérisation de l'aniline.
- de confirmer que la cinétique de la réaction d'électrosynthèse de l'aniline est du second ordre en absence du champ magnétique, $j \propto C^{*2}$.
- de trouver une expression générale du courant de diffusion en fonction de la concentration du monomère en absence et en présence d'un champ magnétique, donnée sous la forme $j = aC^{*n} + b$, avec $n = 2$ et $n = 7/3$ sans et avec champ respectivement. En pré-

sence du champ magnétique, l'expression du courant de diffusion est modifiée suivant la loi $j = D^{2/3} C^{*7/3} B^{2/3} d^{5/3}$.

▷ L'augmentation du courant de diffusion s'accompagne également d'une modification sensible de la réponse dynamique obtenue par spectroscopie d'impédance. Les mesures obtenues nous ont permis de démontrer que le champ magnétique est sans influence sur les valeurs des résistances de transfert de charge. Par contre, l'analyse de la morphologie du film de PANI par imagerie MEB et l'analyse de la topographie révèlent un gonflement des nanofibres et une uniformité de surface avec des îlots des polymères qui sont bien répartis sur la surface avec leur taille nettement réduite en présence du champ magnétique. Les études de diffraction à rayons X révèlent la coexistence de structures amorphes et cristallines dans le film. En présence du champ magnétique, on obtient une légère modification de la cristallinité du film.

▷ Au cours de la réaction d'oxydoréduction de ferri-ferrocyanure sur une électrode recouverte du film de PANI, on a observé une diminution du courant limite anodique. Ce résultat est validé par l'expérience de l'électrode tournante.

▷ La modélisation de la susceptibilité magnétique de l'aniline et des polymères (les états d'oxydations de la polyaniline) est réalisée à l'échelle atomique avec un outil de la chimie quantique (DFT). Les calculs effectués avec trois fonctionnelles différentes ont montré que la susceptibilité magnétique totale est paramagnétique et qu'elle dépend de la direction d'allongement de la molécule. Ceci justifie l'augmentation du courant de diffusion obtenue au cours de la réaction de l'électropolymérisation de l'aniline en présence de l'induction magnétique perpendiculaire.

Perspectives :

Il serait intéressant de poursuivre ces recherches à d'autres polymères conducteurs et de l'étendre à des champs magnétiques intenses pour accroître l'influence de la force magnétique. Sur le plan fondamental, il serait très important de reprendre la description théorique du champ de force paramagnétique en utilisant la méthode de décomposition d'Adomian. En ce qui concerne la modélisation moléculaire, il serait intéressant d'envisager des simulations de ces polymères par la dynamique moléculaire afin de caractériser leurs propriétés (conductrices en particulier).

Bibliographie

- [1] A.J. Bard, L. R. Faulkner, R. Robert, and D. Bauer. *Electrochimie : principes, méthodes et applications*. Masson, 1983.
- [2] L.M.A. Monzon and J.M.D. Coey. Magnetic fields in electrochemistry : The lorentz force. a mini-review. *Electrochemistry Communications*, 42 :38–41, 2014.
- [3] N. Bohli, V. Vigneras-Lefevre, and A. Belhadj Mohamed. *Etude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et applications en micro-électronique*. PhD thesis, Bordeaux 1, 2009.
- [4] E. Ngaboyamahina and E. Sutter. *Synthèse et caractérisation électrochimiques de structures TiO2 nanotubulaire/polymères conducteurs*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [5] S. Martins, A. Pron, and P. Rannou. *Tétra-et Poly (aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques : Structures et Propriétés Electroniques*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [6] R. Aogaki, R. Fueki, and T. Mukaibo. Application of magnetohydrodynamic effect to the analysis of electrochemical reactions. 2. diffusion process in mhd forced flow of electrolyte solution. *Denki Kagaku*, 43(9) :509–514, 1975.
- [7] R. Aogaki, K. Fueki, and T. Mukaibo. Diffusion process in viscous-flow of electrolyte solution in magnetohydrodynamic pump electrodes. *Denki Kagaku*, 44(2) :89–94, 1976.
- [8] T.Z. Fahidy. Magneto-electrolysis. *Journal of applied electrochemistry*, 13(5) :553–563, 1983.
- [9] O. Aaboubi, J-P. Chopart, J. Douglade, A. Olivier, and B. Tribollet C. Gabrielli and. Magnetic field effects on mass transport. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(6) :1796–1804, 1990.
- [10] N. Leventis and X. Gao. Steady-state voltammetry with stationary disk millielectrodes in magnetic fields : nonlinear dependence of the mass-transfer limited current on the electron balance of the faradaic process. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(28) :5832–5840, 1999.

- [11] S. Legeai, M. Chatelut, O. Vittori, J-P. Chopart, and O. Aaboubi. Magnetic field influence on mass transport phenomena. *Electrochimica acta*, 50(1) :51–57, 2004.
- [12] O. Lioubashevski, E. Katz, and I. Willner. Effects of magnetic field directed orthogonally to surfaces on electrochemical processes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(16) :6024–6032, 2007.
- [13] M.C. Weston, M.D. Gerner, and I. Fritsch. Magnetic fields for fluid motion. *Analytical chemistry*, 82(9) :3411–3418, 2010.
- [14] O. Aaboubi. Hydrogen evolution activity of ni-mo coating electrodeposited under magnetic field control. *international journal of hydrogen energy*, 36(8) :4702–4709, 2011.
- [15] M. Uhlemann, K. Tschulik, A. Gebert, G. Mutschke, J. Fröhlich, A. Bund, X. Yang, and K. Eckert. Structured electrodeposition in magnetic gradient fields. *The European Physical Journal Special Topics*, 220(1) :287–302, 2013.
- [16] I. Mogi, R. Aogaki, R. Morimoto, and K. Watanabe. Chirality induced by magnetoelectrolysis. *Acta Physica Polonica A*, 126(1) :380–381, 2014.
- [17] R.N. O’Brien and K.S.V. Santhanam. Electrochemical hydrodynamics in a magnetic field with laser interferometry. *Electrochimica acta*, 32(12) :1679–1691, 1987.
- [18] T.Z. Fahidy. Characteristics of surfaces produced via magnetoelectrolytic deposition. *Progress in surface science*, 68(4) :155–188, 2001.
- [19] O. Aaboubi, A. Hadjaj, and A-Y. Ali Omar. Application of adomian method for the magnetic field effects on mass transport at vertical cylindrical electrode. *Electrochimica Acta*, 184 :276–284, 2015.
- [20] A. Benabdellah, H. Ilikti, H. Belarbi, B. Fettouhi, A.A. Amer, and M. Hatti. Effects of the synthesis temperature on electrical properties of polyaniline and their electrochemical characteristics onto silver cavity microelectrode ag/c-em. *Int. J. Electrochem. Sci*, 6 :1747–1759, 2011.
- [21] L-T. Cai, S-B. Yao, and S-M. Zhou. Effects of the magnetic field on the polyaniline film studied by in situ conductivity measurements and x-ray diffraction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 421(1) :45–48, 1997.
- [22] T.Z. Fahidy. The statistical indeterminacy of the magnetic field effect on electrolytic mass transport. *Electrochimica Acta*, 35(6) :929–932, 1990.
- [23] A. Olivier, J-P. Chopart, J. Douglade, and C. Gabrielli. Investigation of magnetic effects on mass transport at the electrode/electrolyte interface by impedance techniques. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 217(2) :443–452, 1987.

- [24] G.B. Ngo. Boum and A. Alemany. Numerical simulations of electrochemical mass transfer in electromagnetically forced channel flows. *Electrochimica Acta*, 44(11) :1749–1760, 1999.
- [25] A. Alemany and J-P. Chopart. An outline of magneto-electrochemistry. In *Magneto-hydrodynamics*, pages 391–407. Springer, 2007.
- [26] L. Mollet, P. Dumargue, M. Daguene, and D. Bodiote. Calcul du flux limite de diffusion sur une microelectrode de section circulaire—equivalence avec une electrode de section rectangulaire. verification experimentale dans le cas du disque tournant en regime laminaire. *Electrochimica Acta*, 19(12) :841–844, 1974.
- [27] O. Aaboubi and A. Olivier. *Etude de l'influence du champ magnetique sur les phenomenes de transport de masse en electrochimie : impedance magneto-hydrodynamique*. PhD thesis, 1991.
- [28] O. Devos and A. Olivier. *Contribution a l'etude de l'electrodeposition metallique sous champ magnetique : analyses stationnaires et dynamiques*. PhD thesis, 1997.
- [29] N. Leventis, A. Dass, and N. Chandrasekaran. Mass transfer effects on the electropolymerization current efficiency of 3-methylthiophene in the magnetic field. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(6) :727–735, 2007.
- [30] N. Leventis and X. Gao. Nd-fe-b permanent magnet electrodes. theoretical evaluation and experimental demonstration of the paramagnetic body forces. *Journal of the American Chemical Society*, 124(6) :1079–1088, 2002.
- [31] P. Fricoteaux, B. Jonvel, and J-P. Chopart. Magnetic effect during copper electro-deposition : Diffusion process considerations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(35) :9459–9464, 2003.
- [32] J-P. Chopart and A. Olivier. *Approche microscopique des processus interfaciaux à une electrode sous contrôle magnétoélectrochimique*. PhD thesis, 1998.
- [33] S. Mohanta and T.Z. Fahidy. Mass transfer in cylindrical magneto-electrolytic cells. *Electrochimica Acta*, 21(2) :149–152, 1976.
- [34] J-P. Chopart, O. Aaboubi, E. Merienne, A. Olivier, and J. Amblard. Mhd-control on limiting faradaic currents. *Energy conversion and management*, 43(3) :365–371, 2002.
- [35] O. Aaboubi, J-P. Chopart, A. Olivier, and Los. P. Magneto-hydrodynamic transfer function applied to ultramicroelectrode systems. *Energy conversion and management*, 43(3) :373–381, 2002.
- [36] D. Koschichow, G. Mutschke, X. Yang, A. Bund, and J. Fröhlich. Numerical simulation of the onset of mass transfer and convection in copper electrolysis subjected to a magnetic field. *Russian Journal of Electrochemistry*, 48(7) :682–691, 2012.

- [37] S. Mühlhoff, G. Mutschke, D. Koschichow, X. Yang, A. Bund, J. Fröhlich, S. Odenbach, and K. Eckert. Lorentz-force-driven convection during copper magnetoelectrolysis in the presence of a supporting buoyancy force. *Electrochimica Acta*, 69 :209–219, 2012.
- [38] K.L. Rabah and J-P. Chopart. *Convection par gradient de susceptibilité magnétique. Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer*. PhD thesis, Reims, 2007.
- [39] A. Nouri and A. Alemany. *Etude de l'influence des forces magnétiques sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en électrochimie*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2008.
- [40] R.N. O'brien and K.S.V. Santhanam. Magnetic field assisted convection in an electrolyte of nonuniform magnetic susceptibility. *Journal of applied electrochemistry*, 27(5) :573–578, 1997.
- [41] M. Waskaas and Y.I. Kharkats. Magnetoconvection phenomena : a mechanism for influence of magnetic fields on electrochemical processes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(23) :4876–4883, 1999.
- [42] A. Bund, S. Koehler, H.H. Kuehnlein, and W. Plieth. Magnetic field effects in electrochemical reactions. *Electrochimica Acta*, 49(1) :147–152, 2003.
- [43] M. Uhlemann, A. Krause, J-P. Chopart, and A. Gebert. Electrochemical deposition of co under the influence of high magnetic fields. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(12) :C817–C826, 2005.
- [44] N. Leventis and A. Dass. Demonstration of the elusive concentration-gradient paramagnetic force. *Journal of the American Chemical Society*, 127(14) :4988–4989, 2005.
- [45] S.R. Ragsdale, K.M. Grant, and H.S. White. Electrochemically generated magnetic forces. enhanced transport of a paramagnetic redox species in large, nonuniform magnetic fields. *Journal of the American Chemical Society*, 120(51) :13461–13468, 1998.
- [46] K.M. Grant, J.W. Hemmert, and H.S. White. Magnetic field driven convective transport at inlaid disk microelectrodes : The dependence of flow patterns on electrode radius. *Journal of Electroanalytical chemistry*, 500(1) :95–99, 2001.
- [47] K.M. Grant, J.W. Hemmert, and H.S. White. Magnetic field-controlled microfluidic transport. *Journal of the American Chemical Society*, 124(3) :462–467, 2002.
- [48] T. Weier, K. Eckert, S. Mühlhoff, C. Cierpka, A. Bund, and M. Uhlemann. Confinement of paramagnetic ions under magnetic field influence : Lorentz versus concentration gradient force based explanations. *Electrochemistry Communications*, 9(10) :2479–2483, 2007.

- [49] J.M.D. Coey, F.M.F. Rhen, P. Dunne, and S. McMurry. The magnetic concentration gradient force—is it real? *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(6) :711–717, 2007.
- [50] G. Hinds, J.M.D. Coey, and M.E.G. Lyons. Influence of magnetic forces on electrochemical mass transport. *Electrochemistry communications*, 3(5) :215–218, 2001.
- [51] A. Sugiyama, S. Morisaki, and R. Aogaki. Mass transfer process by magneto-convection at a solid-liquid interface in a heterogeneous vertical magnetic field. *Japanese journal of applied physics*, 42(8R) :5322, 2003.
- [52] O. Aaboubi and J. Douglade. Application of magnetic field to control mass transport process during silver cementation on copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 693 :42–50, 2013.
- [53] O. Aaboubi, A.Y. Ali Omar, A. Franczak, and K. Msellak. Investigation of the electrodeposition kinetics of Ni-Mo alloys in the presence of magnetic field. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 737 :226–234, 2015.
- [54] O. Devos, A. Olivier, J-P. Chopart, O. Aaboubi, and G. Maurin. Magnetic field effects on nickel electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(2) :401–405, 1998.
- [55] D. Li, A. Levesque, A. Franczak, Q. Wang, J. He, and J-P. Chopart. Evolution of morphology in electrodeposited nanocrystalline Co-Ni films by in-situ high magnetic field application. *Talanta*, 110 :66–70, 2013.
- [56] K. Msellak, J-P. Chopart, O. Jbara, O. Aaboubi, and J. Amblard. Magnetic field effects on Ni-Fe alloys codeposition. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 281(2) :295–304, 2004.
- [57] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene,(ch) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16) :578–580, 1977.
- [58] A.A. Syed and M.K. Dinesan. Review : polyaniline—a novel polymeric material. *Talanta*, 38(8) :815–837, 1991.
- [59] H. Letheby. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society*, 15 :161–163, 1862.
- [60] A.G. Green and A.E. Woodhead. Ccxliiii.—aniline-black and allied compounds. part i. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 97 :2388–2403, 1910.
- [61] E.T. Kang, K.G. Neoh, and K.L. Tan. Polyaniline : a polymer with many interesting intrinsic redox states. *Progress in Polymer Science*, 23(2) :277–324, 1998.

- [62] M. Ibrahim, P. Miele, M. El Tahchi, U. B. Demirci, and G. El Haj Moussa. *Polyaniline-Oxyde de Titane : un composite pour la récolte et le stockage d'énergie*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2011.
- [63] T. Mérian, D. Debarnot, and F. Poncin-Epaillard. *Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : application à la détection de gaz, l'ammoniac*. PhD thesis, Le Mans, 2009.
- [64] E. Reichmanis, H. Katz, C. Kloc, and A. Maliakal. Plastic electronic devices : from materials design to device applications. *Bell Labs Technical Journal*, 10(3) :87–105, 2005.
- [65] N.S. Sariciftci. Plastic photovoltaic devices. *Materials Today*, 7(9) :36–40, 2004.
- [66] C. Reese, M. Roberts, M-M. Ling, and Z. Bao. Organic thin film transistors. *Materials today*, 7(9) :20–27, 2004.
- [67] H. Sirringhaus. Device physics of solution-processed organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 17(20) :2411–2425, 2005.
- [68] P. Destruel and P. Jolinat. Diodes électroluminescentes organiques (oled). *Techniques de l'ingénieur. Télécoms*, (IN25), 2004.
- [69] J. Cornil, D. Beljonne, and R. Lazzaroni. Écrans d'affichage enroulable. *Techniques de l'ingénieur. Télécoms*, (IN22), 2005.
- [70] M.D. McGehee and A.J. Heeger. Semiconducting (conjugated) polymers as materials for solid-state lasers. *Advanced Materials*, 12(22) :1655–1668, 2000.
- [71] S.E. Burns, P. Cain, J. Mills, J. Wang, and H. Sirringhaus. Inkjet printing of polymer thin-film transistor circuits. *MRS bulletin*, 28(11) :829–834, 2003.
- [72] L. Akcelrud. Electroluminescent polymers. *Progress in Polymer Science*, 28(6) :875–962, 2003.
- [73] Y. Kudoh, K. Akami, and Y. Matsuya. Solid electrolytic capacitor with highly stable conducting polymer as a counter electrode. *Synthetic metals*, 102(1) :973–974, 1999.
- [74] M. Gerard, A. Chaubey, and B.D. Malhotra. Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors and bioelectronics*, 17(5) :345–359, 2002.
- [75] C.M. Lampert. Chromogenic smart materials. *Materials today*, 7(3) :28–35, 2004.
- [76] F. Cheng, W. Tang, C. Li, J. Chen, H. Liu, P. Shen, and S. Dou. Conducting poly (aniline) nanotubes and nanofibers : controlled synthesis and application in lithium/poly (aniline) rechargeable batteries. *Chemistry—A European Journal*, 12(11) :3082–3088, 2006.

- [77] O. Aaboubi, J. Douglade, and O. Jbara. Electropolymerization of polyaniline films under magnetic field control. *ECS Transactions*, 25(41) :67–73, 2010.
- [78] J. Kan, Y. Jiang, and Y. Zhang. Studies on synthesis and properties of uniform and ordered polyaniline nanoparticles in the magnetic field. *Materials chemistry and physics*, 102(2) :260–265, 2007.
- [79] J. Kan, S. Zhou, Y. Zhang, and M. Patel. Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in the presence of magnetic field and samarium chloride. *European polymer journal*, 42(9) :2004–2012, 2006.
- [80] I. Mogi and K. Watanabe. Electrocatalytic chirality on magneto-electropolymerized polyaniline electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(6) :751–756, 2007.
- [81] R.A. Nafdey and D.S. Kelkar. Structure and electrical properties of polyaniline synthesized in presence of low magnetic field. *Current Applied Physics*, 9(2) :289–295, 2009.
- [82] J-K. Park, O-P. Kwon, E-Y. Choi, C-K. Jung, and S-H. Lee. Enhanced electrical conductivity of polyaniline film by a low magnetic field. *Synthetic Metals*, 160(7) :728–731, 2010.
- [83] H. Yang and A.J. Bard. The application of fast scan cyclic voltammetry. mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 339(1) :423–449, 1992.
- [84] J. Yano, K-I. Yoshikawa, and A. Kitani. Kinetic study of the electropolymerization of aniline using chronoamperometric techniques. *Analytical sciences*, 13(5) :741–746, 1997.
- [85] N. Plesu, A. Kellenberger, M. Mihali, and N. Vaszilcsin. Effect of temperature on the electrochemical synthesis and properties of polyaniline films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(20) :1081–1088, 2010.
- [86] J. Yano, T. Ohnishi, and A. Kitani. Kinetic study of the constant-potential electropolymerization of aniline in perchloric acid solution. *Synthetic metals*, 101(1) :752–753, 1999.
- [87] E.J. Kelly. Magnetic field effects on electrochemical reactions occurring at metal/flowing-electrolyte interfaces. *Journal of the Electrochemical Society*, 124(7) :987–994, 1977.
- [88] V.C. Noninski. Magnetic field effect on copper electrodeposition in the tafel potential region. *Electrochimica acta*, 42(2) :251–254, 1997.

- [89] J-P. Chopart, J. Douglade, P. Fricoteaux, and A. Olivier. Electrodeposition and electro-dissolution of copper with a magnetic field : dynamic and stationary investigations. *Electrochimica acta*, 36(3) :459–463, 1991.
- [90] O. Devos, O. Aaboubi, J-P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier, C. Gabrielli, and B. Tribollet. Eis investigation of zinc electrodeposition in basic media at low mass transfer rates induced by a magnetic field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(3) :496–501, 1999.
- [91] P. Fricoteaux, A. Olivier, and R. Delmas. Study of the exchange current at the Cu^{2+}/Cu interface by radiotracer : Magnetic field effect. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(4) :1096–1099, 1992.
- [92] A. Bund and H.H. Kuehnlein. Role of magnetic forces in electrochemical reactions at microstructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(42) :19845–19850, 2005.
- [93] I. Mogi and K. Watanabe. Chiral recognition of magneto-electropolymerized polyaniline film electrodes. *Science and Technology of Advanced Materials*, 7(4) :342–345, 2006.
- [94] R. Aogaki, R. Morimoto, A. Sugiyama, I. Mogi, M. Asanuma, M. Miura, Y. Oshikiri, and Y. Yamauchi. Magneto-rotational symmetry in chiral magnetoelectrodeposition. *Acta Physica Polonica A*, 126(1) :378–379, 2014.
- [95] K. Msellak, J-P. Chopart, and O. Jbara. *Electrodéposition métallique sous contrôle MHD : Caractérisation physique et électrochimique*. PhD thesis, Reims, 2003.
- [96] P. Nunziante and G. Pistoia. Factors affecting the growth of thick polyaniline films by the cyclic voltammetry technique. *Electrochimica acta*, 34(2) :223–228, 1989.
- [97] A. Kitani, J. Izumi, J. Yano, Y. Hiromoto, and K. Sasaki. Basic behaviors and properties of the electrodeposited polyaniline. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 57(8) :2254–2257, 1984.
- [98] E. Erdem, M. Saçak, and M. Karakişla. Synthesis and properties of oxalic acid-doped polyaniline. *Polymer international*, 39(2) :153–159, 1996.
- [99] P. Gründler, A. Kirbs, and L. Dunsch. Modern thermoelectrochemistry. *ChemPhysChem*, 10(11) :1722–1746, 2009.
- [100] O. Aaboubi and A. Housni. Thermoelectrochemical study of silver electrodeposition from nitric and tartaric solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 677 :63–68, 2012.
- [101] V.G. Levich. *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice Hall, 1962.
- [102] J. Agak, R. Stoodley, U. Retter, and D. Bizzotto. On the impedance of a lipid-modified $\text{Hg}|$ electrolyte interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 562(2) :135–144, 2004.

- [103] W.-C. Chen, T.-C. Wen, C.-C. Hu, and A. Gopalan. Identification of inductive behavior for polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica acta*, 47(8) :1305–1315, 2002.
- [104] W.-C. Chen, T.-C. Wen, and A. Gopalan. The inductive behavior derived from hydrolysis of polyaniline. *Electrochimica acta*, 47(26) :4195–4206, 2002.
- [105] P. Fricoteaux and A. Olivier. *Electrodéposition du cuivre sous champ magnétique*. PhD thesis, 1991.
- [106] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J.H. Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 176(1) :275–295, 1984.
- [107] G.A. Snook, P. Kao, and A.S. Best. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(1) :1–12, 2011.
- [108] A. Krause, J. Koza, A. Ispas, M. Uhlemann, A. Gebert, and A. Bund. Magnetic field induced micro-convective phenomena inside the diffusion layer during the electrodeposition of co, ni and cu. *Electrochimica acta*, 52(22) :6338–6345, 2007.
- [109] A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, and L. Schultz. Investigation of nucleation processes under the influence of magnetic fields. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(6) :679–685, 2007.
- [110] F. Bohr A. Franczak and K. Fitzner. *Étude expérimentale et théorique du mécanisme d'électrodéposition de films à base de cobalt : modélisation et relation structures-propriétés par l'approche multi-échelle*. PhD thesis, Reims, 2013.
- [111] G. Xu, W. Wang, X. Qu, Y. Yin, L. Chu, B. He, H. Wu, J. Fang, Y. Bao, and L. Liang. Electrochemical properties of polyaniline in p-toluene sulfonic acid solution. *European Polymer Journal*, 45(9) :2701–2707, 2009.
- [112] M.Z. Zhang, B.J. Liu, and X.Y. Guo. Polymer research methods. *China Light Industry : Beijing*, 2000.
- [113] G.M. do Nascimento, C.H.B. Silva, C.M.S. Izumi, and Marcia LA Temperini. The role of cross-linking structures to the formation of one-dimensional nano-organized polyaniline and their raman fingerprint. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(3) :869–875, 2008.
- [114] L.B. Valdes. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proceedings of the IRE*, 42(2) :420–427, 1954.

- [115] A. Alemany P. Mathon and J-P. Chopart. *Influence des forces électromagnétiques sur les processus électrochimiques : application à la propulsion MHD*. PhD thesis, Grenoble, INPG, 2008.
- [116] B.G. Pollet, Y-Y. Hihn, M-L. Doche, J.P. Lorimer, A. Mandroyan, and T.J. Mason. Transport limited currents close to an ultrasonic horn equivalent flow velocity determination. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(10) :E131–E138, 2007.
- [117] R.A. Bull, F-R.F. Fan, and A.J. Bard. Polymer films on electrodes vii. electrochemical behavior at polypyrrole-coated platinum and tantalum electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(5) :1009–1015, 1982.
- [118] L.J. Duić and S. Grigić. The effect of polyaniline morphology on hydroquinone/quinone redox reaction. *Electrochimica acta*, 46(18) :2795–2803, 2001.
- [119] F. Sundfors, J. Bobacka, A. Ivaska, and A. Lewenstam. Kinetics of electron transfer between $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica acta*, 47(13) :2245–2251, 2002.
- [120] F. Sundfors and J. Bobacka. EIS study of the redox reaction of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ at poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) electrodes : influence of dc potential and c ox : c red ratio. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572(2) :309–316, 2004.
- [121] F. Hu, D.H. Karweik, and T. Kuwana. Activation and deactivation of glassy carbon electrodes. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 188(1) :59–72, 1985.
- [122] H. Chermette. Density functional theory : a powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. *Coordination chemistry reviews*, 178 :699–721, 1998.
- [123] W. Koch and M.C. Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015.
- [124] A.D. Becke. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98(2) :1372–1377, 1993.
- [125] H. B. Schlegel G. E. Scuseria M. A. Robb J. R. Cheeseman G. Scalmani V. Barone B. Mennucci G. A. Petersson H. Nakatsuji M. Caricato X. Li H. P. Hratchian A. F. Izmaylov J. Bloino G. Zheng J. L. Sonnenberg M. Hada M. Ehara K. Toyota R. Fukuda J. Hasegawa M. Ishida T. Nakajima Y. Honda O. Kitao H. Nakai T. Vreven J. A. Montgomery Jr. J. E. Peralta F. Ogliaro M. Bearpark J. J. Heyd E. Brothers K. N. Kudin V. N. Staroverov R. Kobayashi J. Normand K. Raghavachari A. Rendell J. C. Burant S. S. Iyengar J. Tomasi M. Cossi N. Rega J. M. Millam M. Klene J. E. Knox J. B. Cross V. Bakken C. Adamo J. Jaramillo R. Gomperts R. E. Stratmann O. Yazyev

- A. J. Austin R. Cammi C. Pomelli J. W. Ochterski R. L. Martin K. Morokuma V. G. Zakrzewski G. A. Voth P. Salvador J. J. Dannenberg S. Dapprich A. D. Daniels O. Farkas J. B. Foresman J. V. Ortiz J. Cioslowski M. J. Frisch, G. W. Trucks and Inc. Wallingford CT 2009. D. J. Fox, Gaussian. Gaussian09, revision a.o2. *Inc., Wallingford CT*, 2009.
- [126] A. Handbook. Fundamentals. *American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, Atlanta*, 111, 2001.

Annexe : Modélisation

Les résultats obtenus pour un nombre de monomères variant de $n = 1$ à $n = 5$ sont présentés dans les tableaux ci-dessous pour :

TABLE 6.2 – *émeraldine*

n	B3LYP		B3PW91		PE1PBE	
	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)
1	$-7,22.10^{-6}$	$-7,68.10^{-6}$	$-7,48.10^{-6}$	$-7,69.10^{-6}$	$-7,84.10^{-6}$	$-8,08.10^{-6}$
2	$9,48.10^{-6}$	$3,63.10^{-6}$	$7,51.10^{-6}$	$4,59.10^{-6}$	$4,28.10^{-6}$	$2,04.10^{-6}$
3	$2,56.10^{-5}$	$1,81.10^{-5}$	$2,23.10^{-5}$	$1,81.10^{-5}$	$1,68.10^{-5}$	$1,38.10^{-5}$
4	$9,24.10^{-5}$	$4,28.10^{-5}$	$8,68.10^{-5}$	$4,67.10^{-5}$	$7,27.10^{-5}$	$3,97.10^{-5}$
5	$1, 10.10^{-4}$	$8, 12.10^{-5}$	$9, 83.10^{-5}$	$8, 26.10^{-5}$	$7, 83.10^{-5}$	$6, 78.10^{-5}$

TABLE 6.3 – *leucoémeraldine*

n	B3LYP		B3PW91		PE1PBE	
	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)
1	$-7,90.10^{-6}$	$-7,90.10^{-6}$	$-7,95.10^{-6}$	$-6,85.10^{-6}$	$-8,42.10^{-6}$	$-7,40.10^{-6}$
2	$1,34.10^{-5}$	$9,22.10^{-6}$	$1,06.10^{-5}$	$8,57.10^{-6}$	$6,11.10^{-6}$	$4,23.10^{-6}$
3	$2,21.10^{-5}$	$1,98.10^{-5}$	$2,08.10^{-5}$	$1,95.10^{-5}$	$1,48.10^{-5}$	$1,34.10^{-5}$
4	$7,38.10^{-5}$	$6,92.10^{-5}$	$7,52.10^{-5}$	$7,56.10^{-5}$	$6,23.10^{-5}$	$6,17.10^{-5}$
5	$1, 21.10^{-4}$	$1, 12.10^{-4}$	$1, 15.10^{-4}$	$1, 16.10^{-4}$	$9, 44.10^{-5}$	$9, 64.10^{-5}$

TABLE 6.4 – *perigraniline*

n	B3LYP		B3PW91		PE1PBE	
	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)
1	-5,87.10 ⁻⁶	-6,94.10 ⁻⁶	-6,36.10 ⁻⁶	-6,04.10 ⁻⁶	-6,94.10 ⁻⁶	-6,68.10 ⁻⁶
2	-3,17.10 ⁻⁷	1,88.10 ⁻⁶	-5,92.10 ⁻⁷	9,75.10 ⁻⁷	-2,82.10 ⁻⁶	-1,53.10 ⁻⁶
3	9,62.10 ⁻⁶	1,32.10 ⁻⁵	8,92.10 ⁻⁶	1,27.10 ⁻⁵	4,34.10 ⁻⁶	7,17.10 ⁻⁶
4	3,60.10 ⁻⁵	5,01.10 ⁻⁵	3,23.10 ⁻⁵	4,99.10 ⁻⁵	2,37.10 ⁻⁵	3,93.10 ⁻⁵
5	6,75.10 ⁻⁵	8,63.10 ⁻⁵	6,15.10 ⁻⁵	8,43.10 ⁻⁵	4,79.10 ⁻⁵	6,66.10 ⁻⁵

TABLE 6.5 – *émeraldine XX*

n	B3LYP		B3PW91		PE1PBE	
	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)
1	-6,50.10 ⁻⁶	-7,36.10 ⁻⁶	-6,89.10 ⁻⁶	-7,46.10 ⁻⁶	-7,15.10 ⁻⁶	-7,64.10 ⁻⁶
2	-5,44.10 ⁻⁶	-6,42.10 ⁻⁶	-6,02.10 ⁻⁶	-6,50.10 ⁻⁶	-6,29.10 ⁻⁶	-6,72.10 ⁻⁶
3	-5,27.10 ⁻⁶	-6,02.10 ⁻⁶	-5,80.10 ⁻⁶	-6,20.10 ⁻⁶	-6,18.10 ⁻⁶	-6,50.10 ⁻⁶
4	-5,46.10 ⁻⁶	-6,82.10 ⁻⁶	-5,80.10 ⁻⁶	-6,86.10 ⁻⁶	-6,18.10 ⁻⁶	-7,01.10 ⁻⁶
5	-5,32.10 ⁻⁶	-6,06.10 ⁻⁶	-5,97.10 ⁻⁶	-6,59.10 ⁻⁶	-6,42.10 ⁻⁶	-6,91.10 ⁻⁶

TABLE 6.6 – *émeraldine YY*

n	B3LYP		B3PW91		PE1PBE	
	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)
1	-6,09.10 ⁻⁶	-6,20.10 ⁻⁶	-6,41.10 ⁻⁶	-6,31.10 ⁻⁶	-6,53.10 ⁻⁶	-6,51.10 ⁻⁶
2	2,84.10 ⁻⁵	1,69.10 ⁻⁵	2,52.10 ⁻⁵	1,92.10 ⁻⁵	1,87.10 ⁻⁵	-1,37.10 ⁻⁵
3	1,85.10 ⁻⁵	1,57.10 ⁻⁵	1,50.10 ⁻⁵	1,49.10 ⁻⁵	1,09.10 ⁻⁵	1,11.10 ⁻⁵
4	1,46.10 ⁻⁴	6,52.10 ⁻⁵	1,40.10 ⁻⁴	7,12.10 ⁻⁵	1,19.10 ⁻⁴	5,97.10 ⁻⁵
5	1,62.10 ⁻⁴	1,17.10 ⁻⁴	1,43.10 ⁻⁴	1,22.10 ⁻⁴	1,15.10 ⁻⁴	1,00.10 ⁻⁴

TABLE 6.7 – *émeraldine ZZ*

n	B3LYP		B3PW91		PE1PBE	
	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)
1	-9,06.10 ⁻⁶	-9,48.10 ⁻⁶	-9,15.10 ⁻⁶	-9,29.10 ⁻⁶	-9,83.10 ⁻⁶	-1,01.10 ⁻⁶
2	5,48.10 ⁻⁶	4,11.10 ⁻⁷	3,37.10 ⁻⁶	1,06.10 ⁻⁶	4,37.10 ⁻⁷	-8,58.10 ⁻⁷
3	6,35.10 ⁻⁵	4,45.10 ⁻⁵	5,78.10 ⁻⁵	4,57.10 ⁻⁵	4,58.10 ⁻⁵	3,68.10 ⁻⁵
4	1,36.10 ⁻⁴	7,00.10 ⁻⁵	1,27.10 ⁻⁴	7,59.10 ⁻⁵	1,06.10 ⁻⁴	6,63.10 ⁻⁵
5	1,17.10 ⁻⁴	1,33.10 ⁻⁴	1,58.10 ⁻⁴	1,32.10 ⁻⁴	1,26.10 ⁻⁴	1,10.10 ⁻⁴

TABLE 6.8 – *leucoémeraldine XX*

n	B3LYP		B3PW91		PE1PBE	
	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)
1	-8,30.10 ⁻⁶	-8,51.10 ⁻⁶	-8,53.10 ⁻⁶	-8,55.10 ⁻⁶	-8,71.10 ⁻⁶	-8,70.10 ⁻⁶
2	-6,84.10 ⁻⁶	-7,43.10 ⁻⁶	-7,24.10 ⁻⁶	-7,56.10 ⁻⁶	-7,45.10 ⁻⁶	-7,82.10 ⁻⁶
3	-7,78.10 ⁻⁶	-7,96.10 ⁻⁶	-7,99.10 ⁻⁶	-8,03.10 ⁻⁶	-8,19.10 ⁻⁶	-8,26.10 ⁻⁶
4	-7,47.10 ⁻⁶	-7,60.10 ⁻⁶	-7,65.10 ⁻⁶	-7,69.10 ⁻⁶	-7,78.10 ⁻⁶	-7,86.10 ⁻⁶
5	-7,17.10 ⁻⁶	-7,37.10 ⁻⁶	-7,43.10 ⁻⁶	-7,46.10 ⁻⁶	-7,63.10 ⁻⁶	-7,71.10 ⁻⁶

TABLE 6.9 – *leucoémeraldine YY*

n	B3LYP		B3PW91		PE1PBE	
	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)
1	-8,69.10 ⁻⁶	-7,77.10 ⁻⁶	-8,90.10 ⁻⁶	-7,87.10 ⁻⁶	-9,69.10 ⁻⁶	-8,66.10 ⁻⁶
2	4,14.10 ⁻⁵	3,12.10 ⁻⁵	3,33.10 ⁻⁵	2,88.10 ⁻⁵	2,31.10 ⁻⁵	-1,85.10 ⁻⁵
3	3,90.10 ⁻⁵	3,80.10 ⁻⁵	3,51.10 ⁻⁵	3,41.10 ⁻⁵	2,44.10 ⁻⁵	2,32.10 ⁻⁵
4	1,16.10 ⁻⁴	1,09.10 ⁻⁴	1,24.10 ⁻⁴	1,23.10 ⁻⁴	1,05.10 ⁻⁴	1,02.10 ⁻⁴
5	1,98.10 ⁻⁴	1,81.10 ⁻⁴	1,86.10 ⁻⁴	1,88.10 ⁻⁴	1,54.10 ⁻⁴	1,59.10 ⁻⁴

TABLE 6.10 – *leucoémeraldine ZZ*

n	B3LYP		B3PW91		PE1PBE	
	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)
1	-6,70.10 ⁻⁶	-4,89.10 ⁻⁶	-6,43.10 ⁻⁶	-4,14.10 ⁻⁶	-6,86.10 ⁻⁶	-4,82.10 ⁻⁶
2	5,72.10 ⁻⁶	3,91.10 ⁻⁶	5,75.10 ⁻⁶	4,83.10 ⁻⁶	2,70.10 ⁻⁶	2,00.10 ⁻⁶
3	3,52.10 ⁻⁵	2,93.10 ⁻⁵	3,53.10 ⁻⁵	3,25.10 ⁻⁵	2,82.10 ⁻⁵	2,54.10 ⁻⁵
4	1,13.10 ⁻⁴	1,06.10 ⁻⁴	1,10.10 ⁻⁴	1,11.10 ⁻⁴	9,02.10 ⁻⁵	9,10.10 ⁻⁵
5	1,73.10 ⁻⁴	1,61.10 ⁻⁴	1,66.10 ⁻⁴	1,68.10 ⁻⁴	1,37.10 ⁻⁴	1,38.10 ⁻⁴

TABLE 6.11 – *pernigraniline XX*

n	B3LYP		B3PW91		PE1PBE	
	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)
1	-5,75.10 ⁻⁶	-6,03.10 ⁻⁶	-6,03.10 ⁻⁶	-6,04.10 ⁻⁶	-6,28.10 ⁻⁶	-6,26.10 ⁻⁶
2	-5,90.10 ⁻⁶	-5,74.10 ⁻⁶	-5,98.10 ⁻⁶	-5,86.10 ⁻⁶	-6,24.10 ⁻⁶	-6,15.10 ⁻⁶
3	-5,64.10 ⁻⁶	-5,56.10 ⁻⁶	-5,81.10 ⁻⁶	-5,68.10 ⁻⁶	-6,01.10 ⁻⁶	-5,95.10 ⁻⁶
4	-5,58.10 ⁻⁶	-5,38.10 ⁻⁶	-5,73.10 ⁻⁶	-5,49.10 ⁻⁶	-6,01.10 ⁻⁶	-5,76.10 ⁻⁶
5	-5,53.10 ⁻⁶	-5,34.10 ⁻⁶	-5,69.10 ⁻⁶	-5,45.10 ⁻⁶	-5,92.10 ⁻⁶	-5,75.10 ⁻⁶

TABLE 6.12 – *pernigraniline YY*

n	B3LYP		B3PW91		PE1PBE	
	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)
1	$-5,22 \cdot 10^{-6}$	$-5,13 \cdot 10^{-6}$	$-5,48 \cdot 10^{-6}$	$-5,14 \cdot 10^{-6}$	$-5,78 \cdot 10^{-6}$	$-5,49 \cdot 10^{-6}$
2	$-2,62 \cdot 10^{-6}$	$-2,25 \cdot 10^{-6}$	$-3,31 \cdot 10^{-6}$	$-2,50 \cdot 10^{-6}$	$-4,88 \cdot 10^{-6}$	$-3,95 \cdot 10^{-6}$
3	$4,14 \cdot 10^{-6}$	$3,84 \cdot 10^{-6}$	$2,47 \cdot 10^{-6}$	$2,93 \cdot 10^{-6}$	$-2,10 \cdot 10^{-8}$	$1,39 \cdot 10^{-7}$
4	$2,73 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-5}$	$3,53 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-5}$
5	$5,79 \cdot 10^{-5}$	$6,03 \cdot 10^{-5}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$	$5,96 \cdot 10^{-5}$	$3,97 \cdot 10^{-5}$	$4,81 \cdot 10^{-5}$

TABLE 6.13 – *pernigraniline ZZ*

n	B3LYP		B3PW91		PE1PBE	
	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)	D95+(d,p)	6-311G+(d,p)
1	$-6,66 \cdot 10^{-6}$	$-7,28 \cdot 10^{-6}$	$-7,57 \cdot 10^{-6}$	$-6,94 \cdot 10^{-6}$	$-8,76 \cdot 10^{-6}$	$-8,29 \cdot 10^{-6}$
2	$7,57 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$7,51 \cdot 10^{-6}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$5,52 \cdot 10^{-6}$
3	$3,04 \cdot 10^{-5}$	$4,14 \cdot 10^{-5}$	$3,01 \cdot 10^{-5}$	$4,10 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-5}$	$2,73 \cdot 10^{-5}$
4	$8,62 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$7,96 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$5,98 \cdot 10^{-5}$	$9,51 \cdot 10^{-5}$
5	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$

ÉLABORATION ET MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ELECTROPOLYMERISATION DE POLYMERES CONDUCTEURS SOUS CHAMP MAGNETIQUE.

Les effets de la force magnétique orthogonale (MF) sur le processus d'électropolymérisation de l'aniline dans une solution d'acide chlorhydrique ont été étudiés.

La voltammétrie cyclique (CV), la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ont été utilisées pour examiner le processus de transfert de masse et le processus de réaction électrochimique. Différentes techniques, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la diffraction à rayons X (XRD) ont été utilisées pour caractériser les revêtements préparés. Les résultats montrent que la vitesse de dépôt augmente avec la force magnétique et la concentration du monomère d'aniline en raison de la convection magnétique et les propriétés magnétiques du radical.

L'imagerie MEB et l'analyse topologique ont révélé que, sous MF les films sont essentiellement composés de gonflement des nanofibres et des îlots des polymères qui sont bien répartis sur la surface. Les études de diffraction à rayons X révèlent une amélioration de la cristallinité des couches, sans orientations préférentielles.

Polymère, polyaniline, aniline, champ magnétique, électropolymerisation, impédance électrochimique, DFT, susceptibilité magnétique.

Titre en anglais

The effects of static orthogonal magnetic force (MF) on the electropolymerization process of aniline from hydrochloric bath have been investigated.

Cyclic voltammetry (CV), Chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were used to examine the mass transfer process and electrochemical reaction process.

Different techniques, such as Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and X-ray Diffraction (XRD) were employed to characterize the prepared coatings. The results show that deposit rate increased with increasing MF and aniline monomer concentration due to the magneto-convection involving the mass transport and radical magnetic properties.

SEM imagery and topological analysis revealed that under MF the films are essentially composed of swelling of the nanofibers and îlots of polymers that are well distributed on the surface.

The XRD studies reveal an enhancement of the crystallinity of the coatings without any preferential orientations.

Polymers, Polyaniline, aniline, Magnetic fields, Electropolymerization, electrochemical impedance, DFT, magnetic susceptibility.

Discipline : PHYSIQUE

Spécialité : Electrochimie

