



**HAL**  
open science

# Dépôts électrochimiques de tantale à partir d'une électrolyte liquide ionique : étude physico-chimique de l'électrolyte et analyse des étapes du dépôt

Maguy Nahra

► **To cite this version:**

Maguy Nahra. Dépôts électrochimiques de tantale à partir d'une électrolyte liquide ionique : étude physico-chimique de l'électrolyte et analyse des étapes du dépôt. Autre. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI073 . tel-01153760

**HAL Id: tel-01153760**

**<https://theses.hal.science/tel-01153760>**

Submitted on 20 May 2015

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Maguy NAHRA** »

Thèse dirigée par « **Éric CHÂNET** » et  
codirigée par « **Lenka SVECOVA** »

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2 (Ingénierie – Matériaux – Mécanique Energétique Environnement Procédés Production)**

# Dépôts électrochimiques de tantale à partir d'un électrolyte liquide ionique : étude physico-chimique de l'électrolyte et analyse des étapes du dépôt

Thèse soutenue publiquement le « **18 Décembre 2014** »,  
devant le jury composé de :

**Pr. Jean-Yves SANCHEZ**

Professeur, Responsable d'équipe LEPMI, Saint Martin d'Hères, Président

**Pr. Guy STREMSDOERFER**

Professeur, LTDS, Ecully, Rapporteur

**Pr. Jean-Yves HIHN**

Professeur, Responsable d'équipe à l'Institut UTINAM, Besançon, Rapporteur

**Dr. François LAPICQUE**

Directeur de recherche CNRS, LRGP, Nancy, Examineur

**Dr. Éric CHÂNET**

Directeur de recherche CNRS, LEPMI, Saint Martin d'Hères, Directeur de thèse

**Dr. Lenka SVECOVA**

Maître de Conférences, LEPMI, Saint Martin d'Hères, co-Directeur de thèse





## Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier les membres du jury pour avoir accepté de participer à mon jury et de juger mon travail.

Je remercie Jean-Yves Sanchez de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse et d'examiner mon travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Guy Stremstoerfer et Jean-Yves Hihn d'avoir accepté de juger mon travail et François Lopicque d'avoir accepté de l'examiner. Je les remercie pour leurs remarques qui ont permis d'améliorer mon manuscrit.

Au terme de ma thèse, je tiens à remercier Eric Chaînet, mon directeur de thèse, qui a dirigé mon travail de recherche. Je remercie également Lenka Svecova, co-directrice de mon travail.

Je remercie Eric Vieil et Ricardo Nogueira, les directeurs successifs du laboratoire LEPMI, de m'avoir accueillie au sein de leur unité.

Je remercie également Marian Chatenet, directeur de l'équipe EI et tous les membres de l'équipe pour leur encouragement.

Je remercie aussi les membres de l'équipe ELSA pour l'aide fournie pour réaliser mes expériences en infrarouge.

Je remercie également Nicolas Sergent pour le temps consacré aux analyses en Raman.

Je n'oublie pas d'adresser mes remerciements aux membres du laboratoire d'analyse CMTC, à Olivier Isnard et à Philippe Plaindoux de l'institut Néel et à Aurélien Renard de LCPME-Nancy pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire pour la caractérisation des dépôts et des solutions électrolytiques.

Mes plus profonds remerciements vont à ma famille qui m'a toujours soutenue et encouragée.



---

# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etat de l'art sur les dépôts de tantale.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1 - Généralités sur le tantale .....</b>	<b>9</b>
I.1.1 - Origine des minerais et procédés d'extraction .....	9
I.1.2 - Propriétés et domaines d'application .....	10
<b>I.2 – Revêtements métalliques par du tantale.....</b>	<b>13</b>
I.2.1 – Définition et objectif du revêtement métallique .....	13
I.2.2 – Techniques de dépôt du tantale.....	14
<b>I.3 - Mécanismes de réduction du sel de tantale pentavalent dans les sels fondus .....</b>	<b>21</b>
I.3.1 – Mécanisme de réduction en deux étapes.....	22
I.3.2 - Mécanisme de réduction en une étape .....	23
I.3.3 - Composition et morphologie du dépôt .....	28
I.3.4 - Nucléation.....	31
<b>I.4 - Liquides ioniques .....</b>	<b>31</b>
I.4.1 - Définition et historique .....	31
I.4.2 - Généralités sur les liquides ioniques .....	33
I.4.3 - Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques .....	39
I.4.4 - Conclusion .....	52

<b>I.5 – Dépôt et mécanismes de réduction du sel de tantale dans les liquides ioniques ..</b>	<b>53</b>
I.5.1 – Mécanisme de réduction en deux étapes.....	54
I.5.2 – Réduction en trois étapes .....	58
I.5.3 - La nucléation .....	61
I.5.4 – Conclusion .....	62
<b>I.6 – Objectifs de la thèse .....</b>	<b>63</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>65</b>
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales.....</b>	<b>71</b>
<b>II.1 - La solution électrolytique .....</b>	<b>73</b>
II.1.1 - Préparation de l'électrolyte .....	73
II.1.2 - Séchage des liquides ioniques .....	73
II.1.3 - Conditions expérimentales particulières .....	74
<b>II.2 - Caractérisations physico-chimiques de l'électrolyte .....</b>	<b>74</b>
II.2.1 - Analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	74
II.2.2 - Détermination de la viscosité dynamique .....	79
II.2.3 - Détermination de la conductivité .....	82
II.2.4 - Caractérisations chimiques des milieux réactionnels.....	86
<b>II.3 - Techniques électrochimiques .....</b>	<b>92</b>
II.3.1. - Cellule électrochimique d'analyse .....	92
II.3.2 - Etude du mécanisme de réduction du sel de tantale.....	100
II.3.3 - Réalisation des dépôts .....	112

---

<b>II.4 - Etude de la morphologie et de la structure du dépôt.....</b>	<b>114</b>
II.4.1 - Imagerie et analyses élémentaires .....	115
II.4.2 - Diffraction des rayons X .....	117
II.4.3 - Spectroscopie de photoélectrons X .....	118
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>121</b>
<b>Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimiques du bain électrolytique .....</b>	<b>123</b>
<b>III.1 - Caractérisations des propriétés thermiques des électrolytes .....</b>	<b>125</b>
III.1.1 - Stabilité thermique de [BMPyr][TFSI] .....	125
III.1.2 - Influence de l'ajout du sel de tantale TaF <sub>5</sub> .....	129
III.1.3 - Influence de l'ajout des sels de lithium LiF et LiTFSI .....	131
<b>III.2 - Viscosité de l'électrolyte .....</b>	<b>133</b>
III.2.1 – Généralités.....	134
III.2.2 - Modèles de l'organisation particulière des liquides ioniques .....	135
III.2.3 - Lois empiriques.....	141
III.2.4 - Influence de la température sur la viscosité de [BMPyr][TFSI].....	142
III.2.5 - Influence de la température et de la concentration de TaF <sub>5</sub> dans les mélanges avec [BMPyr][TFSI] .....	145
<b>III.3 - Conductivité de l'électrolyte .....</b>	<b>151</b>
III.3.1 - Définition .....	151
III.3.2 - Lois empiriques.....	154
III.3.3 - Conductivité de [BMPyr][TFSI] .....	156



III.3.4 - Influence de la concentration en sel de tantale (TaF <sub>5</sub> ) .....	166
III.3.5 - Influence de l'ajout du sel de lithium (LiF) .....	171
<b>III.4 - Fenêtre de stabilité électrochimique .....</b>	<b>174</b>
<b>III.5 – Analyses de l'électrolyte par spectroscopies vibrationnelles .....</b>	<b>175</b>
III.5.1 – Introduction .....	175
III.5.2 – Spectroscopie infrarouge .....	176
III.5.3 – Spectroscopie Raman .....	177
III.5.4 - RMN .....	178
<b>III.6. - Conclusion .....</b>	<b>180</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>181</b>
 <b>Chapitre IV : Etude du mécanisme de réduction et de l'électrodéposition de tantale dans le liquide ionique [BMPyr][TFSI] .....</b>	 <b>185</b>
<b>IV.1 - Etude des mécanismes de réduction .....</b>	<b>187</b>
IV.1.1 - Corrélations des pics .....	187
IV.1.2 - Réversibilité des réactions .....	192
IV.1.3 - Mécanisme proposé .....	193
IV.1.4 - Analyse de la cinétique de dépôt par électrogravimétrie .....	195
IV.1.5 - Effet de l'ajout de fluorures .....	200
<b>IV.2 - Cinétique de réduction du fluorure de tantale.....</b>	<b>202</b>
IV.2.1 - Cinétique de réduction en régime de convection naturelle.....	202

---

IV.2.2 - Cinétique de réduction en régime de convection forcée.....	204
IV.2.3 - Discussion des résultats sur la base des espèces en solution .....	207
<b>IV.3 - Etude du dépôt électrochimique du tantale à tension fixée .....</b>	<b>215</b>
IV.3.1 - Adhérence .....	216
IV.3.2 - Epaisseur.....	219
IV.3.3 - Mécanisme de croissance .....	220
IV.3.4 - Cristallinité du dépôt.....	223
IV.3.5 – Dépôt électrolytique du tantale par tension pulsée .....	229
IV.3.6 - Analyse du dépôt en spectroscopie Raman .....	230
IV.3.7 - Analyse du dépôt par XPS .....	231
<b>IV.4 - Conclusion .....</b>	<b>235</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>236</b>
<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>239</b>



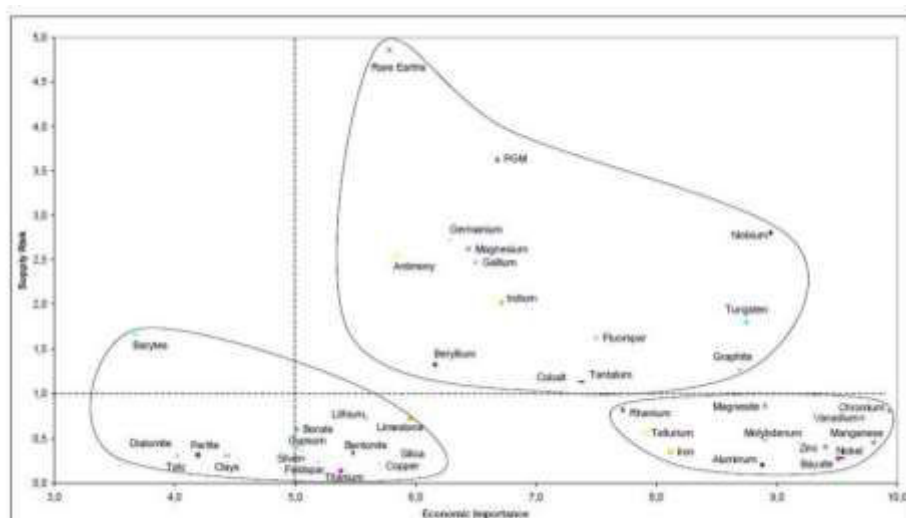
# **Introduction**



## Introduction

L'industrialisation mondiale consomme depuis des années de plus en plus de ressources naturelles. Ces dernières sont, pour certaines, en voie d'épuisement dans la mesure où leur consommation est trop importante. Les recherches actuelles visent à optimiser les méthodes de production des matériels en utilisant moins de matières premières et d'énergie pour diminuer les coûts et limiter l'impact sur l'environnement tout en préservant plus longtemps les ressources naturelles. Dans cet objectif, le recyclage des matériaux contenus dans les déchets des matériels en fin de vie représente aujourd'hui une réponse à la raréfaction des matières premières tout en répondant aux exigences environnementales. Par ailleurs, certains métaux représentent un enjeu particulièrement important compte-tenu de leur valeur marchande voire de leur caractère stratégique pour certaines productions industrielles.

L'Union Européenne a publié en juillet 2010 [UE 2010] un rapport qui s'inquiète des pénuries à venir pour 14 éléments qualifiés de "critiques". La figure suivante est issue de ce rapport et montre le résultat de l'analyse portant sur 41 éléments en considérant le risque d'approvisionnement et l'importance économique.



Evaluation du risque d'approvisionnement en fonction de l'importance économique

Dans cette représentation, PGM sont les métaux du groupe du platine (platine, palladium, rhodium, ruthénium, iridium, osmium) et les terres rares concernent 17 éléments (yttrium, scandium et les lanthanides). Parmi l'ensemble de ces éléments figurent des métaux réfractaires : tantale, niobium et tungstène sans compter ceux contenus dans les PGM. En juillet 2010, l'ADEME [ADEME 2010] s'est intéressée dans un de ses rapports aux réserves des métaux critiques ; la durée des réserves du tantale estimée est de 80 ans.

Nous avons fait le choix de nous intéresser au tantale dans cette thèse car il est non seulement un des métaux critiques mais il représente une évolution stratégique importante pour les années à venir. Le marché principal du tantale est essentiellement orienté aujourd'hui dans le secteur de l'électronique et notamment pour les condensateurs ; toutefois, l'évolution des technologies a déjà conduit ces dernières années à son utilisation comme barrière à la diffusion du cuivre dans les circuits intégrés ainsi que dans les implants biomédicaux grâce à sa résistance exceptionnelle à la corrosion. Du point de vue de la fin de vie des matériels, le tantale est un métal difficilement recyclable.

Bien que l'électrochimie soit considérée parmi les techniques de production les plus économes, la production électrochimique du tantale demande de procéder dans des sels fondus à haute température. Cette technique de réalisation n'est pas particulièrement bien adaptée à la production de couches minces de matériaux ce qui fait que, pour ce type de finalité, les méthodes physiques sont actuellement généralement mises en œuvre, notamment la pulvérisation cathodique. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à électro déposer du tantale métallique en couches minces à partir de sels de tantale afin de lever ce verrou technologique.

L'utilisation de liquides ioniques pour réaliser des dépôts métalliques est somme toute assez récente. Les liquides ioniques sont une catégorie particulière des sels fondus dont la température de fusion est inférieure à 100°C. Ils sont non volatils et ininflammables. Ils ont de bonnes conductivités ioniques (entre 3 et 10 mS.cm<sup>-1</sup>) et des fenêtres électrochimiques larges (de 3 à 6V). Leurs propriétés physico-chimiques diverses les rendent prometteurs pour nombreuses applications. Les liquides ioniques sont à la fois des solvants et des électrolytes prometteurs pour l'électrochimie en général et pour des applications telles que l'électrodéposition de métaux non réductibles en milieux aqueux comme le tantale en

particulier. Leur nombre très important rend le choix d'un liquide ionique approprié pour une application très complexe ; et de par leur versatilité, ils ouvrent d'importantes possibilités pour la réalisation de matériaux innovants avec des propriétés nouvelles.

Les recherches sur la réduction de sels de tantale et l'électrodéposition du métal dans un milieu liquide ionique datent des années 2000. Soulignons cependant que seules deux équipes au monde ont travaillé sur ce sujet de recherche, ce qui met en exergue l'importance du défi que nous abordons.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre porte sur l'état de l'art des dépôts de tantale et des différentes méthodes de réalisation de ces dépôts par des méthodes physiques, des méthodes chimiques et par électrodéposition. Pour justifier le choix des composants de l'électrolyte, nous discutons les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques et du sel de tantale qui ont conduit à notre choix. L'étude des mécanismes de réduction étudiés dans la littérature sont présentés dans ce chapitre dans les différents électrolytes : électrolytes sels fondus et liquides ioniques.

Le second chapitre présente les techniques expérimentales en discutant pour chacune du principe, de l'appareil ainsi que des modes opératoires que nous avons utilisés pour cette étude.

Dans le troisième chapitre sont étudiées les propriétés physico-chimiques du liquide ionique retenu pour cette thèse et de son comportement en termes de stabilité, de viscosité et de conductivité ionique en fonction de la température, en fonction de la concentration en sel de tantale et l'ajout éventuel d'additifs dans l'électrolyte.

Le quatrième chapitre concerne l'électrodéposition du tantale. Nous discutons tout d'abord du mécanisme de la réduction électrochimique du sel de tantale et nous comparons nos conclusions à celles de la littérature. Dans une seconde partie, nous discutons des propriétés de transport dans l'électrolyte en fonction de l'ajout du sel de tantale dans le liquide ionique dont les propriétés ont été discutées au troisième chapitre. Puis, dans une dernière partie, nous présentons les principaux résultats obtenus sur les dépôts que nous avons réalisés en termes de



morphologie et de structure ainsi que des analyses de composition élémentaire de ces derniers.

### **Références bibliographiques**

*\*[EU 2010] UE Critical raw materials for the UE – Report of the Ad-hoc working Group on defining critical raw materials (2010)*

*\*[ADEME 2010] ADEME Etude du potentiel de recyclage des certains métaux rares (2010)*

## **Chapitre I : Etat de l'art sur les dépôts de tantale**

La première partie de ce chapitre présente des généralités sur le tantale telles que son origine, ses sources de matières premières, son extraction, ses propriétés physico-chimiques et ses applications. Son importance pour les applications dans l'industrie de la microélectronique sera mise en valeur.

Dans la deuxième partie seront décrites les différentes techniques de la formation de dépôts de tantale (mécaniques, physiques, chimiques et électrodéposition). L'électrodéposition sera détaillée selon la nature de l'électrolyte : les électrolytes organiques, les sels fondus et les liquides ioniques.

Dans la troisième partie seront présentés les différents mécanismes de réduction de sels de tantale dans les électrolytes sels fondus.

La quatrième partie est exclusivement consacrée aux liquides ioniques. Un bilan de leurs propriétés physico-chimiques nous guidera vers le choix du liquide ionique le mieux approprié pour l'électrodéposition du tantale métallique.

Enfin, une partie décrivant les différents mécanismes de réduction de sels de tantale dans les électrolytes liquides ioniques et les comparants aux mécanismes de réductions dans les sels fondus sera détaillée ainsi que les résultats bibliographiques sur les dépôts tels que leurs qualités, leurs épaisseurs et leurs morphologies.



## I.1 - Généralités sur le tantale

### I.1.1 - Origine des minerais et procédés d'extraction

Le tantale est l'élément de numéro atomique 73 de la classification périodique des éléments. Il forme avec le niobium, le molybdène, le tungstène et le rhénium le groupe des métaux réfractaires.

Le tantale a été découvert par le chimiste suédois A.G. Ekeberg dans deux échantillons de minerai : l'un provenait de Kimito en Finlande, l'autre de la carrière d'Ytterby, village proche de Stockholm en Suède. Son nom vient de Tantalos, roi de Lydie et fils de Zeus, célèbre supplicié de la mythologie grecque pour avoir égorgé son fils Pélopes et l'avoir donné à manger aux dieux. Il fut immergé jusqu'à la poitrine pour l'éternité dans le Tartare (Enfers) et affligé d'une soif et d'une faim inextinguibles. Chaque fois qu'il se penchait pour boire de l'eau, elle se retirait et le vent écartait les branches de l'arbre regorgeant de fruits quand il voulait en saisir un. En effet l'oxyde contenu dans le minerai étudié par Ekeberg fut particulièrement difficile à dissoudre. La proximité chimique du tantale et du niobium (encore appelé columbium au XIX<sup>ème</sup> siècle) a conduit à croire qu'il s'agissait du même élément ; le nom niobium viendrait d'ailleurs de Niobé, fille de Tantalos. Ce n'est qu'en 1844 que H. Rose distingua les deux éléments et qu'à partir de 1948 que l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) préconisa l'usage de l'appellation niobium (Nb) à la place de columbium.

Selon le rapport de l'ADEME, les minerais du tantale sont situés principalement en Australie (de 50 à 55 %), en Afrique (de 15 à 20 %) et au Brésil (de 10 à 15 %). Le reste se trouve en Asie du Sud-Est (5 %), en Chine (5 %), au Canada (< 3 %) et en Europe et Russie (< 2 %). Ils existent sous forme de deux sources de matières premières : la cassitérite (Ta-Sn) et le coltan (Fe,Mn)(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, minéral mixte de tantale et niobium contenant la columbite (Fe,Mn)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et la tantalite (Fe,Mn)Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> dans des proportions variables. La réserve mondiale en tantale est de 36000 tonnes dont la moitié se trouve en Australie [ADEME 2010].

Des sources de productions différentes répondent à la demande de la consommation. L'exploitation des minerais couvrent 75% des besoins actuels. Le principal minerai exploité

est la tantalite (Fe, Mn) Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> qui contient de 10 à 50% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le recyclage des déchets électroniques et les extractions à partir des scories d'étain (180 tonnes/an) couvrent le reste [Polak 2009].

La production du tantale à partir des minerais comprend plusieurs étapes : après concassage, la tantalite est lixiviée dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique pour produire un couple fluoré du tantale et de niobium [Kermarrec 2004]. Son extraction est ensuite menée par un procédé d'extraction liquide-liquide avec un solvant, le MiBC (Méthyl Isobutyl Cétone) et conduit à isoler K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> dans la phase organique. Le fluorotantalate peut être alors précipité par KCl. Une variante de ce procédé existe pour aboutir à l'oxyde par l'ajout de NH<sub>4</sub>OH ce qui mène vers la formation du fluorure d'ammonium qui reste en solution, alors que l'oxyhydrate de tantale précipite dans la phase organique. La phase organique est ensuite filtrée et calcinée pour donner l'oxyde Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

La poudre de tantale peut être produite par sodiothermie basée sur la réduction de K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> (fluorotantalate de potassium) [Kuhn 1971] selon la réaction exothermique conduite entre 600 et 900 °C :

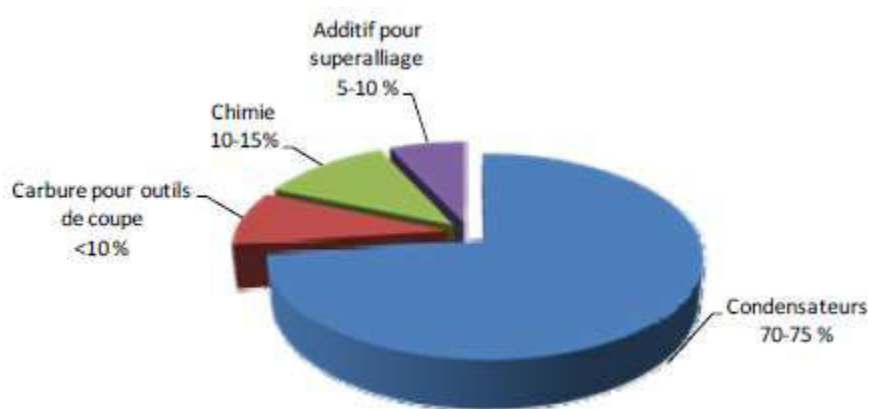


L'électrolyse du fluorotantalate ou des oxydes de tantale en bain de sels fondus a pendant de nombreuses années côtoyées le procédé par sodiothermie mais a été abandonnée progressivement à partir des années 1950 [Polak 2009].

### **I.1.2 - Propriétés et domaines d'application**

Sa température de fusion est de 3017°C. Il est connu pour sa ductilité particulière (extensibilité, souplesse et élasticité) d'où son utilisation au tout début du XIX<sup>ème</sup> siècle dans la fabrication de fils de tantale pour les ampoules qui ont été rapidement substitués par les fils de tungstène à partir des années 1910. Il est également un bon conducteur de chaleur et d'électricité. Le Tableau I. 1 résume les principales propriétés du tantale. Le tantale présente une forte résistance à la corrosion grâce à sa plage d'inertie thermique et sa résistance chimique dans des solvants corrosifs tels que les acides forts (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HNO<sub>3</sub>) à l'exception de HF ; par contre sa résistance à la corrosion est faible dans les acides minéraux

fluorés et dans l'hydroxyde de potassium bouillant [Cardarelli 1996]. La résistance importante à la corrosion est due à la formation d'une couche d'oxyde  $Ta_2O_5$  à sa surface [Robin 1997; Robin 2000]. Grâce à cette propriété, le tantale est un matériau de choix dans le domaine de l'électronique. En effet, l'oxyde  $Ta_2O_5$  présente des propriétés diélectriques nécessaires pour la fabrication de micro-condensateurs à forte capacité (condensateurs électrolytiques secs). Cette application consomme près de 70% de la production du tantale au niveau mondial. L'ensemble des secteurs d'application sont regroupés sur la Figure I. 1 [ADEME 2010] :



**Figure I. 1 Principales utilisations du tantale dans le monde [Polak 2009].**

Le tantale a attiré l'attention grâce à ses propriétés et il a acquis son importance dans les applications du domaine de l'électronique, du biomédical (pour les implants notamment : vis, agrafes, ...)[Arnould 2008], des équipements chimiques (échangeurs de chaleur, valves, revêtements pour des tuyaux et des réacteurs chimiques, ...), des superalliages pour l'aérospatiale et l'aéronautique civile et militaire (turbine des réacteurs d'avion). Ces propriétés (Tableau I. 1) ont fait du tantale un matériau de choix pour les revêtements métalliques car il résiste à des températures élevées et il est particulièrement résistant aux environnements chimiques divers comparativement à la plupart des autres métaux.

En raison de la miniaturisation de condensateurs, l'utilisation de la poudre de tantale a augmenté de 500 à 700 t/an de 1994 à 2005 tandis que le nombre de condensateurs s'est accru de 10,4 à  $23 \cdot 10^9$  unités /an sur la même période [Polak 2009], sachant que la quantité de poudre de tantale utilisée est de quelques dizaines de mg / unité pour cette application. Le développement de l'électronique portable, et notamment de la téléphonie mobile, est à l'origine de la part croissante de la consommation du tantale dans le secteur de l'électronique.

De plus, le tantale est déposé en microélectronique sous la forme d'une bicouche mince (de l'ordre de quelques nanomètres) TaN/Ta pour créer une couche barrière à la diffusion du cuivre dans le silicium et dans les diélectriques associés comme SiO<sub>2</sub>. L'électrodépôt du tantale à basse température est un défi pour l'industrie de la microélectronique, spécifiquement pour les procédés de fabrication de circuits intégrés.

Parmi les autres applications, le tantale est utilisé comme élément d'addition ou sous forme de couches minces déposées sur un substrat pour des couches électrocatalytiques, plus particulièrement pour la préparation des DSA (Dimensionally Stable Anodes) composées par exemple de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, avec 70% mol IrO<sub>2</sub> [Rolewicz 1988]. Ce type d'électrodes est dédié à des applications pour le dégagement d'oxygène en milieux acides. Le tantale est aussi utilisé pour des applications biomédicales pour lesquelles des couches de tantale sont, par exemple, déposées sur un substrat NiTi pour augmenter sa résistance à la corrosion [Zein-El-Abedin 2005]. L'utilisation de dépôts minces de tantale sur des substrats métalliques est intéressante car nous pouvons, dans ce cas, profiter des propriétés du tantale pour certaines applications tout en utilisant qu'une faible quantité ce qui représente une solution économique intéressante. Pour cela, les couches de tantale doivent être adhérentes, compactes et lisses [Massot 2005].

<i>Physical properties of the metal</i>		
Chemical abstract registry number	[7440-25-7]	
Electronic structure	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	
Atomic number	73	
Relative atomic mass ( <sup>12</sup> C=12)	180.948	
Density ( $\rho$ /kg.m <sup>-3</sup> )	16654	(293 K)
Spatial group (lattice)	Im3m	(body centred cubic)
Lattice parameters (a/pm)	330.29	
Melting point (T/K)	3269	
Electrical resistivity ( $\rho$ /10 <sup>-8</sup> Ω.m)	13.5	(293 K)
Thermal conductivity (k/W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	54.4	(293 K)
Thermal expansion coefficient ( $\alpha$ /10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	6.6	
Young's modulus (E/GPa)	185.7	(polycrystalline)
Bulk modulus (K/GPa)	196.3	(polycrystalline)
Poisson ratio	0.342	(polycrystalline)
Tensile strength (R <sub>m</sub> /MPa)	345	(polycrystalline)
Thermal neutron cross-section ( $\sigma$ /barn)	20.5	

Tableau I. 1 Propriétés physico-chimiques du tantale [Cardarelli 1996]

## I.2 – Revêtements métalliques par du tantale

### I.2.1 – Définition et objectif du revêtement métallique

Les dépôts métalliques sont des couches de métaux de nature X déposées sur un substrat métallique ou non métallique de nature Y. Le dépôt d'un métal sur un substrat sert à utiliser les propriétés physico-chimiques du métal déposé en l'appliquant en plus faible quantité, c'est-à-dire en réduisant le coût du produit final. Les revêtements de chrome, argent et or sont réalisés pour leur brillance et leur aspect esthétique. Le chrome, le nickel et le cobalt sont utilisés le plus souvent comme durcisseurs en éléments d'addition. Le zinc et le cadmium sont connus pour leurs propriétés anticorrosives et les métaux réfractaires tels que le tungstène et le molybdène pour leur résistance thermique [Abbott 2013].



Diverses techniques de dépôt sont utilisées dans les industries de l'électronique, l'optique, l'automobile et l'aérospatial. Les techniques de dépôt les plus utilisées sont les dépôts physiques en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) incluant la pulvérisation cathodique, l'ablation laser...

Le dépôt par voie électrochimique a fait son introduction il y a plus de 100 ans et peu de changements sont intervenus. Les bains électrolytiques sont formés de sels métalliques dissous, de sels électro inactifs pour leur rôle pour la conductivité, d'additifs et de réactifs (conditionners en anglais) qui serviront à améliorer l'esthétique du dépôt. Ces composés sont tous solubilisés dans une solution aqueuse dont l'ensemble forme l'électrolyte.

### **I.2.2 – Techniques de dépôt du tantale**

La réalisation de couches minces de dépôts sur substrat métallique d'une autre nature a pour objectif d'avoir des propriétés surfaciques différentes du matériau servant de substrat, le métal du revêtement étant souvent plus onéreux que le substrat. La réalisation de couches minces est alors une solution économique par rapport à l'utilisation du matériau massif [Cardarelli 1996].

Toutes les méthodes de dépôt ont trois étapes communes :

- la formation de l'espèce à déposer,
- le transport de la source vers le substrat,
- l'adsorption de l'espèce réductible (cas des molécules) ou pas (cas des atomes) sur le métal substrat, suivie par l'insertion de l'atome dans le réseau cristallin (croissance cristalline).

#### **I.2.2.1 - Procédés de revêtement mécanique**

Trois types de procédés mécaniques sont appliqués aux revêtements de tantale [Cardarelli 1996]:

- Dépôt par doublage : le tantale est introduit sur le substrat sans qu'il y ait adhérence avec ce dernier. Cette méthode n'est pas adaptée pour des applications sous vide ni à

hautes températures. Les épaisseurs obtenues sont de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  et correspondent à des épaisseurs très importantes.

- Projection thermique : cette technique est largement utilisée dans les applications industrielles. Une projection de la poudre du métal fondu combinée avec de l'argon comprimé est dirigée vers le substrat. L'épaisseur ainsi obtenue est typiquement de 1 mm.
- Dépôt par laminage à chaud : l'adhésion est assurée sous haute température et haute pression. La pureté de la source de tantale conditionne la ductilité du matériau déposé : il est donc nécessaire d'utiliser du tantale ultrapur. Le dépôt se réalise sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation du tantale sous sa forme  $\text{TaO}_2$  en présence de l'air. Les épaisseurs obtenues sont de l'ordre de 1,5 mm.

Les trois techniques de revêtement mécanique nécessitent de grandes quantités de tantale. Elles sont donc chères et également difficiles à mettre en œuvre à l'échelle industrielle [Richardt 1994].

### **I.2.2.2 - Procédés de revêtement physique**

Dans les techniques de revêtement physique (PVD pour Physical Vapor Deposition), le dépôt se réalise sous pression réduite ( $10^{-2}$  –  $10^{-1}$  Pa). Plusieurs techniques sont adaptées pour déposer le tantale :

- Dépôt sous vide par évaporation : le tantale est chauffé par un faisceau d'électrons à une température supérieure à  $3350^\circ\text{C}$  et la matière évaporée se condense à l'état solide sur un substrat (la température de fusion du Ta étant de  $3017^\circ\text{C}$ ). La couche déposée est cohérente mais faiblement adhérente au substrat. L'épaisseur ainsi obtenue est de l'ordre de  $5\mu\text{m}$  [Richardt 1994].
- Dépôt par pulvérisation cathodique : dans une chambre sous argon à pression réduite, une haute tension est appliquée entre une cathode (cible) et une anode (substrat). La création d'un plasma froid conduit à la génération d'ions  $\text{Ar}^+$  qui viennent pulvériser la cible [Richardt 1994]. Les atomes émis de la cible se condensent alors sur le substrat. Les dépôts sont souvent plus adhérents au substrat que les dépôts réalisés par évaporation. L'épaisseur maximum ainsi obtenue est de quelques micromètres.

- Une méthode de dépôt combinant le dépôt par pulvérisation cathodique ou par évaporation avec l'implantation d'ions appelée dépôts assistés par faisceau d'ions (IBAD ou IAD pour Ion Beam Assisted Deposition) permet la réalisation de couches minces, par exemple de nitrure de tantale en évaporant du tantale sur un substrat avec un faisceau d'ions d'azote faiblement énergétique. Il en résulte du TaN de structure cubique [Volz 2000].
- De même, l'épitanie par jets moléculaires (MBE pour Molecular Beam Epitaxy) permet sous ultra-vide (pression inférieure à  $10^{-6}$  torr) de faire croître des couches de manière épitanie à l'échelle atomique. Cette méthode consistant à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires sur un substrat présente généralement une vitesse de croissance très lente de l'ordre de quelques couches atomiques par seconde ce qui nécessite une atmosphère très pure pour ne pas contaminer le matériau au cours de sa croissance. Cette méthode a été utilisée pour réaliser par exemple du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - LiTaO<sub>3</sub> [Gitmans 1995].

Le dépôt par méthodes physiques conduit généralement à des dépôts de faibles épaisseurs, elles sont en conséquence moins chères que les dépôts obtenus par les procédés de revêtements mécaniques. Néanmoins ces épaisseurs ne garantissent pas des propriétés anti corrosives. Ces techniques sont généralement appliquées à l'échelle du laboratoire et non pas à l'échelle industrielle à l'exception des applications en microélectronique.

### I.2.2.3 - Procédés de revêtement chimique

Dans le cas d'un revêtement réalisé chimiquement (CVD pour Chemical Vapor Deposition), le tantale est formé par réduction chimique du pentachlorure de tantale en présence d'un excès d'hydrogène à très haute température (1000°C) [Cardarelli 1996] selon la réaction suivante :



Les dépôts sont de faibles épaisseurs (20 – 30  $\mu\text{m}$ ), cohérents et adhérents avec une bonne résistance à la corrosion. Néanmoins des pertes en tantale se produisent à cause des dépôts sur toutes les parois du réacteur. General Technology Ultramet, Allbright & Wilson et Fansteel sont les sociétés américaines qui utilisent cette technique de dépôt à l'échelle industrielle.

La technique ALD (Atomic Layer Deposition) consiste à déposer des couches atomiques couche par couche par des cycles successifs. Une couche de molécules (souvent des complexes métalliques organiques) est placée sur le substrat, elle est ensuite réduite à l'aide d'un gaz réducteur. A l'issue, il se forme une couche atomique du métal. Elle permet de mieux contrôler l'épaisseur du dépôt comparativement avec autres techniques. En ce qui concerne le tantale, l'oxyde de tantale  $Ta_2O_5$  peut être déposé à l'échelle industrielle par cette technique soit pour être utilisé comme barrière à la diffusion du cuivre [Lintanf-Salaün 2010], soit pour servir de diélectrique en remplacement de  $SiO_2$  [Hausmann 2003]. De même, des couches de TaN peuvent être élaborées à l'aide de cette technique [Burton 2008].

#### **I.2.2.4 - Procédés d'électrodéposition**

Des ions métalliques solubles dans l'électrolyte peuvent être réduits et déposés à la cathode en fonction de son potentiel. L'épaisseur du dépôt est alors contrôlée par la loi de Faraday si le rendement de réduction est connu. La galvanisation consiste à utiliser des électrolytes et permet le dépôt de certains métaux tels que le zinc, le cuivre, le nickel et le plomb. En fonction du pH, ces métaux peuvent avoir leur potentiel de réduction supérieur à celui de la réduction de l'eau.

Quant à la réalisation de l'électrodépôt, celui-ci est réalisable par plusieurs moyens ; nous les présentons selon la source d'ions :

- Les ions provenant de la dissolution de l'anode ; la différence de potentiel entre une anode en métal soluble et une cathode qui constitue le substrat sur lequel le dépôt sera effectué est fonction de la cinétique des réactions aux deux électrodes et de la chute ohmique dans le bain électrolytique. Les oxydes des métaux réfractaires tels que le tantale ( $Ta_2O_5$ ) et le niobium ( $Nb_2O_5$ ) sont déposés par cette technique en utilisant des électrolytes organiques comme l'acétone [Kamada 2004].
- Des sels métalliques sont solubilisés dans l'électrolyte ; la différence de potentiel est appliquée entre une anode et une cathode, toutes les deux de nature insoluble. Les espèces métalliques, quelles que soient leurs formes (anionique, cationique ou neutre) se réduisent à la cathode après le transport dans l'électrolyte par diffusion, migration

et/ou convection avant de s'insérer sous forme atomique après leur réduction dans le réseau cristallin du métal servant de support [Lee 1999].

Il existe plusieurs avantages à l'électrodéposition en comparaison avec les méthodes de dépôt précédemment citées :

- La vitesse de réduction électrochimique est contrôlée par la densité du courant cathodique, cette dernière étant fonction de la concentration. La concentration en espèces métalliques est le plus souvent beaucoup plus importante dans un électrolyte liquide que dans une phase vapeur ce qui conduit à une cinétique de dépôt plus élevée.
- Le dépôt est localisé exclusivement sur la cathode et il n'y a pas de perte de la matière dans le réacteur.
- Il est possible de réaliser des dépôts sur des pièces de grandes tailles et de formes très variées.
- Le coût de l'équipement et de son fonctionnement est en général moindre.
- La concentration en ions métalliques solubles dans l'électrolyte peut être maintenue constante.
- Il n'y a pas de limite en épaisseur pour ce type de dépôt sauf s'il y a formation de dendrites qui causent des court-circuits entre la cathode et l'anode [Simka 2009].

La cinétique de la croissance du dépôt par électrochimie dépend de plusieurs paramètres. Nous citons par exemple : le transport de matière de la solution vers la surface de l'électrode, la complexation du métal qui induit des surtensions pour la réduction des ions, la nature des espèces présentes dans la double couche, l'adsorption des espèces sur le substrat. Les explications sur l'effet de ces paramètres seront détaillées pour le cas des liquides ioniques.

Quant aux métaux réfractaires, ceux-ci ont des potentiels de réduction inférieurs à celui de la réduction de l'eau et leur dépôt dans ce milieu est malheureusement gêné par le dégagement de dihydrogène. Des tentatives de dépôts du tantale dans des solutions aqueuses alcalines ont donné des dépôts non adhérents et non cohérents à cause de la formation d'hydrogène [Bockris 1970]. Les solvants organiques n'ont pas réellement été utilisés car ils présentent une faible conductivité ionique ce qui engendre une chute ohmique trop importante au sein de l'électrolyte.

Dans la mesure où le dépôt électrochimique des matériaux réfractaires purs est irréalisable dans les solvants aqueux [Gray 1953], des électrolytes non aqueux tels que les sels fondus et les liquides ioniques ont été étudiés pour ce type de revêtements.

Les seuls fondus<sup>1</sup> ont la particularité de pouvoir jouer à la fois le rôle de solvant et de l'électrolyte (grâce à leur forte ionicité). De plus, ce sont des électrolytes adéquats pour le dépôt de matériaux réfractaires car ils possèdent une fenêtre électrochimique plus large que celle des solvants aqueux et une solubilité des sels métalliques importante. La haute température d'utilisation implique une cinétique de réaction rapide et la haute conductivité de ces électrolytes minimise par ailleurs la chute ohmique. Le dépôt résultant est généralement cohérent, lisse, dense et adhérent. Par contre, la haute température de l'expérience limite le choix du substrat. Certains métaux utilisés comme substrat changent en effet de structure cristalline sous l'effet de la température. De plus, la température élevée a souvent causé la corrosion de la cellule électrochimique elle-même d'où l'intérêt de rechercher à travailler à une température plus basse. Les liquides ioniques solubles à température ambiante sont donc des candidats potentiels pour remplacer les sels fondus. Il y a 20 ans, les liquides ioniques ont fait leur apparition dans le domaine de l'électrodépôt. Abbott a même proposé l'appellation d'ionométaballurgie pour la technique d'utilisation de tels sels en tant que solvants électrolytiques en comparaison avec l'hydrométaballurgie qui consiste à utiliser les solvants aqueux [Abbott 2013].

A défaut de pouvoir réaliser les électrodépôts des métaux réfractaires dans des électrolytes aqueux d'autres milieux ont donc été testés.

*a.*     **Electrolytes organiques** : les dépôts d'oxyde de tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont facilement formés dans des bains d'acétone [Kamada 2004]. Dans ce cas, la source de tantale utilisée habituellement dans ce bain électrolytique est l'anode métallique. Le solvant est exempt d'ions métalliques au début de l'électrolyse mais contient des ions halogénures pour solubiliser les ions métalliques produits à l'anode en tantale. Les dépôts de tantale ainsi

---

<sup>1</sup> Les sels fondus sont des sels dont la température de fusion est importante (supérieure à 100°C). Ils ont une fenêtre électrochimie trois fois supérieure à celle des électrolytes aqueux. Ils sont de bons conducteurs ioniques grâce à leur forte ionicité.

obtenus sont cristallisés par un recuit à haute température et les couches de tantale qui résultent de cette électrolyse ont montré une bonne résistance à la corrosion.

b. **Electrolytes sels fondus** : en 1965, Senderoff *et al.* (Union Carbide) ont confirmé la possibilité d'électrodéposition de métaux réfractaires dont le tantale à une température comprise entre 650°C et 850°C en milieu de sels fondus [Senderoff 1965]. L'électrodéposition a été réalisée dans un mélange eutectique ternaire LiF-NaF-KF (Flinak) utilisé comme solvant-électrolyte à partir du sel heptafluorotantalate (V) de potassium  $K_2TaF_7$  (comme sel métallique). Par la suite, Balikhin d'après Chamelot *et al.* [Chamelot 2002] a réalisé des dépôts de tantale à partir du mélange exempt de KF, c'est-à-dire avec le mélange LiF-NaF- $K_2TaF_7$  à une température comprise entre 750 et 800°C sous une pression élevée d'argon. Lantelme *et al.* [Lantelme 1992] ont changé la nature de l'électrolyte fondu. Ils ont utilisé des chlorures au lieu des fluorures tout en conservant la même source de tantale. Ils ont réussi à déposer du tantale à partir du mélange NaCl-KCl- $K_2TaF_7$  à 720°C mais la qualité du dépôt a été améliorée en ajoutant du NaF au mélange, ce qui confirme que les sels fondus à base d'anions fluorures conviennent mieux que les chlorures pour cette application. D'après les travaux de Chamelot *et al.* [Chamelot 1994; Chamelot 2002], le meilleur électrolyte à base de sels fondus pour l'électrodéposition du tantale est LiF-NaF en mélange avec  $K_2TaF_7$  à une température de 800°C.

Parmi les applications du revêtement de tantale sur des substrats en argent et en cuivre figurent leur utilisation comme anodes DSA [Massot 2005]. Ces dépôts ont pu être réalisés dans un mélange eutectique LiF/NaF (60/40mol%) à haute température (670 - 750°C) et la source de tantale est le sel heptafluorotantalate de potassium ( $K_2TaF_7$ ).

c. **Electrolytes liquides ioniques** : les dépôts de tantale dans les milieux liquides ioniques ne sont pas facilement réalisables. Des études sur le mécanisme de réduction permettent de préciser le potentiel de réduction des sels de tantale en tantale métallique et de déterminer la nature des espèces intermédiaires et / ou parasites se formant au sein de la solution. La réduction du sel de tantale, pentachlorure de tantale  $TaCl_5$ , dans différents liquides ioniques a fait le sujet de plusieurs études. Barnard *et al.* [Barnard 1990] ont utilisé le liquide ionique basique (au sens de l'acido-basicité de Lewis) : le trichlorure d'aluminium ( $AlCl_3$ ) avec le chlorure de 1-méthyl-3-éthyl imidazomium à 40°C alors que Babushkina *et*

*al.* [Babushkina 2010] ont choisi le liquide ionique chlorure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium. En 2001, Masatsugu et Morihisa d'après [Borisenko 2009] ont signalé l'électrodéposition du tantale en milieu liquide ionique. Une couche de 100µm de tantale métallique a été déposée à 100°C à partir du mélange contenant 30mol% TaCl<sub>5</sub>, 10mol% LiF et 60mol% de chlorure de 1-éthyl 3-méthyl imidazolium. Au contraire, Furukawa *et al.* d'après [Ispas 2009] n'ont pas réussi à réaliser des dépôts de tantale métallique à 60°C à partir du mélange du pentachlorure de tantale (TaCl<sub>5</sub>) et du liquide ionique 1-butyl-1-méthyl pyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([BMPyr][TFSI]) à cause de l'instabilité des composés de chlorures de tantale. Trois liquides ioniques ayant tous le même anion, le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI), ont été testés par Ispas [Ispas 2009]. Le liquide ionique avec le cation 1-butyl-1-méthyl pyrrolidinium (BMPyr) est plus efficace pour les expériences d'électrodéposition du tantale que ceux avec le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIm) et le cation 1-méthyl-3-propyl imidazolium (MPIm). Le liquide ionique 1-méthyl-3-propyl imidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([MPIm][TFSI]) contient des impuretés après séchage et ces impuretés peuvent interférer avec la réduction du tantale. Le dépôt obtenu avec le liquide ionique 1-butyl-1-méthyl pyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([BMPyr][TFSI]) est de meilleure qualité que celui réalisé dans le liquide ionique 1-éthyl-3-méthyl imidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([EMIm][TFSI]). L'équipe d'Endres de Clausthal University of Technology en Allemagne [Zein-El-Abedin 2005; Borisenko 2009] a réussi à déposer du tantale métallique à partir du mélange TaF<sub>5</sub> et du liquide ionique 1-butyl-1-méthyl pyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [BMPyr][TFSI] à 200°C. Le rendement et la qualité du dépôt sont meilleures à 200°C par rapport à ceux réalisés à température ambiante. Il a été aussi remarqué que le dépôt n'est pas purement métallique et qu'il contient des impuretés de nature TaF<sub>x</sub>.

### **I.3 - Mécanismes de réduction du sel de tantale pentavalent dans les sels fondus**

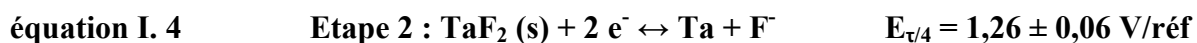
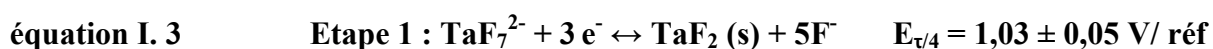
Quant à l'électrodépôt de tantale métallique dans les sels fondus, deux propositions de mécanisme de réduction ont été discutées dans la littérature : soit une réduction en deux étapes avec formation d'espèces intermédiaires ou bien une réduction en une seule étape.



Cette dernière consiste à réduire directement le sel de tantale pentavalent en tantale métallique par échange de 5 électrons.

### I.3.1 – Mécanisme de réduction en deux étapes

En 1965, Senderoff *et al.* [Senderoff 1965] ont proposé un mécanisme de réduction du tantale pentavalent en deux étapes à partir du sel  $K_2TaF_7$  à une température comprise entre 750°C et 850°C. La première étape consiste en la réduction de  $TaF_7^{2-}$  en  $TaF_2$  par l'échange de 3 électrons et la seconde est la réduction de  $TaF_2$  en Ta métallique selon les réactions écrites ci-dessous.



où  $E_{\tau/4}$  est le potentiel de quart de vague en chronopotentiométrie.

Les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode de référence en nickel dans un mélange de sel de nickel ( $NiF_2$ ) à 1 % molaire et de l'électrolyte KF-LiF-NaF. Le mélange est introduit dans un creuset en nickel et il est séparé de la solution de l'électrolyte expérimental par un pont en alumine poreuse.

Deux plateaux de réduction sont apparus en chronopotentiométrie aux potentiels précédemment mentionnés. La détermination du produit intermédiaire résultant de la première étape de réduction se fait en calculant le nombre d'électrons échangés au premier plateau de réduction (à  $1,03 \pm 0,05$  V).

Les facteurs qui influent sur la détermination du nombre d'électrons échangés sont :

- la dépendance du déplacement d'espèces lié au phénomène de diffusion,
- la solubilité de l'espèce intermédiaire dans l'électrolyte expérimental.

Comme il est souligné par H.V.K. Udupa et V.K. Venkatesan (Chapitre II.3 [Bard 1974]), la deuxième étape est irréversible probablement à cause d'un intermédiaire en phase solide. Par

ailleurs, ces auteurs attirent l'attention sur le manque de reproductibilité des expériences de Senderoff ce qui empêche l'analyse plus approfondie de cette seconde étape.

### I.3.2 - Mécanisme de réduction en une étape

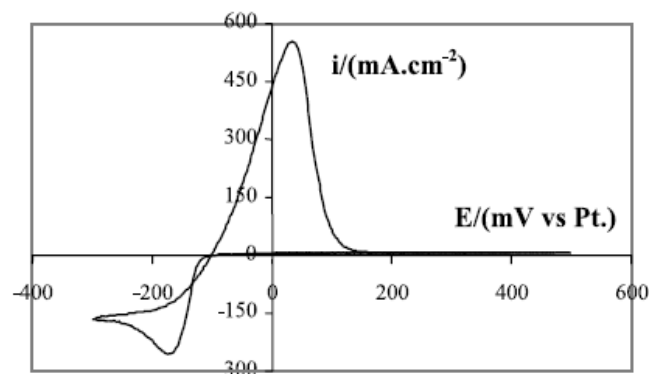
Chamelot *et al.* et Polyakova *et al.* ont critiqué l'approche de Senderoff, car, selon eux, il n'y a aucune preuve de la formation de l'intermédiaire Ta(II) [Chamelot 1994; Chamelot 2002] [Polyakova 1994].

Deux hypothèses différentes ont été formulées pour tenter d'expliquer la présence du deuxième plateau de réduction en se basant sur des résultats obtenues en voltampérométrie cyclique de la réduction du sel de tantale et sur les analyses en diffraction de rayons X des couches déposées. Chamelot *et al.* ont expliqué la présence du deuxième pic de réduction par l'utilisation d'une électrode de référence gainée avec de l'alumine. L'alumine est attaquée par les fluorures (F<sup>-</sup>) ce qui peut générer des ions O<sup>2-</sup> qui se complexent à leur tour avec le sel TaF<sub>7</sub><sup>2-</sup> et forment des oxyfluorotantalate TaO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. Ainsi, la réduction de l'oxyfluorotantalate en oxyde de tantale est responsable de l'apparition de la deuxième étape de réduction. Cette hypothèse se base sur les résultats de l'expérience où l'ajout de l'oxyde de sodium Na<sub>2</sub>O a été réalisé générant ainsi des ions O<sup>2-</sup> dans le bain électrolytique. L'évolution des pics de réduction a ainsi été suivie en fonction de la quantité ajoutée de ce composé. Ces résultats seront discutés plus en détails ultérieurement [Chamelot 1994].

Une autre explication est proposée par Decroly : des espèces métalliques réduites peuvent se redissoudre. En effet, une partie du dépôt métallique a été enlevée soit par agitation soit à cause du poids du dépôt. La masse ainsi enlevée a été redissoute dans le bain électrolytique et les ions tantale se sont complexés avec d'autres composés donnant de nouvelles espèces. Une partie de ces dernières s'est oxydée à l'anode et une partie s'est re-réduite à la cathode. Ces expériences ont été réalisées en utilisant le mélange électrolytique KF / K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>. [Decroly 1968].

Pour la formation du tantale, Chamelot *et al.* ont proposé le mécanisme de réduction en une seule étape par échange direct de 5 électrons selon l'équation I.5 et la Figure I. 2.





**Figure I. 2** Voltampérométrie cyclique du sel  $K_2TaF_7$  dans le mélange eutectique LiF-NaF à  $800^\circ C$  ; l'électrode de travail est une électrode d'argent et la vitesse de balayage est de  $0,1V.s^{-1}$ . Le rapport molaire oxygène-tantale est de  $0,196$  [Chamelot 2002].

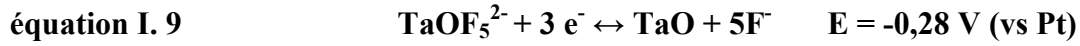
Pour valider leur approche sur la formation d'espèces oxofluorures de tantale en présence d'ions oxydes  $O^{2-}$ , Chamelot *et al.* ont ajouté, comme indiqué précédemment, une source d'oxygène à l'aide de l'oxyde de sodium  $Na_2O$  aux bains électrolytiques. L'ajout d'oxyde de sodium  $Na_2O$  en faibles quantités conduit à la formation des espèces monooxofluorures de tantale  $TaOF_5^{2-}$  ou  $TaOF_6^{3-}$  en réagissant avec le sel de tantale  $K_2TaF_7$  selon les réactions suivantes :



Pour une concentration élevée en oxyde de sodium, une espèce dioxofluorure de tantale  $TaO_2F_4^{3-}$  se forme à partir de  $TaOF_5^{2-}$  selon la réaction suivante :



Les deux monooxofluorures de tantale,  $TaOF_5^{2-}$  ou  $TaOF_6^{3-}$ , se réduisent en TaO à un potentiel inférieur à celui de l'ion  $TaF_7^{2-}$  selon les réactions suivantes :



Enfin, le dioxyfluorure de tantale  $\text{TaO}_2\text{F}_4^{3-}$  se réduit en Ta(III) selon l'équation :

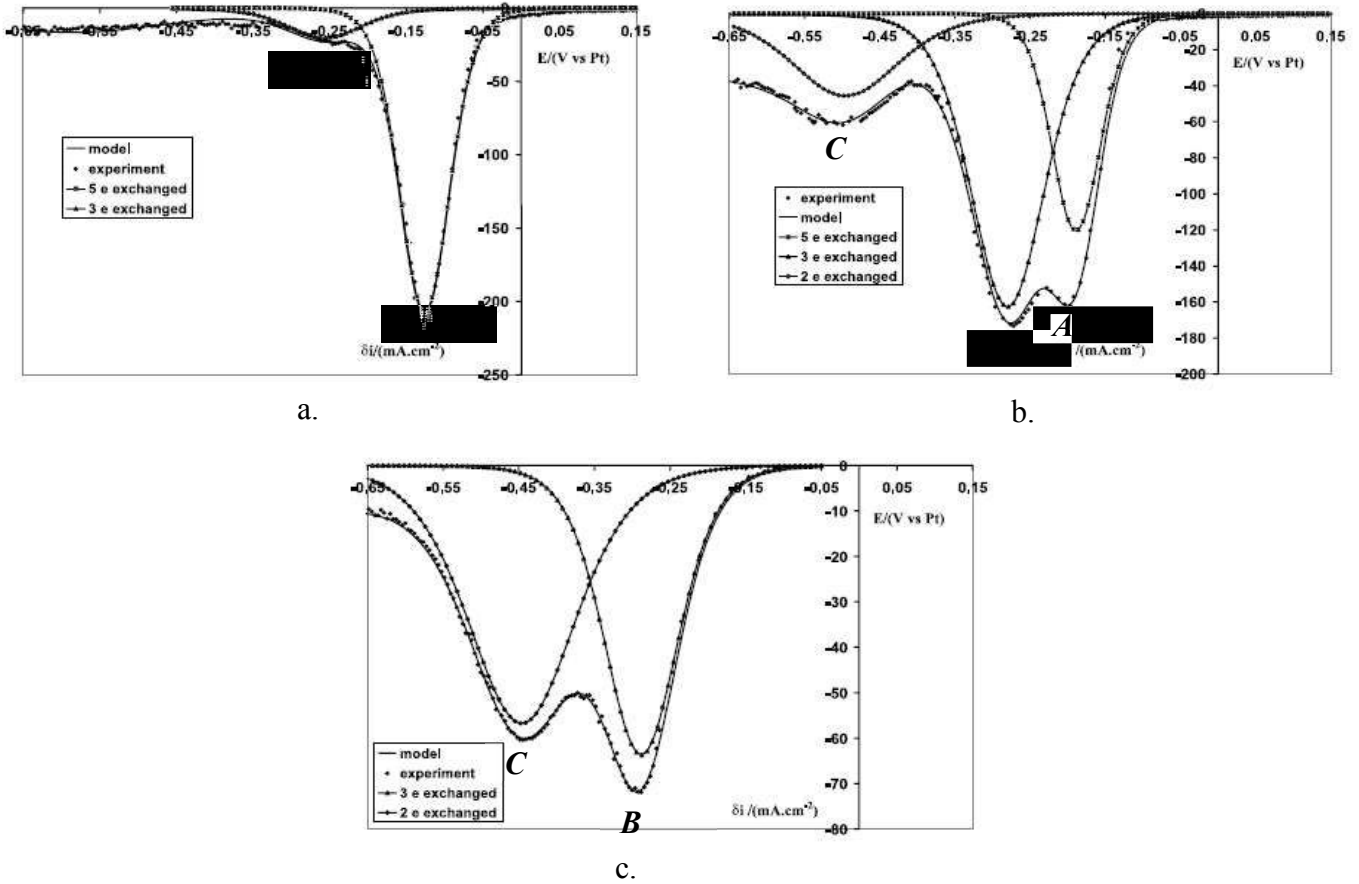
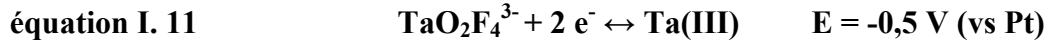


Figure I. 3 Voltampérogramme à onde carrée de la réduction  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  dans le mélange eutectique  $\text{LiF-NaF}$  à  $800^\circ\text{C}$  avec une fréquence de 36Hz; l'électrode de travail est une électrode d'argent. a.  $[\text{K}_2\text{TaF}_7] = 7,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol.mL}^{-1}$  : le rapport molaire oxygène-tantale est de 0,196 ; b.  $[\text{K}_2\text{TaF}_7] = 9,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol.mL}^{-1}$  : le rapport molaire oxygène-tantale est de 0,566 ; c.  $[\text{K}_2\text{TaF}_7] = 9,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol.mL}^{-1}$  : le rapport molaire oxygène-tantale est de 1,17 [Chamelot 2002].

L'effet de l'ajout du monoxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) est illustré par les trois graphiques de la Figure I. 3 qui montre la variation de la densité de courant des trois pics de réduction en fonction de la quantité de  $\text{Na}_2\text{O}$  ajoutée.

Selon les auteurs, le pic A correspond à la réduction de l'ion  $TaF_7^{2-}$  en tantale métallique par échange de  $5e^-$  (Figure I. 2 et équation I. 5), le pic B est celui de la réduction des deux monooxyfluorures de tantale  $TaOF_5^{2-}$  (équation I. 9) et/ou  $TaOF_6^{3-}$  (équation I. 10) en TaO par échange de  $3e^-$  et le pic C correspond à la réduction du dioxyfluorure de tantale  $TaO_2F_4^{3-}$  en Ta(III) par échange de  $2e^-$  (équation I. 11). Lorsqu'une faible quantité de  $Na_2O$  est ajoutée à l'électrolyte, (Figure I. 3. a), le pic B présente une faible intensité et le pic C est absent : seul le pic A témoigne de la réduction du tantale sous forme métallique. Lorsque la quantité de  $Na_2O$  devient plus élevée, l'intensité du pic A diminue, alors que celle des deux pics B et C augmentent comme il est observé dans la Figure I. 3. b. et la Figure I. 3. c. Les auteurs expliquent ces phénomènes par le fait que les ions  $O^{2-}$  provenant de  $Na_2O$  réagissent avec l'ion  $TaF_7^{2-}$  selon les deux réactions décrites dans l'équation I. 6 et l'équation I. 7 et se réduisent selon les deux réactions représentées dans les équations I. 9 et I. 10 par échange de 3 électrons au potentiel du pic B. La totalité de l'espèce  $TaF_7^{2-}$  ayant réagi avec les ions  $O^{2-}$  lors de l'ajout d'une quantité plus importante de  $Na_2O$  le pic A disparaît alors sur la Figure I. 3. c.

Comme il a été déjà décrit précédemment, TaO est formé selon les réactions données par l'équation I. 9 et l'équation I. 10. Ce mécanisme réactionnel a aussi été proposé par Lantelme *et al.* [Lantelme 1992] dans les milieux de sels fondus chlorés. Selon Chamelot *et al.* [Chamelot 2002], le monoxyde de tantale TaO n'a pas été détecté mais la présence de creux à la surface du dépôt peut être la conséquence de la formation de bulles d'oxygène par réduction du TaO en Ta métallique selon la réaction suivante :



Dans ce cas, le tantale métallique serait formé par un mécanisme de réduction à deux étapes à partir du monooxyfluorure de tantale  $TaOF_5^{2-}$ .

Dans le tableau ci-dessous (Tableau I. 2), sont données les différentes espèces d'oxydes de tantale et d'oxyfluorures de tantale et de niobium détectées dans des milieux sels fondus. Les techniques de détection sont aussi données dans ce tableau ainsi que quelques commentaires des auteurs.

Espèces détectées	Degré d'oxydation	Mélange électrolytique	Technique de détection	Commentaires	Reference
TaOF <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	+5	K <sub>2</sub> TaF <sub>7</sub> -KCl-KF	Méthodes spectroscopiques		Amosov <i>et al.</i> d'après [Chamelot 1994]
NbOF <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	+5	K <sub>2</sub> NbF <sub>7</sub> avec sels fluorés	Spectroscopie Raman	On peut supposer la formation de TaOF <sub>5</sub> <sup>2-</sup> à partir de TaF <sub>7</sub> <sup>2-</sup> dans des sels fluorés selon Chamelot	Von Barner <i>et al.</i> d'après [Chamelot 1994]
TaOF <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	+5	K <sub>2</sub> TaF <sub>7</sub> -KCl-KF K <sub>2</sub> TaF <sub>7</sub> -KCl- NaCl	Electrochimie	Des complexes qui se réduisent à des potentiels plus bas que le TaF <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (non oxydé)	Kostantinov <i>et al.</i> d'après [Chamelot 1994] Lantelme <i>et al.</i> [Lantelme 1992]
TaO Ta <sub>2</sub> O	+2 +1	Bains électrolytiques contenant des quantités élevées d'ions oxydes	DRX		[Lantelme 1992]
NbO	+2	K <sub>2</sub> NbF <sub>7</sub> -KCl- NaCl	DRX	Espèces intermédiaires dans la formation du Nb métallique	Chemla <i>et al.</i> d'après [Chamelot 1994]

**Tableau I. 2 Résumé des composés oxofluorures de tantale et de niobium et des oxydes de ces deux éléments détectés lors de la réduction électrochimique en fonction des milieux électrolytiques et des techniques de détection.**

Les oxydes de niobium sont aussi montrés dans ce tableau pour comparer aux oxydes de tantale. Le niobium, métal réfractaire ayant souvent des mécanismes de réduction semblables à ceux du tantale, les composés d'oxofluorures de niobium nous guident sur les composés oxofluorures de tantale qui peuvent se former lors de l'utilisation du tantale.

### I.3.3 - Composition et morphologie du dépôt

La composition et la morphologie du dépôt dépendent de la composition de l'électrolyte, de la concentration du tantale, de la température et de la présence / ou non des espèces oxohalogénures de tantale.

La présence des espèces oxohalogénures du tantale perturbent non seulement le mécanisme de réduction du tantale mais aussi la qualité du dépôt obtenu. Dans un mélange eutectique de type Flinak (LiF-NaF-KF) avec de sel de tantale  $K_2TaF_7$  à  $650^\circ C$ , l'anion pentavalent  $TaF_7^{2-}$  se réduit en tantale métallique par échange de 5 électrons en une réaction quasi-réversible. Le monooxofluorure de tantale  $TaOF_5^{2-}$  se réduit aussi en tantale métallique par une réaction irréversible avec 5 électrons échangés. Ces deux mécanismes ont été étudiés à haute température entre  $560^\circ C$  et  $815^\circ C$ . Le dioxofluorure de tantale  $[TaO_2F_x]^{(x-1)-}$  se réduit en  $KTaO_3$  qui est, quant à lui, un produit insoluble [Polyakova 1994].

Des études plus récentes sur le mélange LiF/NaF (60/40mol%) avec le sel de tantale  $K_2TaF_7$  à  $800^\circ C$  et avec l'ajout d'une source oxyde sous forme  $Na_2O$  montrent que la formation du tantale métallique pur et compact a lieu seulement à  $800^\circ C$ . La réduction de l'espèce monooxofluorure de tantale  $TaOF_5^{2-}$  donne un composé instable d'oxyde de tantale qui empêche le dépôt de tantale métallique. Lorsque la quantité de  $Na_2O$  dans l'électrolyte est élevée, l'espèce  $TaOF_5^{2-}$  se forme par une réaction entre l'oxyde et le sel de tantale  $TaF_5$ . Dans ce cas, la quantité de sel de tantale sous sa forme non-oxydée ( $TaF_5$ ) diminue alors que la quantité de  $TaOF_5^{2-}$  augmente consécutivement. La réduction de  $TaOF_5^{2-}$  donne le produit insoluble  $Na_3TaO_4$  dont la quantité est plus importante que le tantale métallique résultant de la

réduction, de  $TaF_5$ . Lorsque la quantité de  $Na_2O$  est supérieure à celle de  $K_2TaF_7$ , les espèces insolubles  $Na_3TaO_4$  et  $NaTaO_3$  apparaissent dans le bain [Chamelot 2002].

La morphologie et la pureté du tantale déposé dépendent également du taux d'oxygène dans le bain électrolytique. Lorsque le rapport quantité d'oxygène/quantité de tantale est inférieur à 0,5, les couches de tantale obtenues sont pures et cohérentes. Lorsque le rapport est supérieur à 0,5, le dépôt est sous la forme pulvérulente et contient les oxydes  $Na_3TaO_3$  et  $NaTaO_3$  avec des traces de tantale métallique provenant du dépôt de  $TaO$  [Chamelot 2002].

Le tantale métallique résultant d'une électrodéposition en milieu de sels fondus est formé de deux phases cristallines : une phase cubique centrée dominante (phase  $\alpha$ ) et une phase tétragonale métastable (phase  $\beta$ ). La phase  $\alpha$  donne au tantale de bonnes propriétés de résistance chimique, thermique et mécanique et des propriétés élastiques semblables à celles de l'acier. Contrairement à la phase  $\alpha$ , la phase  $\beta$  est thermiquement instable mais est plus dure et se transforme en phase  $\alpha$  entre  $750^\circ C$  et  $1000^\circ C$  [Lee 1999].

Le tableau I.3 regroupe les résultats de la réduction du sel de tantale  $K_2TaF_7$  variant en fonction de la quantité d'oxyde ajoutée à l'électrolyte par rapport à la quantité de sel initialement présente. Les différences sont reportées selon le nombre et la hauteur des pics de réduction en électrochimie ainsi qu'en fonction de la morphologie et de la composition élémentaire de la couche déposée.



	<b>Résultats de la voltampérométrie à onde carrée</b>	<b>Morphologie (MEB)</b>	<b>Rendement faradique</b>	<b>Analyses élémentaires (DRX)</b>
<b>R&lt;0.5</b>	Deux étapes de réduction. La première est la réduction du $TaF_7^{2-}$ en Ta métallique par échange de 5 électrons. La deuxième la réduction du $TaOF_5^{2-}$ en TaO. Un seul pic de réduction est détecté en voltampérométrie cyclique.	Couches compactes et bien adhérentes	Le rendement faradique de l'électrolyse du dépôt de tantale est de 100% pour des concentrations faibles en oxydes et diminue lentement jusqu'à 50% pour R~0.5	Tantale métallique
<b>0.5&lt;R&lt;1</b>	L'oxydation du sel de départ en $TaOF_5^{2-}$ augmente en ajoutant de l'oxyde. Le pic correspondant à la réduction de $TaF_7^{2-}$ diminue car la quantité de ce dernier a diminué et le pic correspondant à la réduction de l'oxyde augmente. Une réduction à un potentiel plus négatif avec échange de deux électrons est observée, correspondant à la réduction de $TaO_2F_4^{2-}$ en $TaO_2$	Couches peu compactes et plus dendritiques.	Rendement faradique faible (<50%)	Tantale métallique
<b>1&lt;R&lt;3</b>	La réduction du $TaF_7^{2-}$ n'existe plus et une diminution du pic de réduction du $TaOF_5^{2-}$ et une augmentation du pic de réduction du $TaO_2F_4^{2-}$ sont observées.	Dépôt pulvérulent, poudre noire non adhérente		Dépôt non métallique contenant $Na_3TaO_4$ et $NaTaO_3$

**Tableau I. 3** Tableau résumant l'effet de la quantité d'oxygène dans le mélange électrolytique sur le mécanisme de réduction du sel de tantale  $K_2TaF_7$  selon les analyses électrochimiques, morphologiques et analyses élémentaires. R est le rapport de la quantité molaire d'oxygène / quantité molaire d'ions tantale [*Chamelot 2002*].

### **I.3.4 - Nucléation**

Les résultats de la chronoampérométrie et des clichés réalisés en microscopie électronique à balayage montrent que la nucléation du tantale à partir du mélange  $K_2TaF_7$  dans les sels fondus LiF-NaF est progressive et que la croissance des nucléi est contrôlée par la diffusion [Massot 2005]. La nucléation est progressive car le tracé de  $I = f(t^{3/2})$  est une droite linéaire et la taille des nucléi n'est pas uniforme. Les nucléi ont des formes hémisphériques dues à la diffusion qui contrôle leur croissance [Southampton-Electrochemistry-Group 1985]. Le taux de nucléation (nombre de germes formés par unité de temps) varie en fonction du potentiel appliqué et de la température de l'expérience. La nucléation augmente en appliquant une surtension élevée et croît en fonction de la température. La nature de substrat influence la croissance cristalline de la couche déposée.

La taille des grains diminue quand la concentration en sels de tantale dans le mélange  $K_2TaF_7$  KF augmente ce qui est en accord avec les lois régissant la nucléation [Southampton-Electrochemistry-Group 1985] [Winand 1994]. Le taux de nucléation augmente avec la sursaturation à l'électrode qui est elle-même fonction de la concentration en espèces électroactives dans le bain. La taille des grains diminue aussi en augmentant la température du bain électrolytique et en appliquant une densité de courant élevée [Decroly 1968]. L'augmentation de la densité du courant et de la température augmente à la fois le rendement et la densité de nucléation [Massot 2005].

## **I.4 - Liquides ioniques**

### **I.4.1 - Définition et historique**

Pour surmonter les inconvénients liés à l'utilisation des solvants organiques (tel que leur volatilité et leur toxicité) et ceux liés à l'utilisation des sels fondus (principalement l'obligation de réaliser les expériences au-delà de leurs hautes température de fusion), les liquides ioniques présentent le meilleur compromis. Il s'agit de composés ioniques (sels) liquides à température inférieure à  $100^\circ C$  [Endres 2008]. Ils possèdent une stabilité électrochimique plus importante que les autres électrolytes. Quant à leurs inconvénients pour les applications en électrochimie, les liquides ioniques ont des viscosités élevées qui rendent

le transport de matière plus lent ; il s'avère également difficile de les synthétiser avec un degré de pureté élevé.

Nous allons décrire dans cette partie un bref historique et situer le champ d'application des liquides ioniques avant de passer à la discussion de leurs propriétés qui a conduit au choix d'un liquide ionique précis pour l'électrodéposition du tantale.

Le premier liquide ionique a été identifié et caractérisé par Walden en 1914 en examinant la conductivité électrique du nitrate de l'éthylammonium [Endres 2008]. Depuis, grâce à leurs propriétés uniques, les liquides ioniques sont devenus incontournables pour des applications en électrochimie telles que les cellules photovoltaïques, les piles à combustibles, les supercondensateurs, le traitement de déchets nucléaires, la métallurgie extractive et l'électrodéposition [MacFarlane 2007; Tsuda 2007; Abbott 2011]. Ils présentent un domaine de stabilité électrochimique en potentiel trois à cinq fois plus large que celui de l'eau et peuvent être utilisés à la fois comme solvants et électrolytes. Ces deux dernières propriétés permettent de surmonter les problèmes de limitation en potentiel tant en réduction qu'en oxydation des électrolytes aqueux et aussi de limiter les ajouts d'additifs en jouant sur les surtensions.

La réduction de sels de métaux dont le potentiel de réduction est inférieur à celui de la réduction des protons de l'eau s'avère possible dans la mesure où le choix du cation du liquide ionique conditionne, pour une part, la limite cathodique en potentiel (mur du solvant).

D'autre part, le choix de la nature de l'anion du liquide ionique permet non seulement de varier la borne anodique mais aussi de jouer sur la spéciation de l'espèce métallique à déposer et donc de varier ainsi son potentiel de réduction. Dans ce cas, le dépôt d'alliages de métaux dont les potentiels de réduction sont assez éloignés est réalisable alors que la formation de certains de ces alliages est impossible dans les électrolytes aqueux [Freyland 2003; Huang 2011].

Parmi les premières utilisations des liquides ioniques comme solvant et électrolyte figurent celles de l'électrodéposition d'aluminium [Liu 2006; Abbott 2010; Zein-El-Abedin 2010] pour obtenir des dépôts à partir d'un électrolyte aprotique conducteur appartenant à la famille

de liquides ioniques de première génération<sup>2</sup>. Ces liquides ioniques sont à base de cations organiques et anions chlorures inorganiques qui forment un mélange eutectique avec le sel d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ . Le mélange résultant est stable sauf au contact avec l'eau [Abbott 2010; Zein-El-Abedin 2010].

Les liquides ioniques ont permis également de réaliser le dépôt des métaux qui appartiennent à la famille des métaux réfractaires. Il s'agit des métaux ayant un potentiel de réduction proche ou inférieur à celui de la réduction de l'eau tels que le tantale, le niobium, voire le titane [Endres 2008; Andriyko 2010; Ispas 2010].

## **I.4.2 - Généralités sur les liquides ioniques**

### **I.4.2.1 - Classes des liquides ioniques**

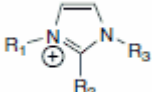
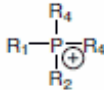
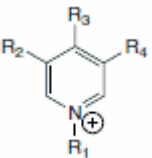
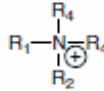

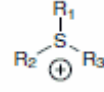
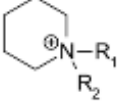

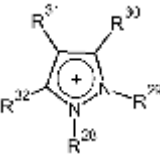
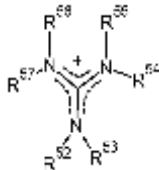
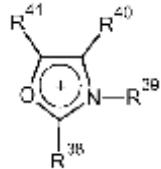
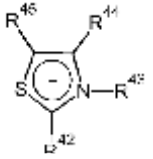
Comme déjà mentionné précédemment, les liquides ioniques sont formés de cations et d'anions. Les différentes familles des cations organiques et des anions organiques et / ou inorganiques les plus utilisés ainsi que leurs principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau I. 4 et le et le Tableau I. 5 de ce paragraphe.

#### **a. Cations**

Les cations les plus utilisés sont l'imidazolium, le pyrrolidinium, le piridinium, le pipéridinium, le phosphonium, l'ammonium et le sulfonium. Dans le Tableau I.4, les cations sont classés en deux catégories : les cations à chaînes cycliques et ceux à chaînes linéaires.

---

<sup>2</sup> Les liquides ioniques de première génération sont les liquides ioniques formés d'un halogénoaluminate tel que le chloroaluminate  $\text{AlCl}_3$  en addition à un liquide ionique tel que le chlorure de 1-méthyl 3-butyl imidazolium. Ces liquides ioniques sont de moins en moins utilisés à cause de leur sensibilité à l'humidité. Leur utilisation conduit au dégagement d'acide chlorhydrique qui est un gaz nocif pour l'environnement

Cations organiques à chaîne cyclique		Cations organiques à chaîne linéaire	
Imidazolium		Phosphonium	
Pyridinium		Ammonium	
Pyrrolidinium		Sulfonium	
Pipéridinium		Iodonium	
Pyrazolium		Guanidinium	
Oxazolium			
Thiazolium			

**Tableau I. 4 Principaux cations utilisés dans la synthèse des liquides ioniques selon leurs chaînes cycliques ou linéaires.**

**b. Anions**

Ces cations sont associés à des anions soient organiques ou bien inorganiques. Les anions organiques les plus utilisés sont le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI), les dicyanamides, etc... Parmi les anions inorganiques les plus connus, nous citons : l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate et le chlorure. Le classement des anions dans le Tableau I.5 est réalisé en deux groupes selon leur nature : organique ou inorganique

<b>Anions organiques</b>	
Alkylsulfates : 	Tosylate : 
Methanesulfonate : 	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI) : 
Dicyanamides : $N(CN)_2^-$	Triflate (Tf) : $CF_3SO_3^-$
Autres : $CH_3CO_2^-$ , $C_6H_5SO_3^-$ , $CF_3CO_2^-$ , $C(CF_3SO_2)_3^-$ , $N(SO_2C_2F_5)_2^-$	
<b>Anions inorganiques</b>	
Halogénures : $F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$	
Tétrafluoroborate : $BF_4^-$	
Hexafluorures : $PF_6^-$ , $SbF_6^-$ , $AsF_6^-$	
Di, tri et tétra chlorures : $CuCl_2^-$ , $ZnCl_3^-$ , $AlCl_4^-$ , $AuCl_4^-$	

**Tableau I. 5 Classement des anions utilisés dans la synthèse des liquides ioniques en anions organiques et anions inorganiques.**

Le nombre de combinaisons cations-anions possibles est de l'ordre du trillion [Endres 2008] parmi lesquelles se fait le choix du liquide ionique approprié selon l'application souhaitée. Le choix se fait en fonction des propriétés physico-chimiques de ces composés.

Pour l'électrodéposition, en particulier, la nature du cation et de l'anion formant le liquide ionique joue un rôle sur la nature et la morphologie du dépôt même si le mécanisme exact n'est pas encore connu.

En général, la morphologie du dépôt dépend de l'acido-basicité de la solution - solvant-électrolyte / sel métallique - donc de la nature des espèces qui forment l'électrolyte, de la double couche à l'interface et de l'adsorption des espèces à la surface de l'électrode mais aussi de la densité du courant et de la surtension de la réaction électrochimique. Le choix d'un liquide ionique approprié pour l'électrodéposition du tantale fera le sujet de notre étude bibliographique en se basant sur les propriétés physico-chimiques.

#### I.4.2.2 - Nomenclature

Différentes nomenclatures ont été utilisées pour les liquides ioniques. La diversité de ces nomenclatures vient des différentes sources de publications et dépend du public auquel elles s'adressent. Plusieurs noms peuvent être attribués à un même liquide ionique. Les cations sont nommés de trois manières :

- les abréviations du nom entre deux crochets (ex : **butyl méthyl pyrrolidinium** [BMPyr]),
- le chiffre indiquant le nombre de carbones correspondant aux chaînes alkyles en index de la lettre C suivi par l'abréviation du nom de la molécule organique (ex : propyl diméthyl imidazolium [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyr]),
- le chiffre indiquant le nombre de carbones correspondant aux chaînes alkyles en index de l'abréviation du nom de la molécule organique (ex : tributyl méthyl ammonium [Pyr<sub>14</sub>]).

Les anions sont nommés soit par leurs abréviations, soit par leurs formules réelles.

Exemple : l'abréviation de l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide est TFSA, sa formule réelle est NTf<sub>2</sub>. Notons que, dans certaines publications, il a été nommé par TFSA.

La nomenclature que nous avons adoptée dans cette thèse est celle des abréviations des cations et les abréviations ou les formules réelles des anions.

### I.4.2.3 - Synthèse du liquide ionique [BMPyr][TFSI]

Dans ce paragraphe, la méthode de synthèse du 1-butyl-1-méthyl pyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([BMPyr][TFSI]) est présentée. C'est le liquide ionique utilisé par l'équipe d'Endres [Zein-El-Abedin 2005; Zein-El-Abedin 2005; Borisenko 2009; Ispas 2010] pour la réduction du pentafluorure de tantale ( $TaF_5$ ) en tantale métallique.

Le procédé de synthèse se divise en deux étapes. La première étape est la synthèse du cation ou plus précisément la synthèse d'un sel contenant le cation souhaité. La deuxième étape est la substitution de l'anion.

1. La synthèse du cation se fait par le procédé d'alkylation. L'iodure du 1-méthyl-1-butyl pyrrolidinium est formé par ajout du 1-méthyl pyrrolidinium au iodobutane (appartenant à la famille des halogénoalcanes) en présence d'acétonitrile sous un flux d'azote à 70°C. Ce mélange est ensuite agité pendant une nuit pour former ainsi un précipité. Ce précipité est alors séparé du solvant résiduel par distillation de ce dernier (la distillation permet d'évaporer les solvants résiduels présent dans le sel). Puis, le précipité est rincé trois fois à l'aide d'éther de pétrole. Enfin, le précipité est séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures [MacFarlane 1999].

2. L'étape d'échange d'anions est ensuite nécessaire pour substituer l'anion iodure par le l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI). LiTFSI et [BMPyr]I sont dissous dans l'eau et les deux solutions sont mélangées et agitées à température ambiante pendant 3 heures. Il en résulte une phase organique qui est le liquide ionique [BMPyr][TFSI] et une phase aqueuse.

3. Le liquide ionique est séparé de la phase aqueuse et est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés solubles dans l'eau. Le produit final est purifié par séchage sous vide à température ambiante.

Dans d'autres procédés de synthèse, l'éthyle acétate est utilisé au lieu de l'acétonitrile dans la première étape de synthèse et le chlorure du 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium est employé à la place de l'iodure du 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium comme source du cation [Appetecchi 2009].



Cette méthode de synthèse est la même pour toute la famille de 1-alkyl-1-méthyl pyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide en substituant l'iodobutane par un iodoalcane différent (Figure I. 4).

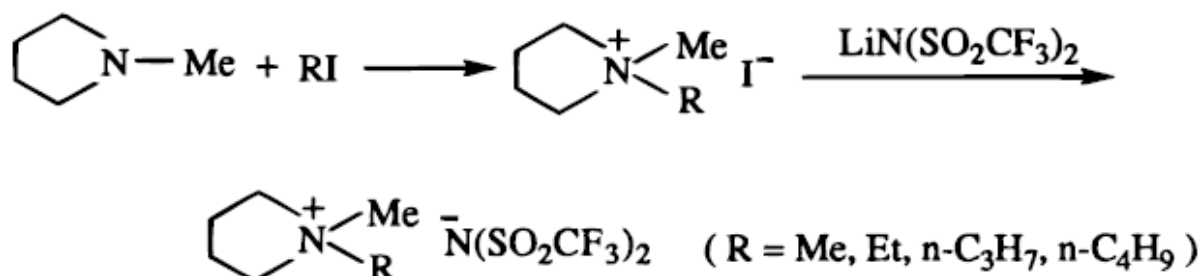


Figure I. 4 Mécanisme de synthèse de la famille des liquides ionique 1-méthyl-1-alkyl pyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide [MacFarlane 1999].

#### I.4.2.4 - Purification des liquides ioniques

La présence éventuelle des impuretés dans l'électrolyte n'est pas souhaitable en électrochimie car la réduction et/ou l'oxydation de ces dernières peut interférer avec les pics de réduction des espèces à analyser. La présence de résidus des produits de synthèse tels que les ions chlorures libres réduit la fenêtre électrochimique du côté anodique. Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques sont aussi modifiées par la présence d'impuretés. Bien que la notion de non volatilité des liquides ioniques ne soit plus certaine, la distillation des liquides ioniques n'est pas la méthode de purification appropriée vu les valeurs très proches entre leur température d'évaporation et leur température de dégradation thermique. Par contre, la non-volatilité relative des liquides ioniques permet une séparation facile des solvants résiduels par leur distillation et la récupération des liquides ioniques purs. Les traces résiduelles de solvants utilisés dans l'étape de synthèse peuvent être purgées sous vide pendant un ou deux jours en utilisant des fours de type Buchi à des températures élevées. Les liquides ioniques ayant une pression de vapeur saturante faible, leur stabilité permet alors ce genre de traitement de purification.

### **I.4.3 - Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques**

Comme il a été mentionné précédemment, les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques sont très diverses : leur connaissance supportera le choix du liquide ionique le mieux approprié en tant que solvant et électrolyte pour l'électrodéposition du tantale.

Dans cette partie, nous allons expliquer les propriétés thermiques, chimiques et électrochimiques des liquides ioniques. Notons qu'en général, les liquides ioniques possèdent une grande stabilité thermique et chimique, une faible pression de vapeur saturante et une large fenêtre électrochimique. Leur température de fusion, leur température de dégradation, leur viscosité, leur polarité et leur stabilité électrochimique sont des paramètres modulables en fonction de la nature du cation et de celle de l'anion.

Il existe une très grande variété de liquides ioniques et, par conséquent, une importante diversité de propriétés.

#### **I.4.3.1 - Propriétés de solvation.**

Pour notre application, nous cherchons un liquide ionique à la fois capable de dissoudre les sels de métaux réfractaires (à température ambiante) et un liquide ionique hydrophobe à cause de la sensibilité du sel de tantale à l'humidité.

##### **a. Polarisabilité**

Il est difficile de tirer des conclusions générales quant à la polarisabilité des liquides ioniques vu l'influence du cation et de l'anion sur la polarisabilité globale du liquide ionique. Les liquides ioniques sont considérés en général comme étant des solvants polaires. Ils ont des polarités similaires à celles des solvants polaires protiques (tels que les alcools à chaînes courtes) et des solvants polaires aprotiques (par exemple : DMSO et DMF) [*Wasserscheid 2008*]. Notons qu'une molécule est considérée comme protique si elle peut donner un  $H^+$ . Cette caractéristique est une conséquence de la polarité de la molécule, la polarité étant due à la différence d'électronégativité des éléments constituant la molécule et de leur répartition

géométrique dans l'espace. La polarité est fonction du moment dipolaire de la molécule tandis que la polarisabilité prend en compte la constante diélectrique qui intervient.

Les liquides ioniques protiques sont des liquides ioniques aussi polaires que l'eau. Ils peuvent faire des liaisons hydrogène très fortes tel que le 1,3-diméthylimidazolium méthylphosphonate ([1,3-diMIm][(MeO)(H)PO<sub>2</sub>]) [Wasserscheid 2008]. Inversement, les liquides ioniques portant des chaînes aliphatiques longues ont une polarisabilité plus faible malgré leur forme ionique. Leur polarité est de l'ordre de celle de l'acétonitrile. Il s'agit des liquides ioniques qui portent des chaînes alkyles longues comme le 1-octyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide [OMIm][TFSI]. Entre ces deux catégories qui représentent les valeurs extrêmes de polarisabilité, il existe des liquides ioniques qui ont la polarisabilité des alcools à courtes chaînes comme le méthanol et l'éthanol.

En conclusion, nous pouvons trouver des liquides ioniques dans une large gamme de polarisabilité.

### **b. Miscibilité avec l'eau**

Le choix de combinaisons ioniques vient du classement des cations et des anions selon leur caractère hydrophobe respectif. Par exemple, le cation 1-éthyl-3-méthyl imidazolium avec un anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> donne un liquide ionique hydrophile ; le même cation avec un anion TFSI donne un liquide ionique hydrophobe [Tsuda 2007]. Les liquides ioniques solubles dans l'eau sont ceux qui possèdent des petits anions tels que les chlorures (Cl<sup>-</sup>) et les bromures (Br<sup>-</sup>), anions qui forment des liaisons hydrogène avec l'eau. Les anions tels que le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide TFSI, l'hexafluorophosphate PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et les anions avec de longues chaînes alkyles hydrophobes tels que l'octylsulfate C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont à l'origine de liquides ioniques non solubles dans l'eau mais plus solubles dans les solvants peu polaires comme le dichlorométhane. Dans le cas de l'anion tétrafluoroborate BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, le choix du cation l'emporte sur l'hydrophobicité car ce dernier possède un caractère hydrophobe intermédiaire. La miscibilité à l'eau peut donc être facilement contrôlée en choisissant la nature de l'anion.

Néanmoins, la taille des cations influence aussi leur comportement vis-à-vis de l'eau. Les petits cations à chaînes courtes sont hydrophiles et les cations avec de longues chaînes alkyles saturées sont hydrophobes.

Ci-dessous (Figure I. 5), une représentation des différents cations et anions est donnée selon une échelle d'hydrophobicité.

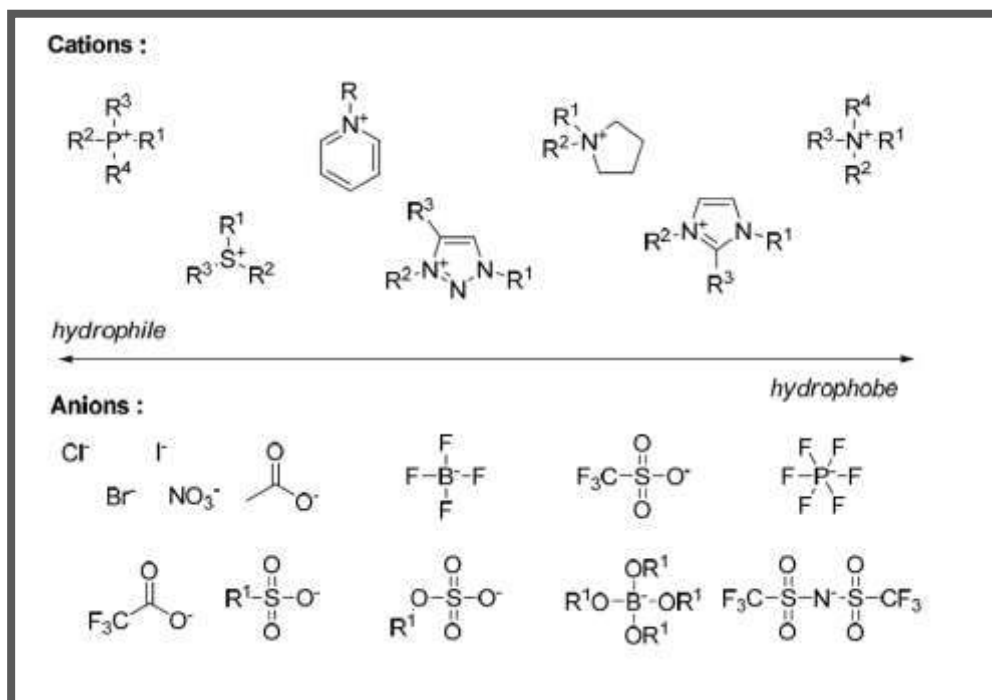


Figure I. 5 Echelle d'hydrophobicité des cations et des anions des liquides ioniques [Poux 2010].

### c. Solubilité des sels de métaux

La solubilité des sels métalliques est un critère primordial pour la réussite des dépôts métalliques. Les cations et les anions des liquides ioniques ont des propriétés de coordination faibles, leurs énergie de solvation n'est pas suffisante pour briser les interactions électrostatiques entre les ions ou bien les molécules constituant les sels des métaux. Il est

connu que les liquides ioniques ont une faible énergie de solubilisation des sels de métaux [Endres 2008].

Le nombre d'interactions dans les liquides ioniques est moindre comparativement à l'eau par exemple. En effet, les liquides ioniques étant constitués principalement de molécules organiques, la taille des molécules des liquides ioniques est beaucoup plus importante que celle de l'eau. En se basant sur ce seul critère, la solvataion des espèces dissoutes est dans ce cas plus difficile dans les liquides ioniques que dans l'eau.

La densité du liquide ionique [BMPyr]TFSI est de  $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $20^\circ\text{C}$  [Solvionic 2014] celle de l'eau est de  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Le nombre de moles par litre de [BMPyr]TFSI est de  $3,3 \text{ mol.L}^{-1}$ , celui de l'eau est 17 fois supérieur à celui du liquide ionique cité et correspond à  $55 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les interactions dans les liquides ioniques portent donc sur des distances plus grandes comparativement à l'eau.

Le caractère électrolytique peut être associé aux liquides ioniques et non pas à l'eau. Les liquides ioniques sont constitués de cations et anions dissociés mais dont la mobilité est réduite à cause de leur taille. Au contraire, l'eau est formé de molécules neutres, d'où la nécessité d'ajouter des sels pour augmenter la conductivité dans les applications électrochimiques.

#### **I.4.3.2 - Propriétés thermodynamiques**

La stabilité thermique des liquides ioniques leur donne en partie leur caractère non-nocif vis-à-vis de l'environnement. Grâce à leur non volatilité (donné par leurs faibles pressions de vapeur saturante), les liquides ioniques sont les remplaçants de choix aux solvants organiques dans nombreuses applications. Leurs températures de fusion sont inférieures à  $100^\circ\text{C}$  et leur température d'ébullition est directement suivie de leur température de décomposition. Les liquides ioniques sont considérés comme étant des produits ininflammables même si les produits de leur dégradation le sont [Moreno 2013].

Leurs propriétés thermodynamiques peuvent également être modulées selon la nature du cation et de l'anion du liquide ionique.

La taille des ions (cations et anions) n'influence pas seulement la miscibilité des ions vis-à-vis de l'eau mais aussi les propriétés thermiques et physico-chimiques.

Les petits ions, symétriques et ayant des fonctions permettant de faire des liaisons entre eux donnent des liquides ioniques ayant des températures de fusion élevée. Les ions volumineux, non symétriques et ayant moins de liaisons cations-anions ont des températures de fusion faibles voire négatives.

Les liquides ioniques avec un cation soit pyrrolidinium soit pipéridinium sont plus stables thermiquement que les liquides ioniques avec un cation pyridinium ou imidazolium. Les premiers sont d'ailleurs préconisés pour une utilisation dans les batteries au lithium rechargeables pour plus de sécurité d'utilisation [Salminen 2007]. La nature de l'anion a aussi une influence sur la température de décomposition ; les liquides ioniques possédant un anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ont une température de décomposition plus élevée que ceux avec un anion halogénure [Kroon 2007]. Néanmoins, la notion de la température de décomposition exacte des liquides ioniques est discutable [Nieto-de-Castro 2010] car elle dépend énormément de la technique utilisée pour sa détermination. Wooster [Wooster 2006] a étudié l'influence de la nature de l'anion sur la température de décomposition des liquides ioniques ayant pour cation le 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium et il a observé que ces températures augmentent dans l'ordre suivant :

dicyanamide < tricyanométhide < bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

La même question a été étudiée par Awad pour des liquides ioniques ayant comme cation un imidazolium et, selon l'auteur, les valeurs des températures de décomposition peuvent être classées dans l'ordre suivant [Awad 2004] :  $\text{PF}_6^- > \text{TFSI}^- > \text{BF}_4^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$

Quant aux mélanges de deux ou plusieurs liquides ioniques, leurs comportements diffèrent du comportement de leurs constituants. Une étude réalisée sur des mélanges des liquides ioniques ayant comme cations imidazolium et pyrrolidinium montrent que le phénomène de la cristallisation apparaît à des températures plus basses que la plus basse température de cristallisation de leurs constituants, ce qui augmente la marge de stabilité thermique [Ochędzan-Siodlak 2013]. Le tableau ci-dessous regroupe quelques liquides ioniques avec des

cations pyrrolidinium ou pipéridinium et des anions tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ), bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI) ou autres et leurs températures caractéristiques de transition vitreuse, de fusion et de dégradation.

	$t_g$	$t_m$	$t_d$
[MPPyrro] <sup>+</sup> [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	–	7, 12 <sup>a</sup>	343
[MBPyrro] <sup>+</sup> [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	–86	–18	340
[MOPyrro] <sup>+</sup> [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	–81	–	325
[MBPyrro] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	–	78	310 (225–300 °C, 4 wt.% loss)
[MBPyrro] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	–	66	325
[MPPip] <sup>+</sup> [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	–	9 <sup>b</sup>	341
[MBPip] <sup>+</sup> [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	–73	–	320
[MOPip] <sup>+</sup> [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	–76	–	315
[MOPip] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	–	92	325 (215–325 °C, 4 wt.% loss)
[MOPip] <sup>+</sup> [N(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	–70	–	200
[MOPip] <sup>+</sup> [TfO] <sup>-</sup>	–	47	300

All temperatures are in °C.

**Tableau I. 6 Propriétés thermodynamiques de liquides ioniques avec un cation pyrrolidinium ou pipéridinium avec différents anions [Salminen 2007].  $t_g$ ,  $t_m$  et  $t_d$  sont respectivement la température de transition vitreuse, la température de fusion et la température de décomposition.**

Tous les liquides ioniques ont d'ailleurs une large plage de stabilité thermique allant de leur température de fusion peu élevée jusqu'à leur température de décomposition environnant les 300 - 400°C. Ils ont donc au minimum une gamme de stabilité thermique d'au moins 200°C. Le fait d'être liquide à des températures peu élevées les rend intéressants pour l'électrodéposition à température ambiante. Le Tableau I. 7 montre le liquide ionique [BMPyr][TFSI] avec ses températures de fusion à deux degrés de puretés différents, sa température de décomposition et sa plage de stabilité thermique.

Liquide ionique	Température de fusion (°C)	Température de décomposition (°C)	Domaine de stabilité thermique
[BMPyr][TFSI]	-18 (pureté 99%) -6 (pureté 99,5%)	360	~ 350°C

**Tableau I. 7** Tableau regroupant les températures de fusion, de décomposition et la marge de stabilité thermique de deux liquides ioniques utilisés pour l'électrodéposition du tantale [Solvionic 2014].

Néanmoins, contrairement à ce qui est généralement admis, des analyses réalisées par des techniques performantes (telles que les spectroscopies UV-Vis, Infra-rouge et Raman ainsi que RMN) ont montré que la décomposition des liquides ioniques [BMPyr][TFSI] et [BMIm][TFSI] démarre à une centaine de degré Celsius en-dessous des températures de décomposition publiées [Del Sesto 2009]. Un changement de couleur et la présence des produits fluorescents ont été détectés à des températures aux alentours de 150°C bien que les résultats de la thermogravimétrie situaient la décomposition vers 400°C.

En conséquence, une plus grande attention devrait être donnée à l'étape de séchage sous vide des liquides ioniques car le choix de la température maximale est primordial.

### 1.4.3.3 - Masse volumique

La densité des liquides ioniques considérés est supérieure à celle de l'eau et des solvants organiques. Elle est généralement comprise entre 1 et 1,6 g.cm<sup>-3</sup>. Elle est inversement proportionnelle à la taille des ions et à la longueur des chaînes alkyles du cation. Ainsi le liquide ionique formé d'un cation greffé d'une chaîne alkyle longue a une densité plus faible qu'un liquide ionique avec le même type de cation greffé d'une chaîne alkyle courte [Tariq 2011].

Par ailleurs, en comparant la densité de [BMIm][TFSI] et [BMPyr][TFSI] [Vranes 2012], c'est-à-dire pour un même anion et avec un cation différent mais avec les mêmes chaînes alkyles, la nature du cation influe sur la densité en fonction de la température. La conclusion est la même que précédemment : plus le cation est volumineux, plus la densité est faible.



#### 1.4.3.4 - Viscosité

Les liquides ioniques ont des viscosités généralement au moins 50 fois supérieures à celles de l'eau. Les valeurs de viscosité des liquides ioniques varient en effet entre 50 et 600 Pa.s<sup>-1</sup> (à 20°C).

La viscosité est fonction des interactions intermoléculaires telles que les liaisons hydrogène et les liaisons de Van Der Waals et de l'encombrement stérique entre les cations et les anions du liquide ionique. La nature des interactions prédominantes varie selon la nature du liquide. Les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogène ont l'influence la plus importante sur la viscosité des liquides ioniques. La présence d'impuretés telles que l'eau et les solvants résiduels provenant des étapes de synthèse et de séparation modifie, par voie de conséquence, la viscosité mesurée du liquide.

On peut choisir la viscosité du liquide ionique selon la nature du cation et de l'anion et donc selon la nature des interactions inter-ioniques entre ces deux espèces. L'effet de chaque type d'interaction varie en fonction de la température. Les liaisons Van der Waals ont un rôle prédominant à de faibles températures et les encombrements stériques ou bien l'organisation géométrique des ions ont un effet à haute température [Yu 2013].

La longueur de la chaîne alkyle présente sur le cation et sa position influence la viscosité du liquide ionique. Une chaîne alkyle plus longue induit une viscosité élevée par rapport à une chaîne alkyle plus courte en même position [Tariq 2011]. Une chaîne alkyle en position méta, dans le cas des liquides ioniques ayant comme un cation imidazolium et pyridinium, rend le liquide ionique correspondant plus dense et plus visqueux que son isomère possédant une chaîne alkyle en position para. La densité et la viscosité sont plus importantes en présence d'un groupe phényle sur la chaîne alkyle [Ochędzan-Siodlak 2013].

Les mélanges de deux liquides ioniques présentent des valeurs de densité et de viscosité comprises entre celles de deux liquides ioniques de départ. Les liquides ioniques ayant une faible densité et une viscosité élevée sont plus difficiles à séparer des solvants pourtant immiscibles et des autres produits de la synthèse [Ochędzan-Siodlak 2013].

Du point de vue des dépôts, la viscosité du liquide ionique influence le transport de matière dans la solution et donc la morphologie et l'épaisseur des dépôts obtenus. La conductivité ionique varie dans le sens inverse de la variation de la viscosité du milieu et est également modifiée par la concentration des ions métalliques à l'interface électrolyte/cathode [Abbott 2013].

Les lois qui régissent la variation de la viscosité en fonction de la température sont essentiellement soit la loi d'Arrhenius soit la loi de Volger-Tammann-Fulcher (VTF). Les liquides ioniques avec un cation asymétrique et sans groupement fonctionnel sur la chaîne alkyle obéissent à la loi d'Arrhenius [Carpio 1979; Sun 2012; Wu 2012] alors que les liquides ioniques possédant un cation symétrique et de faible volume (faible masse molaire) obéissent à la loi VTF [Sanders 1986; Souquet 1996]. Pour ces derniers, les valeurs de température de transition vitreuse calculées à partir de loi VTF diminuent avec l'augmentation de la taille de cations et de la masse molaire [Tariq 2011]. Il existe des liquides ioniques qui n'obéissent à aucune des deux lois, il s'agit des liquides ioniques ayant un cation asymétrique et contenant un groupement fonctionnel tel que OH ou C=O et ayant une masse molaire élevée [Okoturo 2004]. La viscosité d'un grand nombre de liquides ioniques de la famille 1-alkyl-1-méthyl imidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide ( $[C_nMIm][TFSI]$  avec n allant de 2 à 14) a été analysée en fonction de la température (de 5°C à 120°C) par différentes techniques (viscosimètre à bille ou viscosimètre rotatif). Ces analyses ont montré que la viscosité de cette famille de liquides ioniques obéit à la loi VTF et que l'augmentation de la viscosité est proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle [Tariq 2011].

Les valeurs de viscosité sont sensibles à la présence des impuretés et aussi à la calibration de la température de mesure : c'est la raison pour laquelle des valeurs parfois différentes de la viscosité d'un même liquide ionique peuvent être trouvées dans la littérature.

#### **1.4.3.5 - Conductivité**

La mesure de la conductivité d'un électrolyte représente la mesure du nombre de porteurs de charge disponibles et de leur mobilité ; ainsi, si un électrolyte est dominé par des espèces mobiles mais neutres, il aura une conductivité faible. La conductivité ionique est directement

liée au phénomène de migration des espèces en solution. L'ensemble des mouvements est proportionnel à la concentration de chaque ion, à la valeur absolue de sa charge et à sa mobilité dans la solution. Les liquides ioniques étant formés d'ions que l'on considèrera complètement dissociés, on est amené à supposer au premier abord qu'ils possèdent de très hautes valeurs de conductivité ; l'expérience a montré toutefois qu'une concentration croissante en ions n'implique pas forcément une conductivité plus élevée. Néanmoins, les liquides ioniques possèdent la meilleure conductivité ionique de l'ensemble des solvants non aqueux ( $\sim 10\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) [Abbott 2013]. Par contre ils sont moins conducteurs que les électrolytes aqueux concentrés. Notons toutefois qu'ici on compare des solvants habituellement peu dissociés comme par exemple l'eau, à des électrolytes dont la conductivité est fournie par l'ajout des sels qui sont dissociés dans des solvants. L'intérêt du liquide ionique est qu'il conjugue les deux fonctions : solvant et électrolyte. La valeur de conductivité des liquides ioniques peut être plus faible que la valeur attendue à cause de la formation de paires d'ions ou bien de l'agrégation d'ions.

Plusieurs hypothèses ont été formulées pour tenter d'expliquer cette observation :

- la quantité réelle plus faible du nombre de porteurs de charge à cause de la formation de paires d'ions,
- l'agrégation d'ions,
- le type d'ions qui induit une forte localisation de charge,
- la faible mobilité des ions causée par leur taille importante.

Les liquides ioniques formés de cations volumineux possèdent en effet la conductivité la plus faible à cause de leur mobilité réduite due à leur taille importante. La corrélation de la valeur de la conductivité avec la taille de l'anion est cependant ambiguë. La nature des espèces (cations / anions) qui diffusent, les interactions moléculaires possibles et le nombre de porteurs de charge jouent un rôle très important. Par exemple, les liquides ioniques ayant comme anion le TFSI ( $[\text{CH}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$ ) présentent des conductivités plus élevées que ceux ayant des anions moins volumineux tels que  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  [Wasserscheid 2008] alors que l'étude des valeurs de la conductivité de quatre liquides ioniques ayant tous comme cation le 1-méthyl-1-butyl pyrrolidinium et des anions différents a montré une corrélation avec la taille de l'anion. Les liquides ioniques ayant l'anion de plus faible taille ont, dans ce cas, la conductivité la plus

élevée. La conductivité décroît selon la nature des anions de la façon suivante [Johansson 2010] :

FSI > TFSI > BETI

L'anion BETI est le bis (perfluoroéthanesulfonyl)imide.

Par contre le classement des viscosités correspondantes est l'inverse car, selon la loi de Walden, la conductivité et la viscosité sont inversement proportionnelles.

Le transport de la matière de l'électrolyte à l'interface est lié pour une part à la concentration du sel du métal dissous dans le liquide ionique et d'autre part à la nature des espèces non électroactives. Pour la réalisation de dépôts électrolytiques, les sels métalliques de l'électrolyte sont généralement en concentrations élevées pour obtenir rapidement les épaisseurs désirées. L'ajout des sels dans les électrolytes aqueux provoque habituellement une augmentation de la conductivité mais ce n'est pas toujours le cas constaté dans les électrolytes liquides ioniques. Par exemple, l'ajout des sels de lithium dans le liquide ionique [BMPyr][TFSI] provoque une diminution de la conductivité ionique de l'électrolyte [Cheng 2012] au-delà d'une certaine concentration.

La conductivité est par ailleurs sensible à la présence d'impuretés telles que l'eau. L'ajout d'eau et d'éthanol au liquide ionique augmente généralement sa conductivité ; en revanche l'ajout de solvants tels le méthanol, l'acétonitrile et l'acétone la diminue [Tshibangu 2011].

Une faible température de fusion, une faible viscosité et une conductivité élevée pour des sels ioniques parfaitement dissociés sont les propriétés demandées pour des électrolytes utilisés en électrochimie. Pour atteindre ces objectifs, le cation et l'anion du liquide ionique doivent être de faible volume et doivent posséder une charge délocalisée. Nous devons ajouter qu'il est intéressant de réaliser des applications à température ambiante même si l'augmentation de la température expérimentale diminuera la viscosité et favorisera ainsi la conductivité électrochimique.

De ce point de vue, l'anion TFSI a des propriétés exceptionnelles : il est hydrophobe, il a une stabilité thermique et électrochimique élevée, une viscosité faible et une conductivité élevée.

En ce qui concerne la solvataion, il ne provoque pas la création de liaisons hydrogène dans le milieu. Malgré sa constante diélectrique faible qui est due la formation de paires d'ions, il est capable de solubiliser les sels de métaux mieux que les solvants aqueux [Bonhôte 1996].

#### 1.4.3.5.a - Coefficient de diffusion

Ces propriétés de transport sont liées au mouvement de déplacement des ions soit sous la forme d'ions individuels, soit sous la forme de paires d'ions ou encore en agrégats d'ions. Les deux grandeurs qui définissent le transport de matière sont le coefficient de diffusion et le nombre de transport de chaque ion. La mesure du coefficient de diffusion d'une espèce électroactive peut aisément être menée par des méthodes électrochimiques d'analyse dont la phénoménologie repose sur les lois de diffusion (Lois de Fick).

Lorsqu'une réaction électrochimique se produit, il en découle à la surface et dans une zone proche de l'électrolyte un changement des concentrations des espèces chargées. Ce phénomène influe sur les propriétés physico-chimiques du liquide ionique à proximité de l'interface et a des effets directs sur le processus de transport, sur la structure et les caractéristiques de la double couche [Torresi 2013].

Des mesures de coefficient de diffusion effectuées à l'aide de technique RMN dans deux liquides ioniques avec un même cation pyrrolidinium et deux anions différents,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HSO}_4^-$ , ont montré que le cation et les anions ont le même coefficient de diffusion comme s'ils étaient unis en une paire d'ions [Anouti 2010]. D'où l'importance de bien connaître en premier lieu les propriétés de transport des ions de l'électrolyte.

L'ajout d'un sel au liquide ionique n'a pas d'effet sur le coefficient de diffusion de l'électrolyte dans le cas du ferrocène/ferrocénium à cause de l'attachement du ferrocène au cation imidazolium du liquide ionique [Torresi 2013].

#### 1.4.3.5.b – Mobilité des espèces

La mobilité d'un ion est définie comme sa vitesse limite dans un champ électrique [Bard 1983]. Lorsqu'on applique un champ électrique, la vitesse de l'ion augmente jusqu'à un

équilibre à partir duquel elle reste constante. Deux forces interviennent lors de ce déplacement, une force due au champ électrique et une force de frottement. Le frottement des espèces est lié à la viscosité du milieu. Einstein a étudié ce déplacement (aussi connu sous le nom de mouvement brownien) dans un liquide stagnant composées de molécules de plus faible taille que l'espèce en déplacement [Miller 1924]. La géométrie de cette dernière est supposée sous sphérique.

L'équation de Stokes-Einstein qui lie le coefficient de diffusion de l'espèce en question à la viscosité dynamique de l'ensemble de la solution permet de déterminer le rayon hydrodynamique de l'espèce en mouvement [Cappeluzzo 2007].

#### **I.4.3.6 - Stabilité chimique**

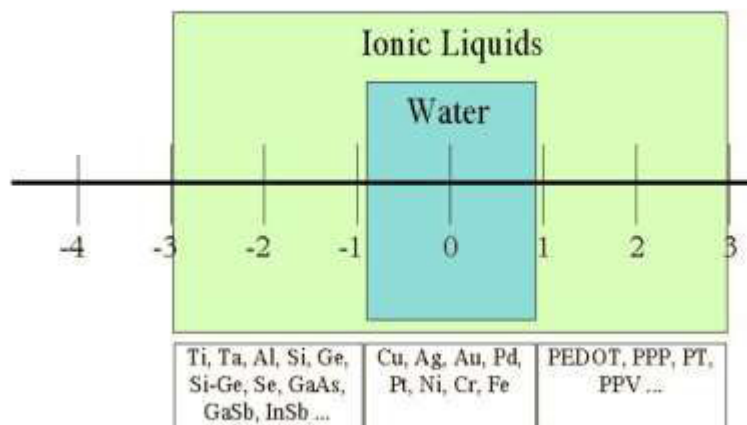
Globalement les liquides ioniques sont assez stables chimiquement à l'exception des ions sulfonium et des chloro-aluminates, ces derniers réagissant avec l'eau. Les cations imidazolium réagissent en milieu alcalin ; ils perdent un proton en position 2. Un groupe méthyle est habituellement placé en cette position pour éviter cette réaction de déprotonation. Les sels avec l'alkylammonium sont les plus stables chimiquement, seule la dégradation d'Hoffmann peut intervenir en présence d'une base très forte.

#### **1.4.3.7 - Stabilité électrochimique**

La stabilité électrochimique est donnée par la fenêtre électrochimique particulièrement large des liquides ioniques qui est en effet trois à cinq fois supérieure à celle de l'eau.

Les limites cathodiques et anodiques dépendent de la nature du cation et de l'anion du liquide ionique en question. La dégradation du cation du liquide ionique limite la borne cathodique et celle de l'anion limite la borne anodique. Le choix du liquide ionique pour la réduction d'un métal quelconque dépend en premier lieu de sa fenêtre de stabilité électrochimique. L'anion TFSI possède une stabilité électrochimique plus importante du côté anodique que l'anion  $\text{Cl}^-$  et l'anion  $\text{BF}_4^-$  respectivement. Du côté de la borne cathodique, les cations pyrrolidinium sont plus stables que les imidazolium. L'incorporation d'un oxygène sur la chaîne alkyle sur le cation pyrrolidinium diminue la borne de stabilité électrochimique cathodique [Moreno

2013]. La Figure I. 6 montre les bornes approximatives de la fenêtre électrochimique du liquide ionique [BMPyr][TFSI] et des métaux groupés selon la zone de leurs potentiels de réduction. Le cuivre, l'argent et l'or peuvent être réduits dans les électrolytes aqueux. La réduction des métaux réfractaires tels que le tantale et le titane n'est pas possible dans les électrolytes aqueux car ils ont leurs potentiels de réduction plus bas que le domaine de stabilité de l'eau. Leur réduction s'avère possible dans les électrolytes liquides ioniques.



**Figure I. 6** Echelle de potentiel vs ENH (électrode normale à hydrogène) montrant le domaine de stabilité électrochimique des liquides ioniques par rapport à celui de l'eau. Les métaux en bas de l'échelle sont groupés selon leur gamme de potentiels de réduction [Endres 2002; Zein El Abedin 2006].

#### I.4.4 - Conclusion

Le principal avantage des liquides ioniques est la largeur de leurs fenêtres électrochimiques. Elle est de 3 à 5 fois supérieure à celle des électrolytes aqueux. Dans ce cas, la réduction des cations métalliques à des potentiels inférieurs à -1V/ENH devient possible sans être limité par la réduction de l'eau et celle des protons en dihydrogène. Le second avantage est la quasi-absence de l'eau. Ceci permettra d'éviter les réactions parasites ions métalliques / eau. En effet, l'utilisation des liquides ioniques donne la possibilité de réaliser des dépôts de métaux à partir de sels connus pour leur sensibilité à l'eau et d'utiliser des substrats qui se passivent à cause de la formation d'un film d'oxyde du métal en milieu aqueux. La substitution des électrolytes aqueux par des électrolytes non aqueux permettra par ailleurs d'éviter l'utilisation des complexants toxiques à base de cyanures par exemple.

Par contre, deux inconvénients rendent le dépôt de métaux dans les électrolytes liquides ioniques plus difficiles. Le premier est la solubilité relativement faible des sels de métaux par rapport à la facilité de cette étape dans certains électrolytes aqueux. Ce critère a une influence directe sur le transport de matière dans l'électrolyte et la morphologie du dépôt. Les autres techniques de dépôt telle que la PVD donnent des couches plus épaisses et plus denses et compactes en métal. Le second inconvénient est le prix élevé des liquides ioniques qui limite leurs applications à grande échelle.

La viscosité élevée et la faible conductivité restent des propriétés limitantes de l'utilisation des liquides ioniques en électrochimie. Malgré le grand nombre de liquides ioniques possibles, la plupart d'entre eux a une conductivité faible ( $<5\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et une viscosité élevée ( $>50\text{cP}$ ) [Tsuda 2007].

### **I.5 – Dépôt et mécanismes de réduction du sel de tantale dans les liquides ioniques**

Après avoir résumé les principales caractéristiques des liquides ioniques, nous allons discuter, dans cette partie, des études déjà publiées concernant le dépôt du tantale réalisé dans le milieu de liquides ioniques. Une attention particulière sera portée sur les mécanismes de réduction proposés. Puisque les liquides ioniques sont des sels fondus liquides à température ambiante, nous allons comparer les mécanismes de réduction du tantale pentavalent dans les deux types d'électrolytes. Deux sels de tantale pentavalent, le pentachlorure de tantale ( $\text{TaCl}_5$ ) et le pentafluorure de tantale ( $\text{TaF}_5$ ), ont été étudiés dans les milieux liquides ioniques. Nous avons vu précédemment que dans les milieux sels fondus, seul le mécanisme de la réduction du heptafluorotantalate de potassium  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  a été étudié. Ce dernier est moins volatil et moins hygroscopique que les chlorures et les fluorures de tantale mais il s'agit d'un sel corrosif et toxique. Des dépôts de tantale ont été réalisés par réduction électrochimique de ce sel à partir d'électrolytes composés de sels fondus fluorés et chlorés. L'inconvénient lié à ce type de bains électrolytiques est l'obligation de travailler à très hautes températures (entre  $650^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ ) ; il peut en résulter des changements de la structure du substrat et la corrosion de la cellule électrochimique. Le pentachlorure de tantale ( $\text{TaCl}_5$ ) est volatil, hygroscopique et sa température de fusion est de  $216^\circ\text{C}$ . Celle-ci est plus élevée que celle du pentafluorure de tantale ( $\text{TaF}_5$ ) qui est de  $96^\circ\text{C}$ . Des études avec des liquides ioniques menées par Babushkina



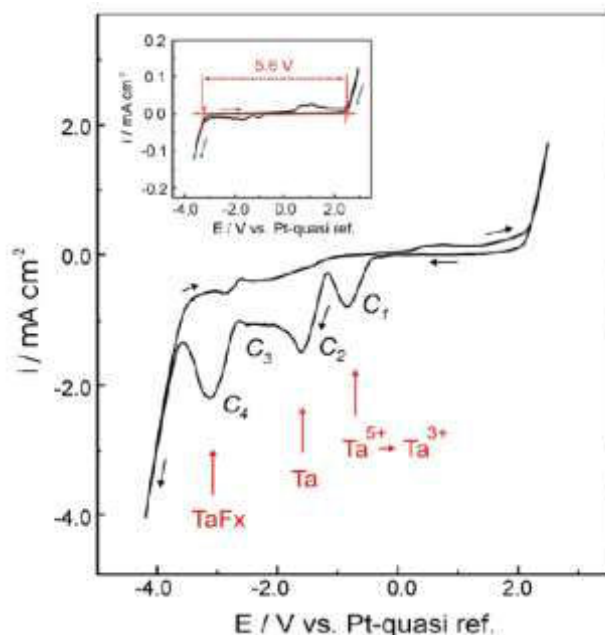
sur la réduction de ce sel ont été récemment publiées en milieu [BMPyr]Cl [Babushkina 2010]. Ispas *et al.* [Ispas 2010] ont étudié la réduction du pentafluorure de tantale TaF<sub>5</sub> dans différents liquides ioniques dans le but d'optimiser l'électrodéposition du tantale métallique à basse température.

Deux mécanismes de réduction des sels de tantale ont été proposés dans la littérature : la réduction en deux étapes soutenue par Endres *et al.* pour le pentafluorure de tantale (TaF<sub>5</sub>) et la réduction en trois étapes décrite par Babushkina et aussi par Barnard et Hussey pour le pentachlorure de tantale TaCl<sub>5</sub>.

### I.5.1 – Mécanisme de réduction en deux étapes

D'après Borisenko *et al.*, la réduction du tantale à partir de pentafluorure de tantale dissous dans un solvant - électrolyte 1-butyl-1-méthyl pyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide ([BMPyr][TFSI]) se fait en deux étapes. La première étape de réduction résulte en la formation du produit intermédiaire TaF<sub>3</sub> à partir du pentafluorure de tantale (TaF<sub>5</sub>). La seconde étape de la réduction est la transformation du TaF<sub>3</sub> en tantale métallique. La Figure I. 7 présente la courbe de la voltampérométrie cyclique du liquide ionique seul [BMPyr][TFSI] (en insert) et celle du mélange de [BMPyr][TFSI] et de sel de tantale TaF<sub>5</sub>. La voltampérométrie cyclique de l'électrolyte, c'est-à-dire du liquide ionique seul, montre qu'il possède une stabilité électrochimique de 5,6V par rapport à un fil de platine utilisé comme pseudo électrode de référence. La voltampérométrie du mélange du sel de tantale TaF<sub>5</sub> et du liquide ionique [BMPyr][TFSI] présente quatre pics de réduction C1, C2, C3 et C4. D'après Borisenko *et al.*, le pic C1 correspond à la première étape de réduction de TaF<sub>5</sub> en TaF<sub>3</sub>. C'est au niveau du pic C2 que le tantale métallique se forme par la réduction du produit intermédiaire TaF<sub>3</sub>. La réduction au niveau des pics C3 et C4 correspond à la formation de fluorures de tantale TaF<sub>x</sub>. Le cycle voltampérométrique représenté sur la Figure I. 8 comprend, comme déjà présenté, 4 pics de réduction C1, C2, C3 et C4 mais il n'existe que deux pics d'oxydation, un pic vers -2,8V et le second entre 0,5V et 2V. Le second pic d'oxydation est celui de l'oxydation d'une impureté existant dans le liquide ionique, ce pic d'oxydation existe aussi sur le cycle de voltampérogramme du liquide ionique seul (insert de

la Figure I. 8). Les différentes étapes de réduction sont irréversibles à l'exception de la réduction en corrélation avec le pic d'oxydation à -2,8V.



**Figure I. 7** Voltampérométrie cyclique de 0.5M TaF<sub>5</sub> dans [BMPyr][TFSI] à 25°C sur une électrode d'or monocristallin Au(111). Vitesse de balayage est de 10mV.s<sup>-1</sup>. En insert, la voltampérométrie cyclique du liquide ionique seul dans les mêmes conditions [Borisenko 2009].

Les résultats des expériences réalisées avec une microbalance à quartz (EQCM pour Electrochemical Quartz Cristal Microbalance en anglais) [Borisenko 2009; Ispas 2009] ont été interprétés différemment. Le tantale métallique se forme aux potentiels compris entre -2V et -2,3V. Le Tableau I. 8 résume les résultats du microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscopy en anglais) et de l'EQCM pour chacun des pics de réduction.

Les deux techniques d'analyse ne donnent pas toujours les mêmes résultats pour la réduction du TaF<sub>5</sub>. Le technique STM montre la formation de couches tridimensionnelles de faibles épaisseurs (1 à 2 nm) en C1 tandis qu'aucune variation de masse n'est enregistrée par la microbalance à ce pic de réduction. Au niveau du pic C2, l'épaisseur du dépôt enregistrée par la STM est de 15 à 30 nm mais la cinétique de la formation du dépôt est ralentie entre -1,5V et -1,9V. En ce qui concerne les résultats de la microbalance dans cette zone de potentiel, trois produits à base de fluorures de tantale sont repérés : TaF<sub>2</sub>, TaF<sub>1,5</sub> et Ta<sub>2</sub>F. Le tantale

métallique est formé entre -2V et -2,3V comme le montre la EQCM mais aucun changement de l'épaisseur n'est signalé par l'STM.

	STM	EQCM
C1	Formation des couches tridimensionnelles.	Pas de variation de masse à la surface de l'électrode
C2 (-1,2V -> -2V)	Entre -1,5V et -1,9V augmentation lente de l'épaisseur de la couche.	TaF <sub>2</sub> -1,25V -> -1,46 V TaF <sub>1,5</sub> -1,5V -> -1,8V Ta <sub>2</sub> F -1,8V -> -2V
C3		Ta -2V -> -2,3V
C4		Ta <sub>4</sub> F

**Tableau I. 8** Tableau résumant les résultats sur la réduction de 0.5M TaF<sub>5</sub> dans [BMPyr][TFSI] [Borisenko 2009] [Ispas 2009].

**Influence de la température, de la nature du substrat et de la durée de l'électrolyse sur la qualité du dépôt**

En plus du mécanisme de la réduction, l'influence des facteurs expérimentaux sur le rendement de la réduction et sur la qualité du dépôt a fait le sujet de plusieurs études. Nous citerons dans ce paragraphe l'effet de la nature du substrat, de la température et de la durée de l'électrolyse. La réduction en deux étapes est plus marquée sur un substrat en or monocristallin Au (111) que sur du platine polycristallin [Zein-El-Abedin 2005]. La qualité des dépôts réalisés à température ambiante sur un substrat d'or monocristallin Au(111) ou d'or polycristallin n'est pas satisfaisante car celle-ci est limitée par la cinétique lente de cette réaction à cette température [Borisenko 2009]. L'augmentation de la température améliore la qualité du dépôt. Les dépôts réalisés à 200°C présentent une meilleure adhérence que ceux réalisés à température ambiante ; toutefois à ces températures élevées, des composés de tantale insolubles sont formés à la surface de l'électrode ce qui génère des dépôts moins purs. En effet, une couche mince de tantale cristallin (200-300nm) a été déposée, et elle a ensuite

été recouverte par une couche non stœchiométrique de pentafluorure de tantale gorgée par du liquide ionique dans les pores.

L'électrodéposition sur un substrat NiTi à 200°C a donné un dépôt adhérent, dense, uniforme et d'une épaisseur de 500 nm. En plus, ce dépôt a montré une meilleure résistance à la corrosion que le NiTi seul [Zein-El-Abedin 2005]. La durée de l'électrolyse a également un effet sur la morphologie et la composition chimique du dépôt de tantale [Maho 2013].

### **Effet de l'ajout d'additifs**

L'ajout de fluorure de lithium (LiF) améliore l'adhérence et la qualité du dépôt [Zein-El-Abedin 2005; Zein-El-Abedin 2005]. En présence de fluorure de lithium, du tantale cristallin d'épaisseur 1µm sur Ni-Ti est obtenu à 200°C. Toutefois les composés TaF<sub>x</sub> amorphes apparaissent lors des dépôts avec une densité de courant élevée (10mA/cm<sup>2</sup>). Si la cinétique de dépôt est rapide, des ions F<sup>-</sup> peuvent être piégés ce qui favorise la formation des composés TaF<sub>x</sub> alors que du tantale métallique est obtenu à une faible densité de courant (10µA/cm<sup>2</sup>).

### **Cristallinité du dépôt**

Zein El Abedin *et al.* et Borisenko *et al.* [Zein-El-Abedin 2005; Borisenko 2009] ont étudié l'électrodéposition du tantale sur différents substrats d'or, de platine et de NiTi en utilisant le sel pentafluorure de tantale (TaF<sub>5</sub>) comme source de tantale (V) et le liquide ionique 1-butyl-1méthyl pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BMPyr][TFSI]. La présence d'oxygène, de soufre et de carbone sur les spectres DRX a été expliquée par des traces résiduelles de liquides ioniques, soit sur la surface de l'électrode, soit sur la surface du dépôt.

Les résultats de la diffraction X ne sont pas satisfaisants malgré la présence de couches de dépôts relativement épaisses de l'ordre de quelques micromètres. Pour améliorer la cristallinité des dépôts, les échantillons ont été recuits à 800°C pendant 5h dans un four sous vide. Ces conditions de recuit n'ont pas donné le résultat souhaité.

D'autres conditions de recuit à plus faible température 400°C sous argon et d'une durée d'une heure transforment un dépôt qui avait une morphologie modulaire avant recuit en un dépôt

lisse. Les résultats de DRX (Figure I. 8) après recuit confirment la présence de tantale métallique polycristallin et la présence d'oxydes de tantale  $Ta_2O_5$  et  $Ta_2O$ .

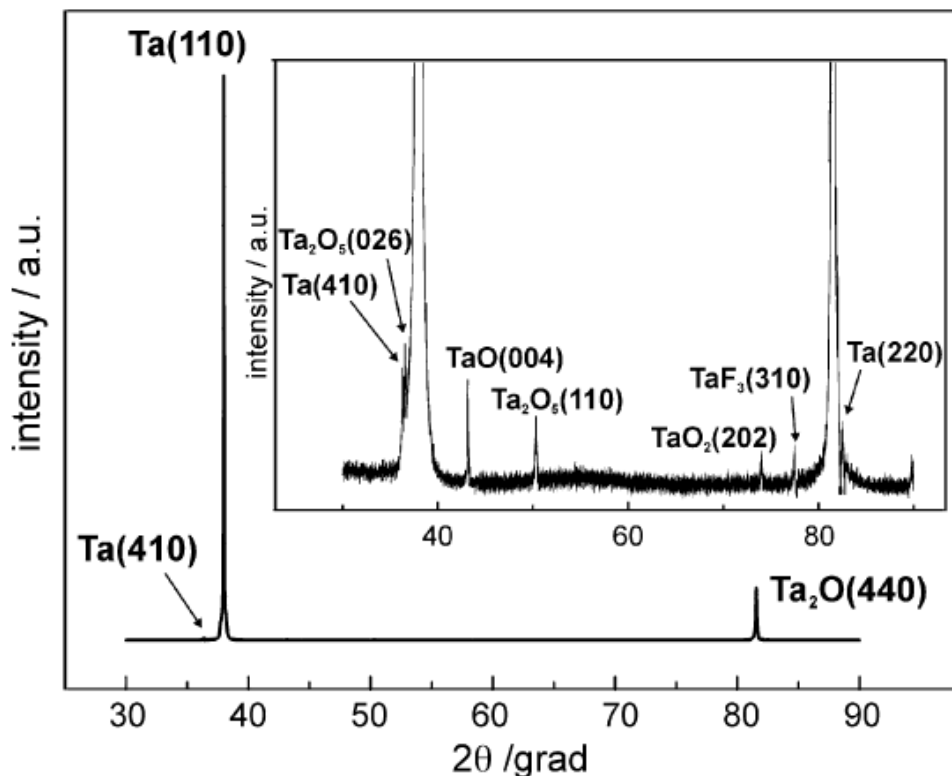
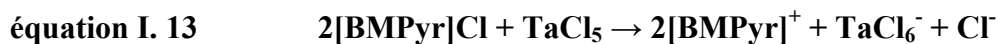


Figure I. 8 Spectre de diffraction de rayons X d'une couche de tantale réalisée par électrodéposition à partir du sel de tantale  $TaF_5$  dans le liquide ionique [BMPyr][TFSI]. L'échantillon a été recuit à  $400^\circ C$  [Borisenko 2009].

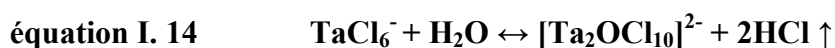
### I.5.2 – Réduction en trois étapes

Barnard *et al.* [Barnard 1990] ont étudié la réduction du pentachlorure de tantale ( $TaCl_5$ ) dans le liquide ionique de première génération à caractère basique  $AlCl_3$  / chlorure de 1-Ethyl-3-Méthyl Imidazolium ([EMIm]Cl) à  $40^\circ C$ . Ils ont réduit le Ta(V) en Ta(III) par deux étapes de réduction avec échange d'un électron dans chacune de ces étapes. Dans ce liquide ionique, le tantale pentavalent est complexé sous sa forme  $[TaCl_6]^-$ . Ils ont aussi noté que le Ta(V) réagit avec des ions oxydes qui existent dans le mélange mais ils n'ont pas réussi à obtenir du tantale métallique.

Babushkina [Babushkina 2010] a étudié la réduction du sel de tantale pentachloré  $\text{TaCl}_5$  à différentes températures et en présence d'oxygène. Deux réactions chimiques ont eu lieu dans ce milieu réactionnel : la première est la complexation du sel de tantale  $\text{TaCl}_5$  en  $\text{TaCl}_6^-$  provoquée par la présence des ions chlorures libres provenant du liquide ionique [BMPyr]Cl selon la réaction suivante :



La seconde est la formation du complexe  $\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}^{2-}$ , ce complexe est le produit de la réaction du  $\text{TaCl}_6^-$  avec les impuretés d'eau résiduelles dans le liquide ionique selon l'équation suivante :



La courbe de voltampérométrie cyclique (Figure I. 9) à une température de  $140^\circ\text{C}$  présente trois pics de réduction  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  corrélés avec trois pics d'oxydation  $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$ .

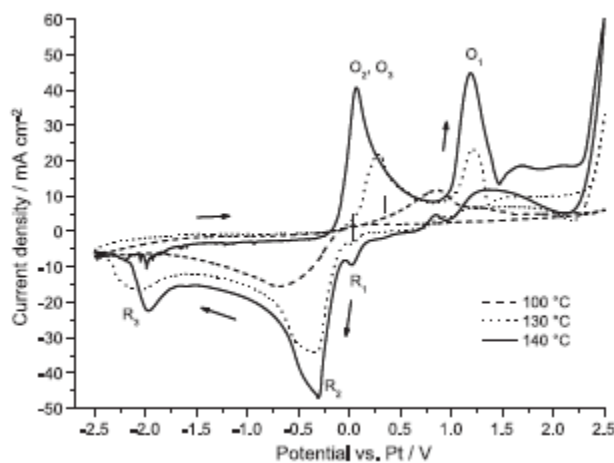


Figure I. 9 Cyclevoltampérogramme de la réduction du sel de tantale  $\text{TaCl}_5$  dans le liquide ionique [BMPyr]Cl à différentes températures. La vitesse de balayage est de  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Le pic R<sub>1</sub> correspond à la réduction du complexe oxochlorure de tantale [Ta<sub>2</sub>OCl<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> formé dans le milieu. Il se réduit à un potentiel supérieur à celui de la réduction des complexes à base de chlorure de tantale TaCl<sub>6</sub><sup>-</sup>. L'ordre de réduction est l'inverse de celui rencontré dans le cas de sels fondus décrit en bibliographie et dans le cas du mélange [BMPyr]Cl - K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> où les complexes métalliques formés se réduisent à des potentiels plus négatifs que le sel d'origine. La présence du complexe [Ta<sub>2</sub>OCl<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> est strictement liée à la présence d'impuretés comme l'eau dans le liquide ionique. Sa présence est vérifiée par des analyses en infra-rouge. Le pic R<sub>2</sub> correspond à deux étapes de réduction du TaCl<sub>6</sub><sup>-</sup> en TaCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> selon les réactions suivantes :



Le pic R<sub>3</sub> correspond à la formation du tantale métallique par la réduction de TaCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>.

Lorsqu'on ajoute une quantité élevée du sel TaCl<sub>5</sub>, le complexe Ta<sub>2</sub>Cl<sub>11</sub><sup>-</sup> se forme. Sa réduction se réalise en R<sub>4</sub>. C'est un tantale(V) qui se réduit en tantale(III) selon la réaction suivante :



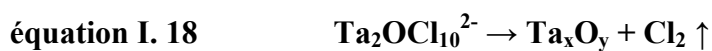
### **Origine de l'oxyde de tantale**

La présence d'oxyde de tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur les dépôts de tantale métallique a été souvent interprétée par l'oxydation du tantale(0) au contact avec l'air mais cette transformation n'est pas raisonnable car l'oxydation du tantale à l'atmosphère est réalisable à 280°C [Babushkina 2010].

La plupart des échantillons des travaux de l'équipe d'Endres *et al.* ont été recuits à des températures entre 400°C et 800°C, sous argon, sous hydrogène ou bien sous vide. L'étape de recuit a été ajoutée pour augmenter la taille des grains du dépôt de tantale pour une meilleure détection en DRX. C'est lors de ce traitement que l'oxydation du tantale métallique peut avoir lieu.

Selon Babushkina [Babushkina 2010], ils n'ont pas non plus pris en compte la formation d'oxofluorures de tantale dans le bain électrolytique. Ces espèces peuvent se réduire en oxydes de tantale à des potentiels plus bas que ceux de la réduction du sel de tantale d'origine.

Les deux complexes oxochlorure de tantale  $Ta_2OCl_{10}^{2-}$  et  $TaOCl_5^{2-}$  se réduisent en oxydes de tantale  $Ta_xO_y$  avec libération de chlore et d'oxygène selon les réactions suivantes :



Seuls Barnard et Hussey [Barnard 1990] ont traité les électrolytes avec du phosgène ( $COCl_2$ ) pour éliminer les impuretés d'oxochlorures de tantale du liquide ionique.

### I.5.3 - La nucléation

Il a été observé que la plupart des métaux déposés à partir des solvants-électrolytes liquides ioniques ont une géométrie microcristalline en comparant à d'autres techniques de dépôts chimiques et physiques qui donnent des dépôts macrocristallins.

La nature du cation du liquide ionique a une influence sur la croissance des couches déposées. Par exemple, la polymérisation du EDOT (3,4-éthylènedioxythiophène) dans [EMIm][TFSI] est plus rapide que dans l'électrolyte [BMPyr][TFSI]. Des différences dans le type et l'épaisseur des cristaux sont observées lors de l'électrodépôt de métaux dans différents liquides ioniques. Des nanocristaux d'aluminium [Abbott 2010] sont obtenus par électrodépôt dans [BMPyr][TFSI] tandis que des cristaux cubiques de quelques micromètres d'épaisseur sont obtenus dans [EMIm][TFSI]. Cette différence est expliquée par des interactions de surface plus importantes du [BMPyr<sup>+</sup>] que du [EMIm<sup>+</sup>] (déterminées par AFM).

La taille des nuclei dépend de la nature des espèces prédominantes dans la double couche et de la surtension [Winand 1994]. Les cations peuvent soit bloquer soit permettre la croissance des nuclei [Abbott 2013]. Dans le cas des métaux dont le potentiel de réduction est très bas, les cations du liquide ionique dominant dans la double couche. La nucléation est instantanée et les nucléi sont nanostructurés. Dans le cas des métaux dont le potentiel de réduction est



positif, tel que l'argent, les anions dominant dans la double couche. La nucléation dans ce cas résulte d'un mécanisme de nucléation progressive et le dépôt est macrostructuré.

En général la solubilité des sels métalliques dans les liquides ioniques est faible en comparaison à leur solubilité dans d'autres solvants [Abbott 2013]. La quantité de cations métalliques à l'interface électrode / électrolyte est donc faible dans ce cas. Pour les dépôts de chrome par exemple, les dépôts obtenus à partir d'une solution d'acide chromique ou à partir d'un solvant eutectique sont purs, durs et brillants. Le changement de la concentration des espèces donne des dépôts de plus faible épaisseur, de couleur bleue noirâtre et pulvérulents. Les dépôts obtenus à partir d'un électrolyte liquide ionique ont une couleur noire. En effet, la concentration des espèces ioniques et moléculaires constituant le mélange au cœur du bain électrolytique et l'acido-basicité (selon la définition de l'acido-basicité de Lewis) du milieu sont des facteurs qui contrôlent la concentration des espèces à l'interface électrolyte-électrode et, par conséquent, la spéciation des espèces responsables du dépôt métallique.

La densité de courant agit sur la nature cristalline de la couche déposée [Borisenko 2009] : à faible densité de courant ( $1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), du tantale métallique est déposé mais à une densité de courant élevée ( $10\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), la structure du tantale déposé devient amorphe.

#### **I.5.4 – Conclusion**

Deux mécanismes de réduction de sels de tantale ont été discutés, celui de la réduction du pentafluorure de tantale  $\text{TaF}_5$  en deux étapes et celui de la réduction du pentachlorure de tantale  $\text{TaCl}_5$  en trois étapes.

Des complexes oxygénés provenant de la réactivité des sels de tantale avec les impuretés résiduelles dans le liquide ionique sont à l'origine de plusieurs pics de réduction sur les cycles voltampérométriques examinés. Il est donc nécessaire d'analyser la composition moléculaire de la solution électrolytique pour pouvoir corrélérer ces résultats avec les analyses électrochimiques. La présence des espèces oxohalogénures de tantale est courante dans les électrolytes à base de sels fondus et ces sels sont plutôt de nature hydrophiles. L'utilisation de liquides ioniques comme électrolytes alternatifs permet en premier lieu de réaliser les expériences à plus basse température (entre la température ambiante et  $200^\circ\text{C}$ ). En second

lieu, la nature hygroscopique de certains liquides ioniques diminue la probabilité de présence d'eau dans le bain électrolytique. Il est toutefois primordial de sécher les liquides ioniques avant utilisation.

## I.6 – Objectifs de la thèse

Nous avons examiné dans ce chapitre les études du dépôt de tantale réalisées tant en sels fondus qu'en milieux liquides ioniques. Pour ce qui intéresse les sels de tantale, les recherches en sels fondus ont porté essentiellement sur des sels à base de chlorures et de fluorures. Dans tous les cas, il est nécessaire d'éviter la formation d'oxydes suite à l'hydrolyse des sels. De ces travaux, il ressort que les sels à base de fluorures semblent plus stables que ceux à base de chlorures. Pour les études portant sur les liquides ioniques, les mêmes conclusions peuvent être tirées à partir de la bibliographie. Le sel de tantale le plus utilisé est dans ce cas TaF<sub>5</sub>.

Comme nous recherchons l'utilisation des liquides ioniques à la fois comme solvants et électrolytes, le choix de la nature du milieu doit nécessairement s'orienter vers des fluides hydrophobes pour assurer la stabilité des sels de tantale. Comme conséquence, nous éviterons les liquides ioniques à base de chlorures car ils sont trop hydrophyles. Les électrolytes à base d'anions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> sont aussi sensibles à l'humidité et leur hydrolyse peut conduire à la libération de fluorures, c'est-à-dire d'acide fluorhydrique en milieu acide. Pour cette raison, on prendra l'anion TFSI tant pour son caractère hydrophobe que pour sa stabilité électrochimique.

Comme nous l'avons vu au travers des travaux d'Endres, la réduction du TaF<sub>5</sub> en tantale métallique conduit à des potentiels cathodiques de l'ordre de -2V / (pseudo référence en platine). Cette borne cathodique conjuguée à la nécessité d'avoir un cation à caractère hydrophobe nous conduit à faire le choix de liquides ioniques à base de pyrrolidinium.

L'intérêt de choisir TaF<sub>5</sub> comme sel de tantale et le liquide ionique [BMPyr][TFSI] est que le changement de concentration en TaF<sub>5</sub> ne modifie pas l'acido-basicité de la solution électrolytique, contrairement aux électrolytes à base de chlorures [Babushkina 2010].

Dans toutes les études publiées sur l'électrochimie analytique des dépôts de tantale, aucune n'a été menée avec une électrode de référence avec un potentiel parfaitement défini. Les

auteurs ont systématiquement utilisé une électrode qualifiée de pseudo-référence qui ne correspond à aucun équilibre électrochimique identifié. Dans notre travail, nous aurons à cœur d'obtenir une électrode de référence avec un couple Ox / Red comme préalable aux analyses de dépôts.

## Références bibliographiques

- \*[Abbott 2011] A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, K. S. Ryder, *Green Chemistry* 13 (2011) 471-481.
- \*[Abbott 2013] A. P. Abbott, G. Frisch, K. S. Ryder, *Annual Review of Materials Research* 43 (2013) 335-358.
- \*[Abbott 2010] A. P. Abbott, F. Qiu, H. M. A. Abood, M. R. Ali, K. S. Ryder, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 1862-1872.
- \*[ADEME 2010] ADEME, *Etude du potentiel de recyclage de certains métaux rares* (2010)
- \*[Andriyko 2010] Y. Andriyko, A. Andriiko, O. B. Babushkina, G. E. Nauer, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 1081-1089.
- \*[Anouti 2010] M. Anouti, P. Porion, C. Brigouleix, H. Galiano, D. Lemordant, *Fluid Phase Equilibria* 299 (2010) 229-237.
- \*[Appetecchi 2009] G. B. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1325-1332.
- \*[Arnould 2008] C. Arnould, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5632-5638.
- \*[Awad 2004] W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nyden, R. H. Harris Jr, T. E. Sutto, J. Callahan, P. C. Trulove, H. C. DeLong, D. M. Fox, *Thermochimica Acta* 409 (2004) 3-11.
- \*[Babushkina 2010] O. E. Babushkina, S. Ekres, *Electrochimica Acta* 56 (2010) 867-877.
- \*[Bard 1974] A. J. Bard, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (1974) edited by Marcel Dekker Inc. New York.
- \*[Bard 1983] A. J. Bard, *Electrochimie : principes, méthodes et applications* (1983) Masson.
- \*[Barnard 1990] P. A. H. Barnard, C. L. Hussey, *Journal of The Electrochemical Society* 137 (1990) 913-918.
- \*[Bockris 1970] J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry* (1970) Plenum Press.
- \*[Bonhôte 1996] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorganic Chemistry* 35 (1996) 1168-1178.

- \*[Borisenko 2009] N. Borisenko, A. Isaps, E. Zschippang, Q. Liu, S. Z. E. Abedin, A. Bund, F. Endres, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1519-1528.
- \*[Burton 2008] B. B. Burton, A. R. Lavoie, S. M. George, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) D508-D516.
- \*[Cappelezzo 2007] M. Cappelezzo, C. A. Capellari, S. H. Pezzin, L. A. F. Coelho, *The Journal of Chemical Physics* 126 (2007) 224516.
- \*[Cardarelli 1996] F. Cardarelli, P. Taxil, A. Savall, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 14 (1996) 365-381.
- \*[Carpio 1979] R. A. Carpio, L. A. King, R. E. Lindstrom, J. C. Nardi, C. L. Hussey, *Journal of the Electrochemical Society : Electrochemical Science and Technology* 126 (1979) 1644 - 1650.
- \*[Chamelot 2002] P. Chamelot, P. Palau, L. Massot, A. Savall, P. Taxil, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3423-3429.
- \*[Chamelot 1994] P. Chamelot, P. Taxil, B. Lafage, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 2571-2575.
- \*[Cheng 2012] Y.-Y. Cheng, C.-C. Li, J.-T. Lee, *Electrochimica Acta* 66 (2012) 332-339.
- \*[Decroly 1968] C. Decroly, A. Mukhtar, R. Winand, *Journal of The Electrochemical Society* 115 (1968) 905-912.
- \*[Del Sesto 2009] R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, C. Macomber, K. C. Ott, A. T. Koppisch, G. A. Baker, A. K. Burrell, *Thermochimica Acta* 491 (2009) 118-120.
- \*[Poux 2010] H. Poux, P. Cogmet, C. Gourdom, *Génie des Procédés Durables, du Concept à la concrétisation industrielle* (2010) Dunod.
- \*[Endres 2002] F. Endres, *ChemPhysChem* 3 (2002) 144-154.
- \*[Endres 2008] F. Endres, A. P. Abbott, D. R. MacFarlane, *Electrodeposition from ionic liquids* (2008) Wiley VCH.
- \*[Endres 2008] F. Endres, S. Zein-El-Abedin, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 2189-2199.
- \*[Freyland 2003] W. Freyland, C. A. Zell, S. Z. E. Abedin, F. Endres, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3053-3061.
- \*[Gitmans 1995] F. Gitmans, Z. Sitar, P. Günter, *Vacuum* 46 (1995) 939-942.

- \*[Gray 1953] A. Gray, *Modern electroplating (1<sup>st</sup> edition)* (1953) Wiley - New York.
- \*[Hausmann 2003] D. M. Hausmann, P. de Rouffignac, A. Smith, R. Gordon, D. Monsma, *Thin Solid Films* 443 (2003) 1-4.
- \*[Huang 2011] H.-Y. Huang, P.-Y. Chen, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2336-2343.
- \*[Ispas 2010] A. Ispas, B. Adolphi, A. Bund, F. Endres, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 1793-1803.
- \*[Ispas 2009] A. Ispas, A. Bund, F. Endres, *ECS Transactions* 16 (2009) 411-420.
- \*[Johansson 2010] P. Johansson, L. E. Fast, A. Matic, G. B. Appetecchi, S. Passerini, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2074-2076.
- \*[Kamada 2004] K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 321-327.
- \*[Kermarrec 2004] M. Kermarrec, *Applications industrielles des sels fondus* (2004) Rapport de l'Agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux
- \*[Kroon 2007] M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters, G.-J. Witkamp, *Thermochimica Acta* 465 (2007) 40-47.
- \*[Kuhn 1971] A. T. Kuhn, *Industrial Electrochemical Processes* (1971) Elsevier Publishing Company.
- \*[Lantelme 1992] F. Lantelme, A. Barhoum, G. Li, J.-P. Besse, *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 1249-1255.
- \*[Lee 1999] S. L. Lee, M. Cipollo, D. Windover, C. Rickard, *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999) 44-52.
- \*[Lintanf-Salaün 2010] A. Lintanf-Salaün, A. Mantoux, E. Djurado, E. Blanquet, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 373-378.
- \*[Liu 2006] Q. X. Liu, S. Z. El Abedin, F. Endres, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1352-1356.
- \*[MacFarlane 2007] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Accounts of Chemical Research* 40 (2007) 1165-1173.
- \*[MacFarlane 1999] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 4164-4170.
- \*[Maho 2013] A. Maho, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochimica Acta* 89 (2013) 346-358.

\*[Massot 2005] L. Massot, P. Chamelot, P. Palau, P. Taxil, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5408-5413.

\*[Miller 1924] C. Miller, *Proceedings of The Royal Society A* 106 (1924) 724 - 749.

\*[Moreno 2013] M. Moreno, M. Montanino, M. Carewska, G. B. Appetecchi, S. Jeremias, S. Passerini, *Electrochimica Acta* 99 (2013) 108-116.

\*[Nieto-de-Castro 2010] C. A. Nieto-de-Castro, *Journal of Molecular Liquids* 156 (2010) 10-17.

\*[Ochędzan-Siodłak 2013] W. Ochędzan-Siodłak, K. Dziubek, D. Siodłak, *Journal of Molecular Liquids* 177 (2013) 85-93.

\*[Okoturo 2004] O. O. Okoturo, T. J. V. Noot, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 568 (2004) 167-181.

\*[Polak 2009] C. Polak, *Métallurgie et recyclage du niobium et du tantale* (2009) Techniques de l'ingénieur

\*[Polyakova 1994] L. P. Polyakova, E. G. Polyakov, F. Matthiesen, E. Christensen, N. J. Bjerrum, *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 2982-2988.

\*[Richardt 1994] A. Richardt, A.-M. Durand, *Le Vide Les couches minces - Les couches dures* (1994).

\*[Robin 1997] A. Robin, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 15 (1997) 317-323.

\*[Robin 2000] A. Robin, J. L. Rosa, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 18 (2000) 13-21.

\*[Rolewicz 1988] J. Rolewicz, C. Comninellis, E. Plattner, J. Hinden, *Electrochimica Acta* 33 (1988) 573-580.

\*[Salminen 2007] J. Salminen, N. Papaiconomou, R. A. Kumar, J.-M. Lee, J. Kerr, J. Newman, J. M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilibria* 261 (2007) 421-426.

\*[Sanders 1986] J. Sanders, E. Ward, C. Hussey, *Journal of the Electrochemical Society : Electrochemical Science and Technology* 133 (1986) 325 - 330.

\*[Senderoff 1965] S. Senderoff, G. W. Mellors, W. J. Reinhart, *Journal of the Electrochemical Society* 112 (1965) 840-845.

- \*[Simka 2009] W. Simka, D. Puszczczyk, G. Nawrat, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5307-5319.
- \*[Solvionic 2014] Solvionic, <http://fr.solvionic.com/> (2014)
- \*[Souquet 1996] J.-L. Souquet, M. Duclot, M. Levy, *Solid State Ionics* 85 (1996) 149 - 157.
- \*[Southampton-Electrochemistry-Group 1985] Southampton-Electrochemistry-Group, *Instrumental methods in electrochemistry* (1985) Ellis Horwood series in Physical chemistry Limited edition.
- \*[Sun 2012] I.-W. Sun, Y. C. Lin, B. K. Chen, C. W. Kuo, C. C. Chen, S. G. Su, P. R. Chen, T. Y. Wu, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 7206 - 7224.
- \*[Tariq 2011] M. Tariq, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, *Fluid Phase Equilibria* 301 (2011) 22-32.
- \*[Torresi 2013] R. M. Torresi, L. Lodovico, T. M. Benedetti, M. R. Alcântara, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, *Electrochimica Acta* 93 (2013) 32-43.
- \*[Tshibangu 2011] P. N. Tshibangu, S. N. Ndwandwe, E. D. Dikio, *International Journal of Electrochemical Science* 6 (2011).
- \*[Tsuda 2007] T. Tsuda, C. L. Hussey, *The Electrochemical Society Interface* 16 (2007) 42 - 49.
- \*[Volz 2000] K. Volz, M. Kiuchi, W. Ensinger, *Surface and Coatings Technology* 128-129 (2000) 298-302.
- \*[Vranes 2012] M. Vranes, S. Dozic, V. Djeric, S. Gadzuric, *Journal of Chemical & Engineering Data* 57 (2012) 1072-1077.
- \*[Wasserscheid 2008] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis* (2008).
- \*[Winand 1994] R. Winand, *Journal de Physique IV* 4 (1994) C1-55 C51-73.
- \*[Wooster 2006] T. J. Wooster, K. M. Johanson, K. J. Fraser, D. R. MacFarlane, J. L. Scott, *Green Chemistry* 8 (2006) 691-696.
- \*[Wu 2012] T. Y. Wu, L. Hao, C. W. Kuo, Y. C. Lin, S. G. Su, P. L. Kuo, I. W. Sun, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 2047 - 2064.
- \*[Yu 2013] G. Yu, L. Wen, D. Zhao, C. Asumana, X. Chen, *Journal of Molecular Liquids* 184 (2013) 51-59.



\*[Zein-El-Abedin 2005] S. Zein-El-Abedin, H. K. Farag, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann, F. Endres, *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005) 2333-2339.

\*[Zein-El-Abedin 2010] S. Zein-El-Abedin, P. Giridhar, P. Schwab, F. Endres, *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 1084-1086.

\*[Zein-El-Abedin 2005] S. Zein-El-Abedin, U. Welz-Biermann, F. Endres, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 941-946.

\*[Zein El Abedin 2006] S. Zein El Abedin, F. Endres, *ChemPhysChem* 7 (2006) 58-61.

\*[Zhao 2009] H. Zhao, Z.-C. Liang, F. Li, *Journal of Molecular Liquids* 149 (2009) 55-59.

## Chapitre II : Techniques expérimentales

Suite aux recherches bibliographiques détaillées dans le chapitre précédent et en se basant sur les propriétés chimiques et électrochimiques demandées, nous avons établi le choix de l'électrolyte approprié pour notre application. Nous développerons tout d'abord dans ce chapitre quelques particularités le concernant telles que le séchage sous vide et la nécessité de la réalisation des expérimentations sous atmosphère inerte.

Tout au long de cette thèse, différentes caractérisations à la fois physico-chimiques et chimiques de l'électrolyte ont été menées afin d'identifier les phénomènes influençant la réalisation et la qualité des dépôts métalliques. Nous allons donc, dans la deuxième partie de ce chapitre, décrire les techniques de caractérisation de l'électrolyte : les analyses thermiques par DSC, la mesure de la viscosité, la mesure de la conductivité, les analyses moléculaires par infrarouge, Raman et RMN.

Dans la troisième partie sera décrite la cellule électrochimique conçue pour les besoins de cette thèse ainsi que les particularités de l'électrode de référence développée et utilisée dans le cadre de cette thèse. Puis, les techniques électrochimiques d'analyse du mécanisme de la réduction du sel de tantale pentavalent  $TaF_5$ , la voltampérométrie cyclique et la microbalance à quartz seront présentées, ainsi que la chronoampérométrie qui a été utilisée en particulier pour étudier le mécanisme de nucléation. Enfin seront décrites les deux techniques d'électrodéposition qui ont été utilisées, à savoir l'électrodéposition à potentiel constant et l'électrodéposition à potentiel pulsé.

La dernière partie porte sur la description des techniques de caractérisation morphologique et d'analyse élémentaire du dépôt : MEB, DRX et XPS.



## II.1 - La solution électrolytique

### II.1.1 - Préparation de l'électrolyte

Le choix de la composition du bain électrolytique a été orienté par l'étude bibliographique du chapitre I. Les résultats de la littérature indiquent que les liquides ioniques les mieux adaptés pour la réduction du sel de tantale pentavalent sont ceux possédant une fenêtre électrochimique large de 5 à 6V et ayant un caractère hydrophobe. Le liquide ionique 1-butyl-1-méthyl pyrrolidinium bis(trifluorométhyl)imide ([BMPyr][TFSI]) obéit à l'ensemble de ces critères. Le pentafluorure de tantale ( $\text{TaF}_5$ ) a été utilisé comme source du tantale et le fluorure de lithium (LiF) a été ajouté au mélange comme additif dans certaines expériences. Le tableau ci-dessous (Tableau II. 1) regroupe les composés constituant notre électrolyte ainsi que certaines propriétés les concernant. La solubilisation des sels dans les liquides ioniques est atteinte par agitation pendant 12 heures à l'aide d'un barreau aimanté à température ambiante.

Abréviation	Nom	Pureté	Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Fournisseur
[BMPyr][TFSI]	1-butyl-1-méthyl pyrrolidinium bis(trifluorométhyl)imide	99%	422,21	Solvionic
$\text{TaF}_5$	Pentafluorure de tantale	99,5%	275,94	STREM Chemicals
LiF	Fluorure de lithium	99%	25,95	Merck

**Tableau II. 1 Constituants du bain électrolytique utilisé pour le dépôt du tantale.**

### II.1.2 - Séchage des liquides ioniques

La présence de l'eau comme impureté dans les liquides ioniques perturbe le domaine de leur stabilité électrochimique. L'eau peut également réagir avec le sel de tantale  $\text{TaF}_5$  pour former un précipité dans le bain électrolytique. L'étape de séchage est donc indispensable. Nous avons ainsi procédé à une purification des liquides ioniques à haute température et sous vide

avant leur utilisation en électrochimie afin d'éliminer les traces d'eau, mais également des résidus de solvants provenant des étapes de synthèse et de séparation.

Le chauffage est démarré à 40°C et est terminé à 110°C. La température est graduellement augmentée de 20°C toutes les 2 heures. Elle est ensuite maintenue pour une nuit à 110°C.

### **II.1.3 - Conditions expérimentales particulières**

A cause de la haute réactivité du sel de tantale TaF<sub>5</sub> avec l'humidité de l'atmosphère, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte. Pour cela, une fois séchés, les liquides ioniques sont stockés sous atmosphère inerte dans une boîte à gants. La pesée des sels et la préparation des solutions, les expériences d'analyse électrochimique, d'électrodéposition et les mesures de viscosité sont également réalisées dans une boîte à gants. La préparation des échantillons pour des analyses en DSC, en Raman et en RMN est réalisée sous atmosphère inerte aussi.

## **II.2 - Caractérisations physico-chimiques de l'électrolyte**

### **II.2.1 - Analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

Le séchage des liquides ioniques est réalisé sous vide et à haute température. Les expériences d'analyses physico-chimiques et électrochimiques ont de même été réalisées dans un domaine de température allant de la température ambiante jusqu'à 150°C. Il était donc primordial de vérifier préalablement le domaine de stabilité thermique du liquide ionique.

L'analyse thermique permet de déterminer trois températures caractéristiques du composé analysé : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de cristallisation ( $T_c$ ) et la température de fusion ( $T_f$ ). Le liquide ionique seul et aussi en solution avec le sel de tantale TaF<sub>5</sub> à différentes concentrations est analysé par DSC. Une étude sera menée dans le chapitre III sur les variations des trois températures caractéristiques citées ci-dessus en fonction de la concentration du sel TaF<sub>5</sub>. La température de transition vitreuse nous sera en particulier utile pour l'étude des lois auxquelles obéissent la conductivité et la viscosité de l'électrolyte. Ces lois seront détaillées plus loin dans ce chapitre.

## II.2.1.a - Principe de la méthode

Un cycle de chauffage et de refroidissement est imposé à l'échantillon et à la référence. L'échantillon subit des transformations d'état en fonction de la variation de la température imposée alors que la référence (capsule en aluminium) reste inerte aux variations de la température. Une mesure de la différence de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon et la référence est réalisée à l'aide de deux thermocouples. Cette différence de température est proportionnelle à la chaleur échangée au cours de la réaction selon l'équation suivante :

**équation II. 1**                       $Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T$

avec :

Q : quantité de chaleur échangée (J),

$\Delta T$  : différence de température entre l'échantillon et la référence (K),

$C_p$  : capacité thermique massique ( $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$ ),

m : masse de l'échantillon (g).

Les thermocouples donnent deux valeurs de température dont la différence traduit l'inertie thermique de l'échantillon ou bien la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer l'échantillon. On mesure ainsi la capacité de chaleur correspondante à une transition thermique à partir du flux de chaleur  $q/t$  et de la variation de température correspondante d'après l'équation suivante :

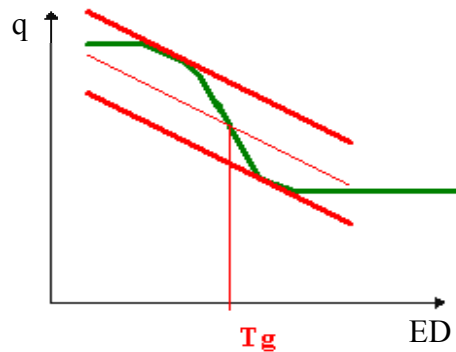
**équation II. 2**                       $C_p = \frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T}$

Le gradient de température a une influence très importante sur la détection des températures de transition. Selon le type d'échantillon, il requiert de balayer lentement ou rapidement en température pour pouvoir détecter la chaleur dégagée ou absorbée lors du changement d'état thermique.

## Les températures caractéristiques

Nous allons décrire ci-dessous les différentes températures caractéristiques de transition et de changement d'état ainsi que la méthode de détermination de chacune d'entre elles. La Figure II. 2 représente un diagramme DSC montrant la température de transition vitreuse, la température de cristallisation et la température de fusion d'un échantillon quelconque.

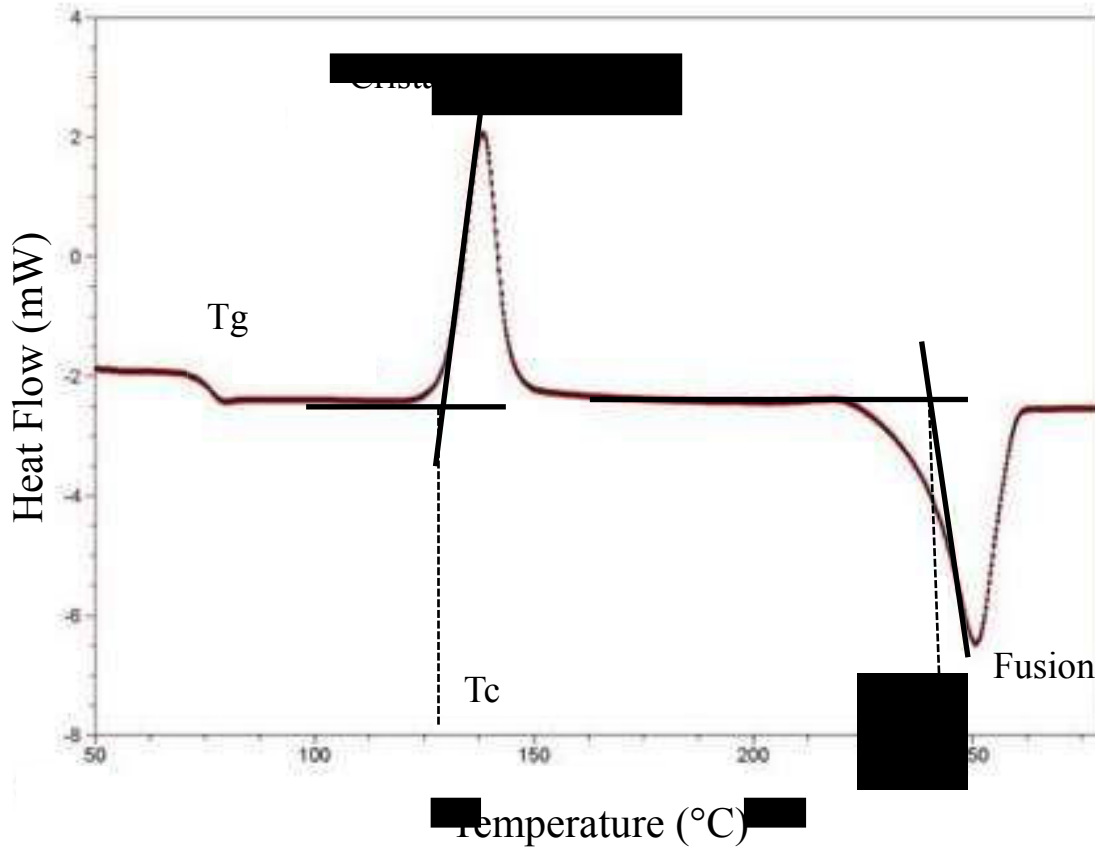
- la température de transition vitreuse : Elle est reliée au passage de la matière d'un état caoutchouteux à un état vitreux. Elle définit l'état amorphe de la matière. La courbe DSC se déplace dans le sens endothermique sous forme d'une pente. Sa détermination se fait à partir des tangentes à la courbe de part et d'autre de la pente comme illustré dans la Figure II. 1.



**Figure II. 1 Méthode des tangentes pour la détermination de la température de transition vitreuse.**

- la température de cristallisation : c'est la température à laquelle le matériau passe à un arrangement organisé (arrangement cristallin). L'échantillon passe de son état amorphe à son état cristallin par un dégagement de chaleur, c'est une réaction exothermique (Figure II. 2). La détermination de cette température se fait par la température correspondante au point de croisement des deux tangentes à la courbe comme illustré dans la Figure II. 2. La mesure de l'aire du pic correspond à la valeur de la chaleur latente de la cristallisation.

- la température de fusion : c'est la température de passage de l'état solide à l'état liquide du matériau sous l'effet de la température. Les molécules se séparent et sortent de leur arrangement cristallin. La fusion est une transition endothermique (Figure II. 2). La détermination de cette température se fait par la température correspondante au point de croisement des deux tangentes à la courbe comme illustré dans la Figure II. 2. L'aire de la crête résultante est la chaleur latente de fusion correspondante.



**Figure II. 2** Courbe de variation de la chaleur en fonction de la température montrant la température de transition vitreuse, le pic exothermique de la cristallisation et le pic endothermique de la fusion.

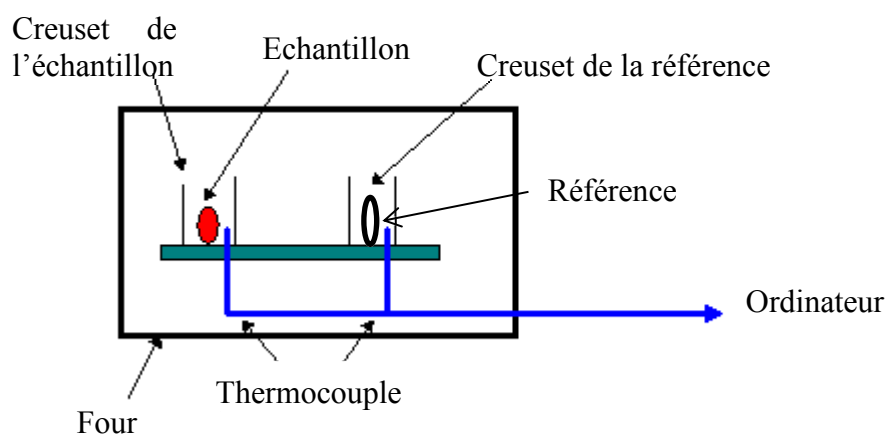
- la température de dégradation : nous avons aussi mesuré la température de dégradation du liquide ionique ([BMPyr][TFSI]) pour déterminer sa plage de stabilité thermique. Cette température est importante pour prévenir toute dégradation thermique lors de la manipulation



à haute température. Notons que, pour les liquides ioniques, la vaporisation est directement suivie par la décomposition.

### II.2.1.b - Dispositif expérimental

L'appareillage DSC que nous avons utilisé est un modèle DSC7 de marque Perkin Elmer. Il comprend une enceinte qui peut être thermostatée entre  $-173^{\circ}\text{C}$  et  $550^{\circ}\text{C}$ . Deux compartiments sont installés séparément dans l'enceinte : un des deux sert comme référence et l'autre contient l'échantillon. La température des deux compartiments est mesurée à l'aide de thermocouples et est contrôlée par un ordinateur (Figure II. 3).



**Figure II. 3 Représentation schématique du dispositif expérimental de la DSC.**

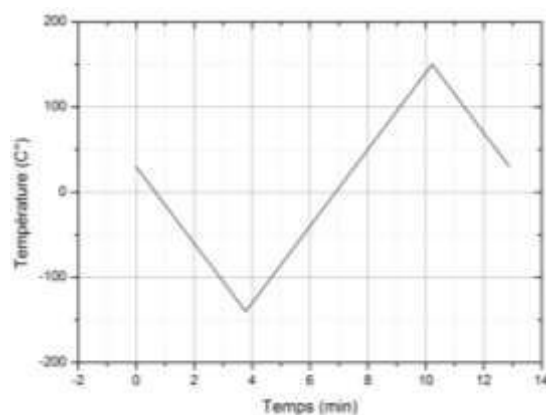
### II.2.1.c - Mode opératoire

Les échantillons de la DSC sont remplis dans des creusets hermétiques en aluminium. Dix à trente milligrammes de chaque échantillon ont été pesés et sertis dans ces creusets en boîte à gants. Une capsule vide est utilisée comme référence. Le liquide ionique [BMPyr][TFSI] seul et en mélange avec le sel  $\text{TaF}_5$ , et avec le sel  $\text{LiF}$  à des concentrations différentes ( $0,125\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,25\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,5\text{mol.L}^{-1}$ ,  $1\text{mol.L}^{-1}$ ,  $2\text{mol.L}^{-1}$ ) a été analysé. Le protocole expérimental illustré dans la Figure II. 4 comprend :

- un palier à  $30^{\circ}\text{C}$  pour stabiliser la température de démarrage,

- une rampe en température de 30°C à -140°C à 45°C/min,
- une rampe en température de -140°C à 150°C à 45°C/min pendant laquelle la température de transition vitreuse, la température de cristallisation et la température de fusion sont enregistrées,
- une rampe de 150°C à 30°C à 45°C/min pour ramener les échantillons à la température de démarrage.

Pour la mesure de la température de dégradation, la rampe de -140°C à 150°C à 45°C/min est remplacée par une rampe de -140°C à 350°C à 45°C/min.



**Figure II. 4 Illustration du protocole expérimental appliqué pour les analyses en DSC.**

### II.2.2 - Détermination de la viscosité dynamique

Les liquides ioniques sont en général des solutions visqueuses. En électrochimie, le déplacement des espèces du sein de l'électrolyte jusqu'à l'électrode de travail dépendant de l'état visqueux de l'électrolyte et la viscosité dépend étroitement de la température d'où l'importance d'étudier la variation de la viscosité dans le domaine de température que nous allons appliquer dans les expériences électrochimiques. L'ajout de composés au liquide ionique peut changer sa viscosité ; pour cette raison, nous avons aussi étudié l'effet de l'ajout de différentes concentrations du sel de tantale TaF<sub>5</sub> sur la viscosité. Cette approche nous permet d'étudier la variation de la viscosité dynamique grâce à un viscosimètre rotationnel travaillant dans un large domaine de température et de concentration. Cette analyse nous a conduit à corréler les mesures expérimentales de viscosité avec les lois décrivant leur variation phénoménologique en fonction de la température. La viscosité cinématique est

ensuite déterminée à partir de la mesure de la viscosité dynamique et de la connaissance de la masse volumique afin d'être utilisée pour interpréter les analyses de cinétique électrochimique.

### II.2.2.a - Principe de la méthode

La rhéologie est l'étude du comportement de fluides sous l'effet de contraintes externes. A température et pression constante, la rhéologie peut être quantifiée par deux composantes : la viscosité et l'élasticité. La viscosité est déterminée par la mesure de l'effet tangentiel pour mettre en mouvement des particules (ici des molécules) au sein d'un fluide en fonction de la vitesse de déformation. Dans le cas de liquides newtoniens, fluides dont la loi de contrainte est linéaire en fonction de la vitesse de déformation (le tenseur des contraintes visqueuses est une fonction linéaire du tenseur des taux de déformation), la viscosité dynamique est la constante de proportionnalité. Elle est donc définie par :

**équation II. 3** 
$$I = \eta \frac{du}{dy}$$

avec :

$I$  : contrainte de cisaillement exercée par le fluide (Pa),

$\eta$  : viscosité dynamique du fluide (Pa.s),

$\frac{du}{dy}$  : gradient de vitesse perpendiculairement à la direction de cisaillement ( $s^{-1}$ ).

Dans la catégorie des fluides newtoniens, on regroupe habituellement :

- les liquides comme l'eau, les milieux aqueux, les solvants, les huiles,...
- les gaz.

Ce qui différencie les liquides et les gaz est la compressibilité : on supposera que les fluides tels que les liquides ioniques sont incompressibles à cause de la proximité des molécules qui les constituent (milieux denses) et de la nature des interactions moléculaires (forces dipolaires et/ou forces de Van der Waals), contrairement aux gaz.

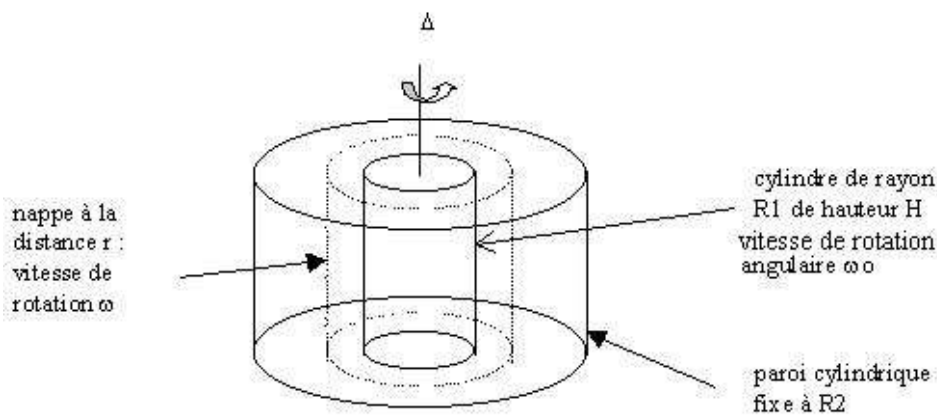
Ce qui caractérise un fluide newtonien est que, quelle que soit la façon dont la contrainte visqueuse s'exerce, la viscosité reste la même. En conséquence, quel que soit le type de

viscosimètre utilisé pour la mesure, le résultat doit demeurer constant. Par exemple, [Tariq 2011] a montré que pour les liquides ioniques de la famille  $[C_nMIm][TFSI]$ , les viscosités dynamiques mesurées en fonction de la température avec un viscosimètre-densimètre rotationnel de type Stabinger et avec un viscosimètre à bille procurent des résultats tout à fait comparables ; ces résultats démontrent que les liquides ioniques sont bien des fluides newtoniens.

### II.2.2.b - Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de mesures rhéologiques utilisé est un viscosimètre rotatif de type Brookfield de la marque Fungilab série Alpha qui consiste en deux cylindres coaxiaux : un cylindre externe fixe servant de paroi à la cellule thermostatée et un cylindre interne tournant à des vitesses imposées (Figure II. 5).

L'ensemble est placé dans un micro four avec une double paroi qui permet d'opérer à température contrôlée en faisant circuler un fluide caloporteur venant d'un thermostat. Initialement prévue pour fonctionner jusqu'à  $100^\circ\text{C}$ , la partie à double paroi a été modifiée pour permettre son utilisation à plus haute température (utilisation d'une double paroi en acier inox).



**Figure II. 5 Schéma de principe du viscosimètre expérimental (Fungilab, modèle série Alpha) avec deux cylindres coaxiaux.**

### II.2.2.c - Mode opératoire

L'expérience consiste à mesurer la variation de la viscosité des solutions électrolytiques en fonction de la température. Le liquide ionique [BMPyr][TFSI] seul et en mélange avec le sel de tantale TaF<sub>5</sub> à différentes concentrations (0,125mol.L<sup>-1</sup>, 0,25mol.L<sup>-1</sup>, 0,5mol.L<sup>-1</sup>, 1mol.L<sup>-1</sup>, 2mol.L<sup>-1</sup>) a été analysé. Le volume d'échantillon nécessaire pour remplir la cellule de mesure est de 18mL. Les mesures de viscosité ont été prises tous les 10°C sur une plage allant de 30°C à 130°C. Un fluide caloporteur particulier a été utilisé pour pouvoir travailler en boîte à gants : nous avons choisi un alcool lourd aliphatique produit par BASF (revendu par Buddeberg GmbH) avec un point éclair au-dessus de 200°C ; il permet par ailleurs de travailler à basse température.

Un temps d'attente de 40 minutes sépare deux mesures successives à deux températures différentes pour assurer que la température de la cellule de mesure atteigne un palier à la température désirée. Un étalonnage a été effectué préalablement pour fixer le temps nécessaire à la régularisation de température (40 minutes) ainsi que la température réelle dans la cellule par rapport à la consigne du thermostat à circulation.

Un étalonnage du viscosimètre à l'aide de deux solutions commerciales de 5cP et de 50cP (Paragon Scientific LTD) a précédé les mesures faites sur les différents électrolytes.

### II.2.3 - Détermination de la conductivité

La conductivité de l'électrolyte [Lefrou 2010] est proportionnelle à la mobilité des espèces ioniques. Le dépôt électrochimique dépend majoritairement du transport des ions vers l'électrode d'où l'intérêt de vérifier l'évolution de la conductivité en fonction des paramètres qu'on peut faire varier au travers des expériences d'électrodéposition, paramètres tels que la concentration en sel de tantale TaF<sub>5</sub>, l'ajout de l'additif LiF et la température. Les conductimètres classiques utilisés pour les mesures de la conductivité ionique des solutions aqueuses ne sont pas adaptés pour mesurer la conductivité des liquides ioniques. Pour cela, la spectrométrie d'impédance électrochimique a été utilisée dans cette thèse. En effet, cette technique donne une caractérisation précise pour la conductivité des espèces ioniques de ces

milieux [Girault 2007] en faisant varier la fréquence de mesure, l'amplitude du signal et la température.

### II.2.3.a - Principe de la méthode

La spectrométrie d'impédance électrochimique est utilisée par exemple dans le domaine des accumulateurs pour caractériser l'interface électrode/électrolyte. Elle est une généralisation de la mesure de la résistance électrique à l'aide de la loi d'Ohm appliquée aux tensions alternatives et est utilisée ici pour la mesure de la résistance de l'électrolyte. L'équation de la loi d'Ohm appliquée aux tensions alternatives est la suivante :

**équation II. 4** 
$$U(\omega) = Z(\omega) * I(\omega)$$

avec :

$Z(\omega)$  : impédance,

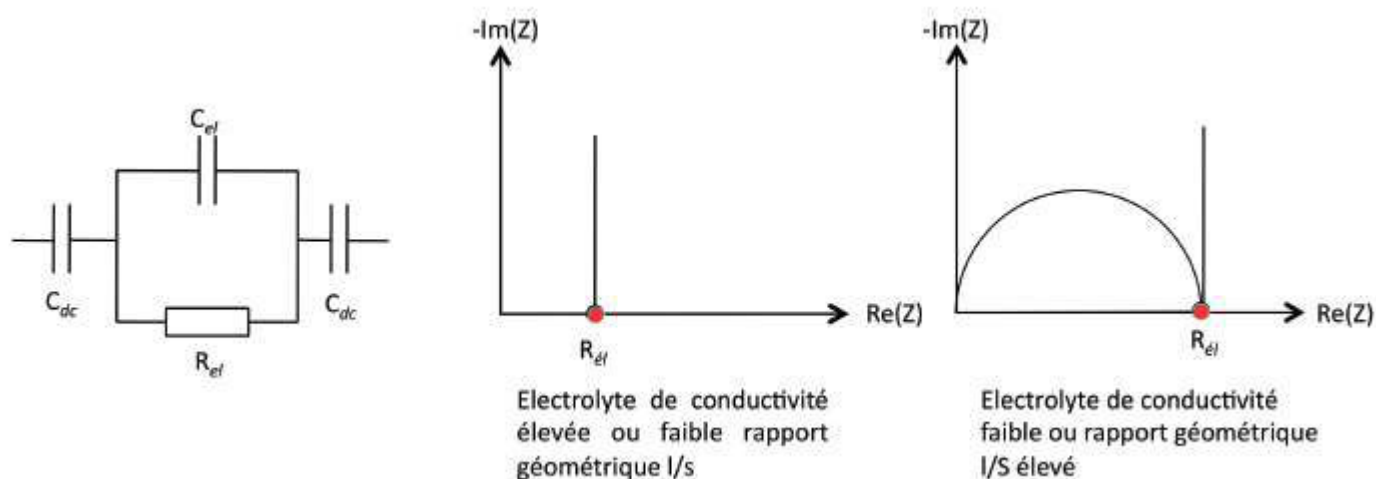
$U(\omega)$  : tension de pulsation  $\omega$  telle que  $U(\omega) = U_0 \sin(\omega t)$ ,

$I(\omega)$  : courant tel que  $I(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$ .

L'application d'une tension sinusoïdale de faible amplitude  $U_0$  autour du potentiel d'abandon des électrodes permet de rester dans un domaine de linéarité de réponse. Il en résulte un courant sinusoïdal avec un déphasage  $\varphi$  en fréquence. Sa mesure permet de déterminer la partie réelle  $Re(Z)$  et la partie imaginaire  $Im(Z)$  de l'impédance :

**équation II. 5** 
$$Z(\omega) = Re(Z) + jIm(Z) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)}$$

La cellule de conductivité est constituée de deux électrodes de platine de surface  $S$ . Le circuit électrique équivalent peut être décrit, dans le cas d'un électrolyte à faible conductivité, au travers du circuit équivalent suivant :



**Figure II. 6 a. Représentation schématique du circuit équivalent d'une cellule à deux électrodes. b. Représentation du circuit équivalent dans le plan de Nyquist [Giroud 2008].**

Sur le schéma,  $R_{el}$  représente la résistance de l'électrolyte à mesurer,  $C_{el}$  la capacité due à la relaxation des espèces dans l'électrolyte et  $C_{dc}$  la capacité de double couche associée aux électrodes de platine en l'absence de réaction électrochimique (mesure faite au potentiel d'abandon).

Les électrodes de platine ne sont pas ici recouvertes d'un dépôt de noir de platine car les liquides ioniques analysés dans l'étude sont beaucoup plus visqueux que les électrolytes aqueux. Comme conséquence, un effet de polarisation peut apparaître pour des mesures de fortes conductivités (comme c'est le cas des électrolytes aqueux) car la diminution de la surface active de l'électrode conduit à une augmentation de la densité de courant. Pour les liquides ioniques, les conductivités sont toutefois beaucoup plus faibles : l'effet de polarisation est alors de moindre importance.

Dans ce cas, le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist est un demi-cercle et une droite perpendiculaire à l'axe des abscisses qui donne la valeur de  $R_{el}$  comme le montre la Figure II. 6. Dans la réalité expérimentale, le demi-cercle dû à la capacité  $C_{el}$  n'est observable qu'à très hautes fréquences, notamment pour les électrolytes solides.

La conductivité ionique d'un électrolyte est obtenue par mesure de la résistance  $R_{\text{él}}$  d'après l'équation suivante :

**équation II. 6**

$$\sigma = \frac{l}{S \cdot R_{\text{él}}}$$

avec :

$\sigma$  : conductivité en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,

$R_{\text{él}}$  : résistance en  $\Omega$ ,

$l$  : distance entre les deux électrodes en cm,

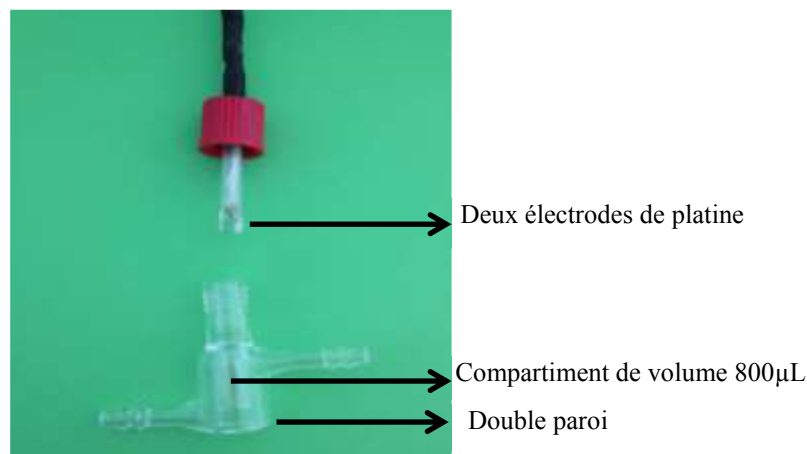
$S$  : surface des deux électrodes en  $\text{cm}^2$ .

### II.2.3.b - Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est formé d'une cellule de mesure connectée à un potentiostat galvanostat de marque Ametek, modèle Versastat 3F contrôlé par un ordinateur. La cellule électrochimique est une cellule thermostatée par une double paroi, étanche et de faible volume interne (800 $\mu\text{L}$ ) qui a été réalisée au laboratoire. L'étanchéité de la cellule est nécessaire pour éviter la réactivité des liquides ioniques et des sels avec l'humidité ambiante. Pour cela, la préparation des solutions et le remplissage de la cellule de conductivité sont réalisés sous atmosphère inerte dans la boîte à gants. Le faible volume interne de la cellule (800  $\mu\text{L}$ ) permet d'optimiser la quantité introduite pour minimiser le coût en électrolyte (Figure II. 7).

Dans cette cellule, un système à deux électrodes est utilisé et les mesures sont réalisées au potentiel d'abandon. Le rapport  $l/s$  dans l'équation de la conductivité est une constante géométrique des deux électrodes et de la distance les séparant dans la cellule. Cette constante de cellule est déterminée par un étalonnage à l'aide d'une solution KCl (1M) à différentes températures.





**Figure II. 7 Cellule de mesure de conductivité des électrolytes.**

### II.2.3.c - Mode opératoire

Le liquide ionique [BMPyr][TFSI] seul et en mélange avec le sel de tantale  $TaF_5$  à différentes concentrations ( $0,125\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,25\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,5\text{mol.L}^{-1}$ ,  $1\text{mol.L}^{-1}$ ,  $2\text{mol.L}^{-1}$ ) a été analysé. L'ajout du sel de lithium LiF à l'électrolyte a aussi été étudié. Deux mélanges contenant le sel de lithium ont été analysés : le premier formé de  $0,5\text{mol.L}^{-1}$  de sel de lithium en mélange avec le liquide ionique [BMPyr][TFSI], le second est un mélange de  $0,25\text{mol.L}^{-1}$  de LiF et  $0,25\text{mol.L}^{-1}$  du sel de tantale  $TaF_5$  en mélange avec [BMPyr][TFSI]. Les mesures sont prises tous les  $10^\circ\text{C}$  de  $20^\circ\text{C}$  jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  puis tous les  $20^\circ\text{C}$  de  $100^\circ\text{C}$  jusqu'à  $180^\circ\text{C}$ . Pour obtenir des mesures fiables répétables et reproductibles, un temps d'attente de 30 minutes sépare deux mesures successives donnant le temps nécessaire à la cellule pour s'équilibrer en température. Le balayage en fréquence est réalisé entre  $10^6\text{Hz}$  et  $1\text{Hz}$ . Les mesures ont été effectuées avec des amplitudes de 1, 5, 10 et 20 mV.

### II.2.4 - Caractérisations chimiques des milieux réactionnels

Le liquide ionique que nous avons utilisé est formé d'un cation et d'un anion organiques. L'ajout de sel métallique dans ce milieu et les expériences en électrochimie à haute température peuvent provoquer des changements au sein de la solution électrolytique. Pour analyser ces phénomènes, nous avons réalisé des caractérisations de la structure moléculaire.

Ces analyses permettent de déterminer les nouveaux composés formés et de corrélérer ces changements avec les produits résultants de la réduction électrochimique. La technique de résonance magnétique nucléaire (RMN) nous sera utile pour étudier les liaisons entre le cation et / ou l'anion du liquide ionique et les interactions possibles avec le sel de tantale TaF<sub>5</sub>. Pour les détecter, nous avons réalisé la RMN du proton et celle du fluor. Les spectroscopies infrarouge et Raman sont deux techniques complémentaires basées sur la détection des vibrations moléculaires. Elles nous renseignent sur les liaisons atomiques à partir desquelles nous pouvons reconstituer les molécules existantes dans l'échantillon. En spectroscopie infrarouge, on peut déterminer la partie de rayonnement de lumière que l'échantillon absorbe par rapport au rayonnement incident envoyé sur l'échantillon. En spectroscopie Raman, le phénomène qui est mis en jeu est la diffusion inélastique de la lumière. Cette dernière a une intensité très faible et peut être masquée par la fluorescence. Ces deux types d'interaction entraînent des transferts d'énergie qui sont pour l'infrarouge et la spectroscopie Raman les énergies de vibrations des molécules. Leurs résultats sont sous forme de signatures différentes des énergies de vibration d'où leur complémentarité. Notons que les deux techniques spectroscopiques (infrarouge et Raman) permettent d'analyser les échantillons liquides. La spectroscopie Raman permet par ailleurs de caractériser la morphologie et la structure moléculaire des dépôts de tantale. Elle a été utilisée pour vérifier la présence d'oxyde de tantale (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) à la surface des dépôts.

#### **II.2.4.1 - Spectroscopie Infrarouge**

##### II.2.4.1.a - Principe de la méthode

La longueur d'onde des radiations infrarouges (IR) du spectre électromagnétique se trouvent entre la région de la lumière visible (700nm) et les micro-ondes (1mm). Le domaine spectroscopique de l'infrarouge est divisé en trois parties : l'infrarouge proche de 12500 cm<sup>-1</sup> à 4000 cm<sup>-1</sup>, l'infrarouge moyen de 4000 cm<sup>-1</sup> à 800 cm<sup>-1</sup> et l'infrarouge lointain de 800 cm<sup>-1</sup> à 10 cm<sup>-1</sup>. Les rayons infrarouges excitent les liaisons moléculaires en mode vibrationnel et en mode rotationnel avec changement du moment électrique dipolaire. La réponse à l'excitation est une absorbance caractérisée par une intensité à une longueur d'onde donnée [Whiffen 1966; Schwedt 1992].

L'expression de l'absorbance est donnée par la loi de Beer-Lambert suivante :

**équation II. 7** 
$$A = -\log I/I_0 = \varepsilon . l . C$$

avec :

$I$  : flux de photons transmis,

$I_0$  : flux de photons incidents,

$I/I_0$  : transmittance de la solution (sans unité) ,

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) (ce coefficient dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'échantillon et de la température),

$l$  : longueur du trajet optique traversé par la solution (cm),

$C$  : concentration molaire de la solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) (dans le cas des échantillons liquides).

#### II.2.4.1.b - Dispositif expérimental

L'appareil infrarouge à transformé de Fourier utilisé est de marque Perkin Elmer. Une source lumineuse (échauffement d'un filament métallique) du spectromètre chauffée à  $1600^\circ\text{C}$  émet les rayonnements infrarouges. Le faisceau est ensuite dirigé vers un monochromateur puis vers l'échantillon. L'échantillon est placé entre deux fenêtres de transmission, la cellule utilisée en transmission pour les liquides est le modèle OMNI-CELL produit par la société Specac. La manipulation est facile et adéquate pour un grand nombre de types d'échantillons y compris les liquides ioniques. Les fenêtres utilisées sont en KBr qui permet de balayer en longueur d'onde entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  au lieu des fenêtres en NaCl qui ont une limite inférieure à  $600\text{ cm}^{-1}$ . Le détecteur utilisé est un thermocouple [Schwedt 1992].

#### II.2.4.1.c - Mode opératoire

Le liquide ionique seul ainsi qu'en mélange avec le sel de tantale  $\text{TaF}_5$  a été analysé. La concentration du sel de tantale ajouté est de  $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ . Nous avons prélevé, à différents temps des expériences électrochimiques, des échantillons de la solution électrolyte pour suivre l'évolution de la composition chimique en fonction des conditions expérimentales appliquées. Pour les échantillons liquides, deux gouttes de l'échantillon ont été étalées entre les deux fenêtres KBr, séparées à l'aide d'une cale d'épaisseur définie pour contrôler la

quantité introduite. Cela permet la comparaison quantitative des intensités des signaux de différents échantillons.

D'autres analyses ont été menées sur des échantillons solides de sels de tantale et du précipité qui résulte de l'exposition du mélange [BMPyr][TFSI] avec le sel TaF<sub>5</sub> à l'humidité de l'atmosphère. Les échantillons solides (sels) ont été broyés, mis en poudre et quelques grains ont alors été mélangés avec de la poudre de KBr. Ce mélange a été étalé uniformément dans un cylindre creux en acier. Il a été ensuite transformé sous pression en une pastille mince.

Les fenêtres en KBr, la poudre en KBr et tout le matériel opératoire ont été conservés dans un four à 65°C pour éviter l'absorption d'humidité.

### II.2.4.2 - Raman

#### II.2.4.2.a - Principe de la méthode

C'est une technique non destructive de l'échantillon. Le Raman est basé sur l'échange d'énergie entre la molécule et un rayonnement lumineux intense produit par un laser. Le rayonnement perd une partie de son énergie qui résulte en une légère diminution de sa fréquence. Un spectromètre analyse le spectre des fréquences diffusées. Cette technique permet d'obtenir les fréquences des vibrations moléculaires. Lorsque le rayonnement incident est monochromatique, une fréquence correspondante à la vibration active est enregistrée [Whiffen 1966]. Dans la plupart des cas, les fréquences obtenues sont les mêmes que celles de l'infrarouge. L'énergie absorbée par la molécule est égale à la différence des rayons incidents et diffusés selon l'équation suivante :

#### équation II. 8

$$\nu_j = \nu_0 - \nu_R$$

avec :

$\nu_j$  : fréquence de l'une des vibrations moléculaires actives,

$\nu_0$  : fréquence du rayonnement incident,

$\nu_R$  : fréquence du rayonnement diffusé.

### II.2.4.2.b - Dispositif expérimental

Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Renishaw inVia. Les spectres ont été obtenus avec un Laser vert à Argon (514,53 nm) en configuration micro (objectif x50). La puissance est de 10mW.

### II.2.4.2.c - Mode opératoire

Les échantillons liquides étudiés sont le liquide ionique [BMPyr][TFSI] seul et en mélange avec le sel de tantale ( $\text{TaF}_5$ ) à différentes concentrations dans l'intervalle  $0,125\text{mol.L}^{-1}$  à  $2\text{mol.L}^{-1}$  et en mélange avec le sel de lithium (LiF) pour différentes concentrations ( $0,125\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,25\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,5\text{mol.L}^{-1}$ ,  $1\text{mol.L}^{-1}$ ). Comme dans le domaine de l'infrarouge, des échantillons issus de l'électrolyte des analyses électrochimiques ont été prélevés pour suivre les modifications de la composition chimique en fonction des paramètres expérimentaux appliqués. Les échantillons d'une électrolyse à potentiel fixe ont aussi été analysés.

Les échantillons solides analysés sont les suivants : le sel de tantale ( $\text{TaF}_5$ ), le fluorure de lithium (LiF) et des dépôts de tantale réalisés par électrodéposition.

Deux types de réservoirs d'échantillons ont été utilisés :

- des creusets en aluminium fermés par des lames en verre : ce type de réservoirs a été utilisé pour l'analyse des solutions électrolytiques (échantillons liquides) et pour l'analyse des sels (échantillons en poudre). Les deux parties sont collées à l'aide d'une résine époxy sans solvant : la TorrSeal (Varian). Une goutte de liquide ou quelques dizaines de milligrammes de solide suffisent dans ce type de creuset. Ce réservoir s'est révélé parfaitement adapté pour l'analyse de solides mais pas pour les échantillons liquides. En effet, les échantillons liquides augmentent de volume à cause de l'échauffement sous l'effet du rayonnement laser et le liquide déborde et se pollue avec les composants de la TorrSeal.
- des piluliers en verre de 1 à 2 mL de volume sertis par un bouchon en aluminium : ce type de réservoir a été utilisé pour les échantillons liquides.

Le verre utilisé dans les deux cas est de haute pureté pour qu'il n'interfère pas avec les raies émises par les échantillons.

La préparation des échantillons a été réalisée dans une boîte à gants. Le dispositif expérimental Raman a été réglé en fonction des deux types de réservoirs d'échantillons.

### II.2.4.3 - Résonance Magnétique Nucléaire

#### II.2.4.3.a - Principe de la méthode

Les noyaux des atomes possèdent un moment magnétique nommé aussi spin. La valeur du spin peut être un chiffre entier ou un demi-entier et peut varier entre les isotopes d'un même élément. La résonance magnétique nucléaire est une technique de mesure spectroscopique destinée à des éléments possédant un spin nucléaire non nul. Les atomes possédant un numéro atomique et un nombre de masse pairs ont un spin nul. Un moment angulaire, noté  $\vec{I}$ , décrit le mouvement du noyau [Whiffen 1966].

Le spectre RMN est formé de groupements de pics en doublets, triplets, quadruplets ; l'allure de ces groupements et leurs positions dépendent de l'environnement du noyau. L'aire des pics de chacun des groupements est proportionnelle à la quantité de noyaux équivalents.

#### II.2.4.3.b - Dispositif expérimental

Un spectromètre Bruker Advance 400 a été utilisé pour nos analyses RMN. Les spectres ont été enregistrés à  $^1\text{H}$  NMR (300.12 MHz) et  $\text{F}^{19}$  NMR (282.395 MHz).

#### II.2.4.3.c - Mode opératoire

Le liquide ionique [BMPyr][TFSI] seul ainsi qu'en mélange avec le sel  $\text{TaF}_5$  à différentes concentrations comprises entre  $0,125\text{mol.L}^{-1}$  et  $2\text{mol.L}^{-1}$  ont été analysés. Le mélange du [BMPyr][TFSI] avec le sel de lithium ( $\text{LiF}$ ) à des concentrations allant de  $0,125\text{mol.L}^{-1}$  à  $1\text{mol.L}^{-1}$  a aussi donné lieu à analyse. De même, nous nous sommes intéressés à déterminer les changements moléculaires en fonction des paramètres expérimentaux appliqués lors des

analyses électrochimiques ; des échantillons de l'électrolyte ont ainsi été prélevés pour suivre les modifications de la composition chimique par RMN. Comme précédemment, les échantillons ont été préparés dans une boîte à gants. Les tubes RMN préalablement lavés et séchés ont été remplis par les différentes solutions à analyser et ont été fermés sous atmosphère inerte. Les solutions ont ensuite été mélangées avec de l'acétone deutérée  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  ( $\delta_{\text{H}}$  2,05 ppm;  $\delta_{\text{C}}$  30,83 ppm) avant d'être étudiées par RMN.

### II.3 - Techniques électrochimiques

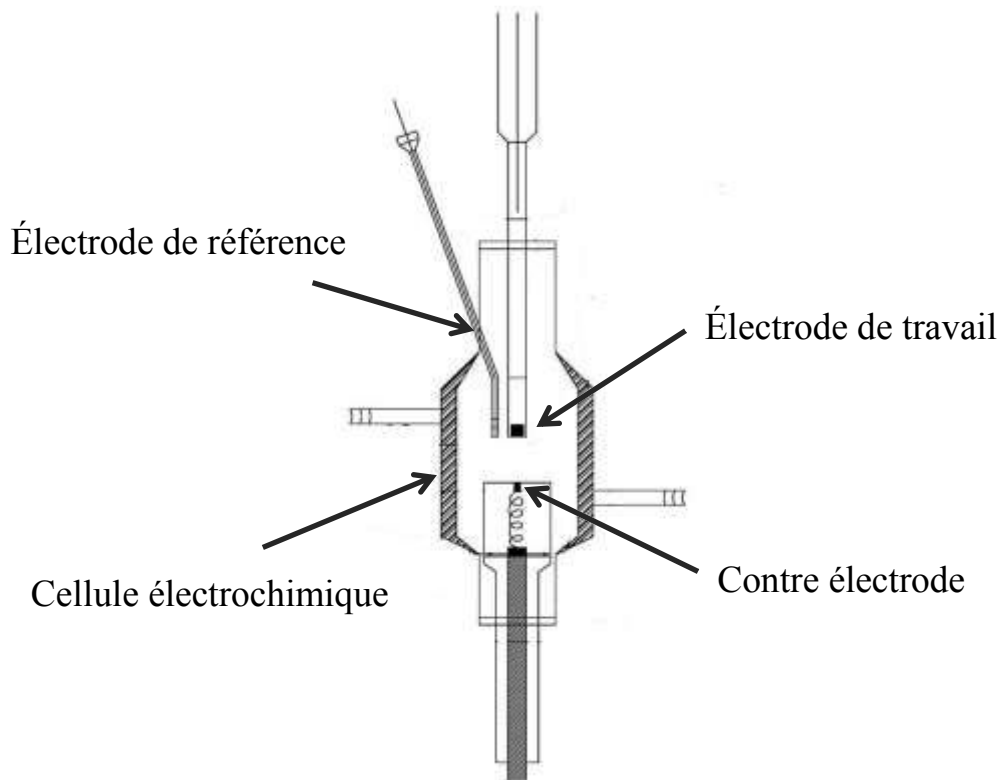
Les méthodes électro-analytiques consistent à mesurer le signal électrique suite à une perturbation imposée à une électrode. Ces méthodes sont de faibles coûts, très sensibles et sélectives.

Comme déjà souligné plusieurs fois, l'objectif de cette thèse est de réaliser des dépôts de tantale métallique par électrolyse à partir du sel de tantale  $\text{TaF}_5$ . Il est de même intéressant d'étudier le mécanisme de réduction qui conduit à la transformation du tantale pentavalent en tantale métallique. Dans cette partie, nous présentons tout d'abord la cellule électrochimique à trois électrodes que nous avons réalisée au laboratoire ainsi que la mise au point de l'électrode de référence en milieux liquides ioniques. Dans un second temps, nous discutons des techniques électrochimiques qui nous ont permis de déterminer le mécanisme de réduction des sels métalliques, à savoir la voltampérométrie cyclique et la microbalance à quartz. Notons que ces analyses électrochimiques sont corrélées avec des analyses de spectroscopies moléculaires, des analyses de surface et des analyses élémentaires des dépôts. Enfin, nous exploitons les deux techniques d'électrodéposition que nous avons utilisée, l'électrodéposition à potentiel fixe et l'électrodéposition à potentiel pulsé.

#### II.3.1. - Cellule électrochimique d'analyse

La cellule électrochimique a été conçue au laboratoire pour répondre aux besoins de cette thèse. Il s'agit d'une cellule à trois électrodes ; la position des électrodes est conçue de manière adaptée pour les expériences de dépôts électrochimiques. En effet la surface de l'électrode de travail est parallèle à la surface plane de la contre électrode comme le montre la Figure II. 8. La cellule est en verre pyrex de 25mL de volume interne et est munie d'une

double paroi pour permettre la circulation du liquide caloporteur avec un thermostat / cryostat. Les expériences ont été menées à des températures allant de la température ambiante jusqu'à 200°C. Pour les expériences de mesure de viscosité, le liquide caloporteur est un alcool lourd produit par BASF ; il a été utilisé de même pour la détermination de la conductivité car il présente une stabilité thermique adaptée à cette gamme de température.



**Figure II. 8 Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes.**

Avec ce montage à trois électrodes, la mesure du courant se fait sur la contre électrode et la mesure ou l'imposition du potentiel est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.



Le potentiel à l'équilibre d'un couple oxydant/réducteur peut être calculé à partir de la relation de Nernst qui relie le potentiel d'équilibre ( $E_{\text{éq}(Ox/Red)}$ ) au potentiel standard  $E^{\circ}_{(Ox/Red)}$  et aux activités des espèces oxydantes et réductrices. Le potentiel d'équilibre calculé est celui de l'électrode de travail :  $Ox + ne^{-} \leftrightarrow Red$

**équation II. 9** 
$$E_{\text{éq}(Ox/Red)} = E^{\circ}_{(Ox/Red)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

A 25°C, on obtient :

**équation II. 10** 
$$E_{\text{éq}(Ox/Red)} = E^{\circ}_{(Ox/Red)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

avec :

$R$  : constante des gaz parfait ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),

$T$  : température en Kelvin,

$n$  : nombre de moles d'électrons échangées pour établir l'équilibre,

$F$  : constante de Faraday ( $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ),

$a_{Ox}$  : activité des espèces oxydantes,

$a_{Red}$  : activité des espèces réductrices.

Dans le cas d'un dépôt métallique, les espèces métalliques qui sont solubilisées dans l'électrolyte arrivent à l'interface et captent des électrons de la cathode. Ils se transforment en métal de degré d'oxydation zéro sous la forme d'atomes qui s'insèrent dans le réseau cristallin à la surface de la cathode. Comme l'activité du métal est égale à l'unité, le potentiel d'équilibre dépend de l'activité de l'espèce métallique uniquement qui est généralement prise égale à sa concentration dans le cas des solutions diluées (coefficient d'activité égal à l'unité).

La réaction de dépôt est la suivante :  $M^{n+} + ne^{-} \leftrightarrow M^{\circ} \downarrow$

**équation II. 11** 
$$E_{\text{éq}(M^{n+}/M^{\circ})} = E^{\circ}_{(M^{n+}/M^{\circ})} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

### II.3.1.1.a - Electrode de travail

Pour les analyses électrochimiques comme la voltampérométrie, l'électrode de travail est utilisée comme cathode et / ou anode. Par définition la cathode est l'électrode où prend place la réduction des espèces électro-actives et inversement pour l'anode.

Plusieurs natures et géométries d'électrodes de travail ont été utilisées (Figure II. 9). La première géométrie est celle représentée sur la Figure II. 9. a. Ce système est souvent utilisé dans les électrolytes aqueux et permet de monter l'embout sur le moteur d'une électrode tournante afin de réaliser un dépôt sur une pastille métallique qui est retirée par la suite pour des analyses (MEB, DRX, ....). L'embout supportant la pastille est réalisé en KelF<sup>3</sup>. Bien adapté pour faire des dépôts sur des pastilles, ce système présente toutefois l'inconvénient d'avoir au niveau des bords une marche qui conduit à des hétérogénéités des épaisseurs de dépôt. De la même façon, la viscosité élevée des liquides ioniques même à haute température (~ 150°C) provoque des lacunes au niveau des bordures des dépôts à cause de cette marche isolante. Le système représenté dans la Figure II. 9. b. s'est révélé mieux adapté car il présente une surface plane sans marche avec l'isolant. Il comprend en effet un rondin du matériau (nickel, cuivre, ...) sur lequel le dépôt doit être mené et un contact est réalisé par l'arrière à l'aide d'un manchon de cuivre permettant d'assurer la compatibilité avec le moteur de l'électrode tournante.

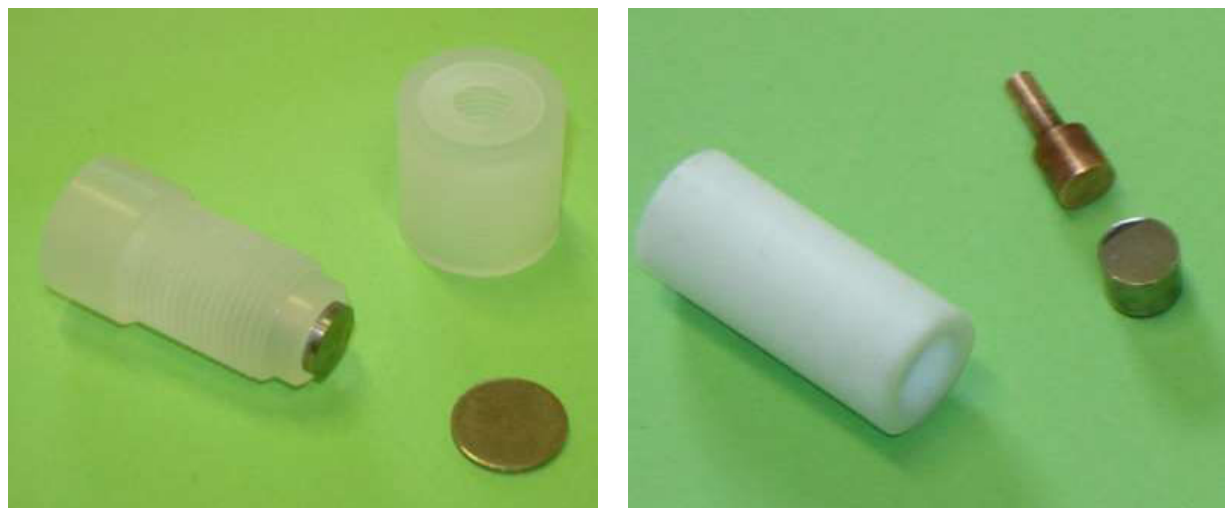
Pour les expériences en voltampérométrie cycliques (étude du mécanisme, de la cinétique et la réversibilité des réactions d'oxydo/réduction), plusieurs natures d'électrodes de travail ont été utilisées comme le carbone vitreux, le platine, le cuivre et le nickel. Les aires de ces électrodes sont différentes et varient de 0,0314cm<sup>2</sup> à 0,2827cm<sup>2</sup>. Les électrodes ont été enrobées soit dans du Téflon, soit dans du Kel-F (polychlorotrifluoroéthylène) (Figure II. 9.b).

Des disques de carbone vitreux, de cuivre et de nickel de 0,2827 cm<sup>2</sup> de surface active ont été utilisés pour les expériences d'électrodéposition du tantale et les analyses physico-chimiques des dépôts.

---

<sup>3</sup> Kel-F est le nom commercial du polymère thermoplastique le polychlorotrifluoroéthylène. Sa formule est (CF<sub>2</sub>CCIF)<sub>n</sub> où n est le nombre d'unités monomères.

Certains dépôts destinés à des analyses élémentaires en DRX ont été réalisés sur des plaques de nickel de surface active de 1cm<sup>2</sup> et de 0,5mm d'épaisseur. Elles ont été trempées dans la solution électrolytique et maintenues à l'aide d'une pince crocodile.



a.

b.

**Figure II. 9 Photographies représentant deux géométries différentes des embouts d'électrode de travail. (a) un disque plan facilement démontable et (b) un embout comparable à un disque tournant tout en restant facilement démontable.**

#### **II.3.1.1.b - Contre-électrode**

La contre-électrode est positionnée en face de l'électrode de travail afin d'avoir des épaisseurs homogènes de dépôt. La distance entre ces deux électrodes conditionne la chute ohmique et, par voie de conséquence la qualité et la morphologie du dépôt. Elle est formée d'un disque de carbone vitreux de 5mm de diamètre enrobé dans du Kel-F (Figure II. 8).

#### **II.3.1.1.c - Electrodes de référence**

Le potentiel d'équilibre d'un couple oxydant/réducteur est défini par rapport à un potentiel fixe, celui de l'électrode de référence. Dans les liquides ioniques, il n'est pas possible d'utiliser les électrodes de référence usuelles qui contiennent de l'eau comme solvant.

Quatre types d'électrodes de référence sont connues pour les mesures potentiométriques.



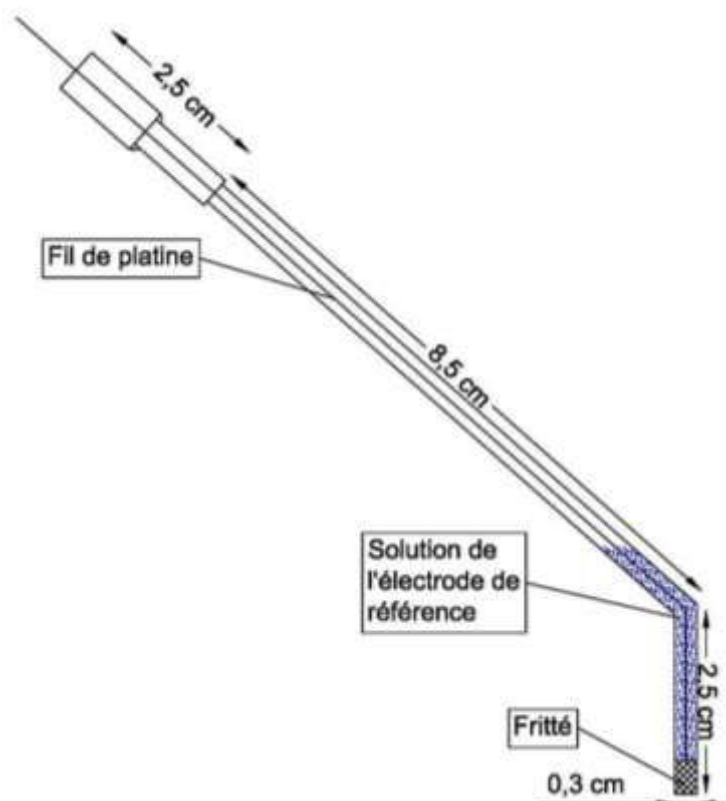
liquide ionique. Par exemple, dans le cas d'utilisation du liquide ionique [HMIm]Cl, le sel AgCl est recommandé comme électrode de référence.

Des électrodes de référence de troisième espèce utilisant le platine qui est un métal non attaquant dans une large gamme de potentiel dans un milieu non complexant et un couple oxydant/réducteur sont aussi employés dans les domaines de stabilité électrochimique des électrolytes liquides ioniques. Les couples oxydant/réducteur sont le plus souvent des dérivés métallocènes. Les plus couramment utilisés sont le couple ferrocène/ferrocénium ( $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ ) et le couple cobaltocénium/cobaltocène ( $\text{Cp}_2\text{Co}/\text{Cp}_2\text{Co}^+$ ), Cp étant  $\text{C}_5\text{H}_5$  [Yamagata 2007; De Vreese 2012].

La détermination du potentiel par rapport à une référence dans les milieux liquides ioniques souffre d'inexactitude à cause de la chute ohmique et du potentiel à la jonction entre l'électrolyte dans la cellule et celui dans le compartiment de la référence.

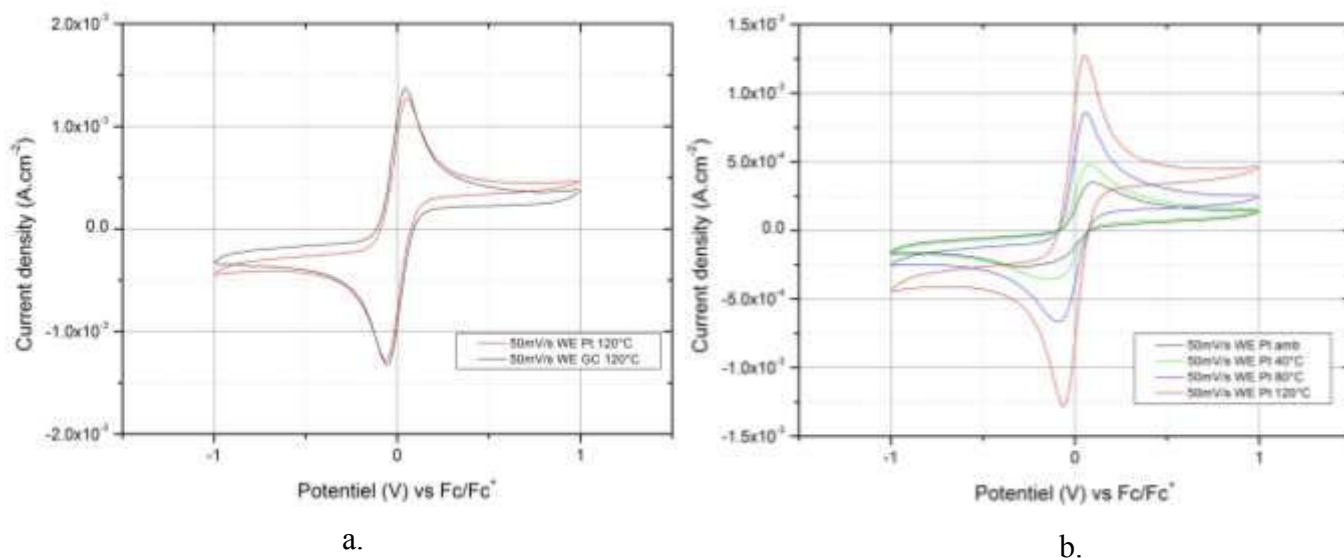
Dans le cadre de ma thèse, trois types d'électrodes de référence ont été testés : un fil de platine ou d'argent immergé dans le même liquide ionique servant d'électrolyte dans le compartiment de l'expérience, un fil de d'argent plongé dans une solution formée d'un sel d'argent ayant le même anion que le liquide ionique (solvant) tel que  $\text{AgBF}_4$  dans un liquide ionique [BMIm][ $\text{BF}_4$ ], un fil de platine immergé dans une solution de ferrocène / ferrocénium dans le même liquide ionique servant comme électrolyte dans le compartiment expérimental. L'utilisation d'un fil d'argent plongé dans le liquide ionique et l'ajout d'un sel d'argent compatible avec l'anion du liquide ionique utilisé n'a pas donné des valeurs reproductibles de potentiel. L'équilibre électrochimique au sein du compartiment de la référence n'est pas maintenu constant au cours des expériences. Au-delà de  $80^\circ\text{C}$ , les réactions électrochimiques d'oxydo / réduction ne sont plus reproductibles. Les erreurs sont souvent enregistrées à haute température à partir de  $80^\circ\text{C}$ . L'électrode de référence de troisième espèce formée d'un fil de platine trempée dans une solution de ferrocène/ferrocénium dissous dans le même liquide ionique présent dans le compartiment de la cellule électrochimique donne des résultats satisfaisants (répétables et reproductibles). Ce résultat correspond par ailleurs aux préconisations faites par IUPAC [Gritzner 1984; Darchen 2011].

La géométrie de l'électrode de référence illustrée dans la Figure II. 10 est une électrode de référence sous forme d'un compartiment séparé du contenu de la cellule de mesure par un fritté de faible porosité. Un fil métallique de platine est introduit dans le compartiment de la référence. Selon la viscosité du liquide ionique, la porosité du compartiment de référence est adaptée.



**Figure II. 10 Schéma de l'électrode de référence.**

Les potentiels mesurés par rapport à cette référence sont stables et reproductibles comme le montre les analyses de la voltampérométrie cyclique (Figure II. 11). Les expériences ont été réalisées à différentes températures ( $t_{\text{amb}}$ , 40°C, 80°C 120°C) et en utilisant plusieurs natures de l'électrode de travail (carbone vitreux, platine) (Figure II. 11).



**Figure II. 11 Voltampérométrie cyclique du couple ferrocène/ferrocénium (0,1mM dans [BMPyr][TFSI]) montrant le potentiel stable du couple en a sur deux électrodes de travail différentes (le carbone vitreux et le platine) et en b à différentes températures : température ambiante, 40°C, 80°C et 120°C.**

### II.3.2 - Etude du mécanisme de réduction du sel de tantale

La voltampérométrie cyclique (VC), ainsi que la microbalance à quartz ont été utilisées pour étudier le mécanisme de cette réduction. La voltampérométrie cyclique apporte des informations sur la nature, la réversibilité et la cinétique des réactions d'oxydo / réduction mises en jeu à la surface de l'électrode de travail. La microbalance, quant à elle, permet d'évaluer la masse déposée à la surface de l'électrode pour déterminer à quelle étape de réduction électrochimique le dépôt se réalise. Les deux méthodes couplées permettent le calcul du nombre d'électrons échangés lors de chaque étape de réduction et d'oxydation.

#### II.3.2.1 - Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à imposer à l'électrode de travail un balayage de potentiel par rapport à l'électrode de référence en fonction du temps. L'intensité du courant

qui résulte des réactions électrochimiques est mesurée simultanément. Il en résulte une courbe représentant la variation du courant en fonction de la variation du potentiel.

### II.3.2.1.a - Dispositif expérimental et conditions opératoires

La cellule électrochimique à trois électrodes présentée dans la partie précédente a été utilisée pour les expériences de voltampérométrie cyclique. Elle est reliée à un potentiostat / galvanostat de modèle Versat 3F de la marque Ametek qui est piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel VersaStudio. Le potentiostat contrôle le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et le courant est déterminé par les cinétiques des réactions prenant place à l'électrode de travail et à la contre-électrode [Girault 2007].

La voltampérométrie cyclique a tout d'abord été utilisée pour déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique du liquide ionique [BMPyr][TFSI]. A cette fin, deux électrodes de travail ont été utilisées : le carbone vitreux et le platine. Cette expérience permet aussi de vérifier si des impuretés résiduelles existent dans le liquide ionique après l'étape de séchage dans les fours de type Buchi.

Ensuite pour étudier le mécanisme d'oxydo / réduction du sel de tantale  $TaF_5$ , des balayages en potentiels ont été imposés à l'électrode de travail immergée dans la solution électrolytique formée de 0,5M de  $TaF_5$  et du liquide ionique [BMPyr][TFSI]. Ces balayages sont réalisés entre les bornes de potentiel traduisant la décomposition du liquide ionique et qui définissent la largeur de la fenêtre de stabilité électrochimique. Le mécanisme est étudié en fonction de la nature de l'électrode de travail. Carbone vitreux, cuivre, nickel et platine ont été successivement utilisés comme matériau d'électrode et l'effet de la nature de ces matériaux sur l'allure des courbes de voltampérométrie a ensuite été étudié. La surface spécifique de ces électrodes est de  $0,0314\text{cm}^2$  pour le carbone vitreux et le platine et de  $0,2827\text{cm}^2$  pour le cuivre et le nickel. Nous avons aussi étudié l'effet de la température en réalisant ces expériences à  $40^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ . Les vitesses de balayages imposées varient entre  $5\text{mV/s}$  et  $500\text{mV/s}$ .



En traçant la variation de la hauteur des pics en fonction de la vitesse de balayage ou en fonction de sa racine carrée, nous pouvons en tirer des conclusions quant à la cinétique des réactions d'oxydo / réduction en régime de convection naturelle.

### II.3.2.1.b - Principe de la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est un cas particulier de la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel. Elle consiste à imposer un balayage de potentiel en fonction du temps.

La vitesse de balayage est constante ( $v = \left| \frac{dE}{dt} \right| = cte$ ). Il en résulte une variation du courant ou de la densité du courant en fonction du temps. La réponse en courant ou en densité de courant est alors fonction du potentiel appliqué. Le voltampérogramme cyclique est donné par la réponse  $I = f(E)$ .

Le balayage à vitesse constante est réalisé entre deux valeurs fixes de potentiel. Pour un balayage dans le sens cathodique, le potentiel à chaque instant  $t$  est défini en fonction du potentiel de départ  $E_{anodique}$ , de la vitesse de balayage  $v$  par l'expression suivante :

$$\text{équation II. 16} \quad E(t) = E_{anodique} - vt$$

Quand le potentiel arrive à la limite cathodique imposée, le sens de balayage s'inverse et l'expression du potentiel sera la suivante :

$$\text{équation II. 17} \quad E(t) = E_{cathodique} + vt$$

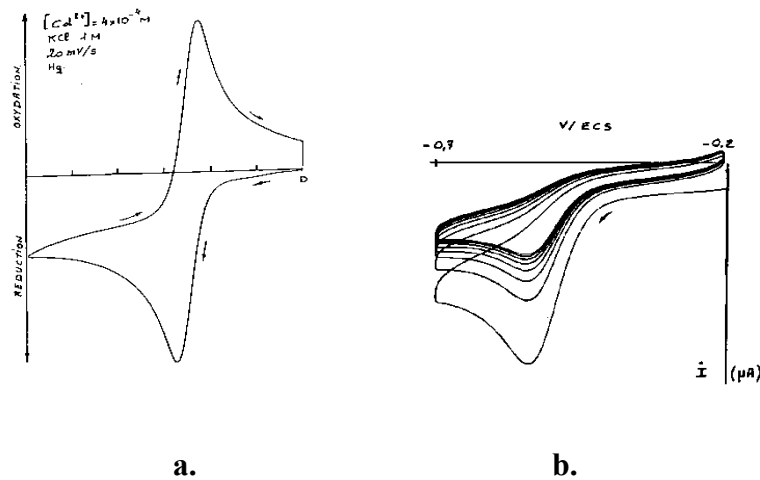
Dans ce qui suit, quelques notions fondamentales sur la réversibilité et la cinétique des réactions électrochimiques sont rappelées avant d'être utilisées au quatrième chapitre pour étudier le mécanisme de la réduction du  $TaF_5$ .

### Réversibilité d'une réaction électrochimique

Pour une réaction réversible, un pic de réduction et un pic d'oxydation sont enregistrés. Le système oxydant/réducteur réversible se caractérise par un transfert électronique rapide à un potentiel proche du potentiel d'équilibre  $E_{\text{eq}}$ . Le transfert d'électrons est plus rapide que le

transport de matière (Figure II. 12. a) [Girault 2007]. Le courant de pic de la réaction de réduction est l'opposé du courant de pic de la réaction d'oxydation [Krucic 1993].

Pour un mécanisme irréversible, le transport de matière est plus rapide que l'échange d'électrons [Girault 2007]. Lorsque la réaction est irréversible et en absence de convection, un appauvrissement de matière au niveau de l'électrode est traduit par une diminution de la hauteur du pic de courant  $I_p$  des cycles successifs. La quantité de matière transformée est, dans ce cas, celle apportée par la diffusion (Figure II. 12. b).



**Figure II. 12 Voltampérométrie cyclique a. mécanisme réversible et b. mécanisme irréversible [Vittori].**

### Cinétique d'une réaction électrochimique

La cinétique d'une réaction électrochimique est contrôlée par le transfert électronique entre l'électrode et des espèces de l'électrolyte et le transport de la matière de l'électrolyte jusqu'à la surface de l'électrode. Trois modes de transport de matière interviennent : la migration, la diffusion et la convection.

- La migration est le déplacement des espèces chargées dans un gradient de potentiel (champ électrique dans l'électrolyte).
- La diffusion est le déplacement des espèces selon un gradient de concentration.
- La convection correspond au déplacement forcé des espèces induit, par exemple, par le mouvement de rotation dû à une électrode tournante.

Ces trois phénomènes sont décrits par l'équation de Nernst Planck [Bard 2001] :

**équation II. 18** 
$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{n_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} + C_i v(x)$$

tels que :

$$-D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} : \text{flux de diffusion,}$$

$$-\frac{n_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} : \text{flux de migration (le terme } \frac{z_i F}{RT} D_i \text{ correspond à la mobilité de l'espèce),}$$

$$C_i v(x) : \text{flux de convection.}$$

avec :

$J_i(x)$  : flux d'espèces nommées i ( $\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) à une distance x à partir de la surface de l'électrode,

$D_i$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),

$\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$  : gradient de concentration à une distance x,

$\frac{\partial \varphi(x)}{\partial x}$  : gradient de potentiel,

$n_i$  : charge des espèces i,

$C_i$  : concentration des espèces i ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),

$v(x)$  : vitesse de déplacement suivant l'axe x ( $\text{cm/s}$ ).

D'après la variation de l'intensité du pic  $i_p$  en fonction de la vitesse de balayage en potentiel, nous pouvons déterminer si le mouvement des espèces de l'électrolyte vers l'électrode est limité par la migration ou la diffusion.

Pour les électrolytes aqueux, l'ajout d'un sel support a pour effet de diminuer les chutes ohmiques dans le bain électrolytique. Ainsi, le terme lié au gradient de potentiel est fortement diminué, voire peut être négligé devant celui de la diffusion.

Dans le cas d'une limitation par la diffusion, le coefficient de diffusion des espèces est calculé d'après l'équation de Levich pour un disque tournant utilisé comme électrode de travail :

**équation II. 19** 
$$I_l = 0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^*$$

avec :

$I_l$  : courant du pic (A),

$n$  : nombre de moles d'électrons transférés par mole de réactif ( $\text{mol}^{-1}$ ),

$F$  : constante de Faraday (C/mol),

$A$  : surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ),

$D_0$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),

$\omega$  : vitesse de rotation angulaire de l'électrode (rad/s),

$\nu$  : viscosité cinématique ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),

$C_0$  : concentration du soluté ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) au sein de l'électrolyte, loin de l'électrode.

### II.3.2.2 - Microbalance à quartz

#### II.3.2.2.a – Principe de la méthode

Sauerbrey a été le premier à avoir étudié le rôle des différents types de quartz sur la détection de la masse des couches déposées. Il a décrit la sensibilité du piézoélectrique par la mesure du changement de masse à la surface de la microbalance à quartz. Il a corrélé la variation de la masse avec la variation de fréquence de vibration du cristal de quartz selon l'équation II. 20. Cette équation est valable pour des dépôts de couches de faibles épaisseurs [Bard 1991] avec une sensibilité inférieure à la mono couche atomique.

**équation II. 20**

$$\begin{aligned} \Delta f &= - \left( \frac{f_0}{t_q \rho_q} \right) \cdot \Delta m \\ &= - \left( \frac{2n_q f_0^2}{(\rho_q \mu_q)^{1/2}} \right) \cdot \Delta m \\ &= - \left( \frac{f_0^2}{N_q \rho_q} \right) \cdot \Delta m \\ &= -C_f \cdot \Delta m \end{aligned}$$

avec :

$\Delta f$  : variation de la fréquence en Hertz,

$f_0$  : fréquence de résonance du cristal (dépend du type de cristal, de son épaisseur et de son orientation cristalline),

$\Delta m$  : variation de la masse déposée par unité de surface ( $\text{g.cm}^{-2}$ ),

$\rho_q$  : densité du quartz ( $\rho_q = 2,648 \text{g.cm}^{-3}$ ),

$\mu_q$  : module de cisaillement du quartz,

$N_q$  : constante de fréquence du quartz,  $N_q = 1670 \text{KHz.mm}$ , pour un quartz de coupe AT vibrant à 5MHz

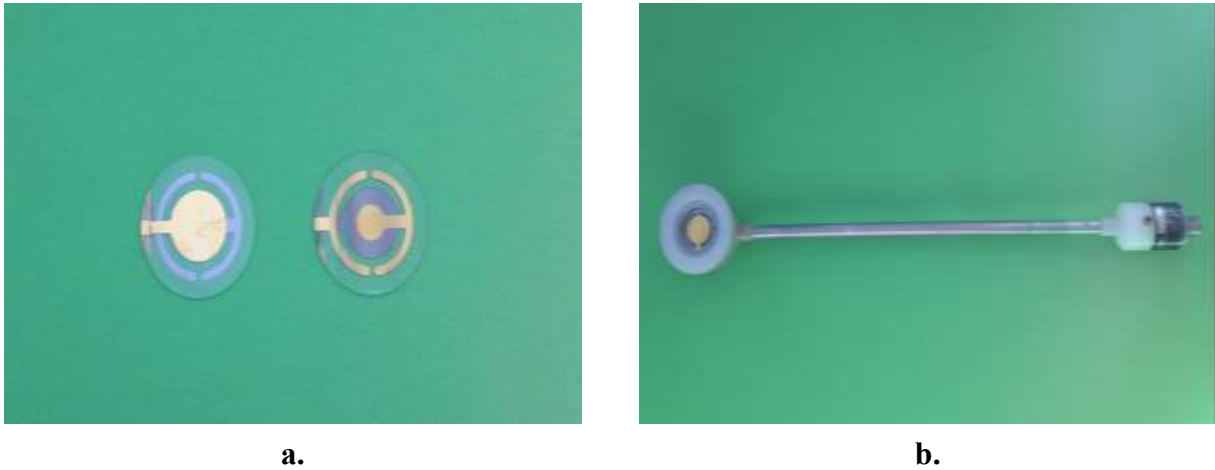
$n_q$  : constante qui dépend du quartz

$C_f$  : facteur de sensibilité du quartz (pour un quartz avec une fréquence de résonance de 5MHz,  $C_f = 56,6 \text{Hz.}\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$ , c'est-à-dire pour  $1\mu\text{g.cm}^{-2}$  de dépôt, la fréquence du quartz augmente de 56,6 Hz).

Dans le but de comprendre le mécanisme de réduction du tantale et de vérifier la quantité de matière déposée ou enlevée de la surface de l'électrode, nous avons couplé la voltampérométrie cyclique avec une microbalance à quartz. Ce couplage permet de déterminer le rendement des réactions des espèces et notamment le rendement de réduction.

Le même cristal en quartz est utilisé en tant qu'élément de transduction. Il s'agit d'un disque de 2,54cm de diamètre (1 pouce dont seulement 1/2 pouce est métallisé et utilisé comme électrode) et de 0,033 cm d'épaisseur pour le quartz vibrant autour de 5 MHertz (Figure II.

13). Un oscillateur externe contrôle le mouvement du cristal. Les deux faces du quartz ainsi que la sonde sont montrés dans la figure Figure II. 13. a. La face du quartz qui sera en contact avec l'électrolyte est formée d'une couche d'or (couleur jaune brillant) sur une sous couche en titane (couleur grise), les deux ayant une surface active de  $1,37 \text{ cm}^2$ . La face opposée est aussi métallisée par une bicouche Au / Ti mais elle présente une surface plus faible. Des connexions sous forme de deux demi-cercles et de traits rectangulaires servent à connecter le quartz à la sonde. Le quartz installé dans la sonde est montré dans la figure Figure II. 13. b. Le cristal de coupe AT vibre avec un mouvement de cisaillement parallèlement à la surface à une fréquence de 5 mégahertz. La fréquence enregistrée diminue lorsqu'on ajoute de la matière à la surface du quartz.



**Figure II. 13. a. Photographie des deux faces d'une électrode en quartz recouverte d'une couche d'or (face avant) et des contacts avec l'oscillateur (face arrière). b. Photographie montrant le cristal de quartz monté sur la sonde.**

Le rendement faradique est donné par le rapport entre la charge massique et la charge faradique :

**équation II. 21** 
$$r = \frac{Q_m}{Q_f}$$

avec :

$Q_m$  : charge correspondant au nombre de moles réduites calculée à partir de la masse du dépôt,

$Q_f$  : charge en coulombs calculée à partir de la voltampérométrie cyclique.

La quantité de coulombs faradiques est déterminée par la charge fournie par le générateur de courant lors de l'électrolyse. Le calcul de la charge faradique  $Q_f$  est l'intégrale du courant  $I(t)$  par rapport au temps de dépôt suivant l'équation suivante :

**équation II. 22** 
$$Q_f = \int_{t_i}^{t_f} I(t) dt$$

La densité de charge faradique  $q_f$  est l'intégrale du courant  $I(t)$  par rapport au temps du dépôt divisée par la surface de l'électrode (S).

La charge massique est déterminée par la loi de Faraday suivant l'équation :

**équation II. 23** 
$$Q_m = \frac{\Delta m * n * F}{M}$$

avec :

$\Delta m$  : masse du métal déposé,

$n$  : nombre de moles d'électrons échangées,

$F$  : constante de Faraday ( $F = 96485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),

$M$  : masse molaire du métal déposé.

La densité de charge massique  $q_m$  est le rapport de la charge massique  $Q_m$  et de l'aire de l'électrode S.

En supposant que l'ajout d'une certaine quantité de matière à la surface du quartz ait le même effet que l'ajout du quartz à la surface [Bard 1991], la relation qui relie l'épaisseur du dépôt à la variation de la fréquence du quartz est la suivante :

équation II. 24

$$h = \frac{N_q * \rho_q}{\rho_f * f_q^2} (\Delta f)$$

avec :

 $h$  : épaisseur du matériau déposé (cm), $\rho_q$  : densité du quartz ( $\text{g.cm}^{-3}$ ), $\rho_f$  : densité du matériau déposé ( $\text{g.cm}^{-3}$ ), $\Delta f = f_q - f$ , $f_q$  : fréquence de résonance du cristal avant dépôt, $f$  : fréquence du cristal mesurée en cours de dépôt.

## II.3.1.3.b - Conditions opératoires pour l'utilisation de la microbalance à quartz

Une cellule spéciale à double paroi et de volume interne de 60 mL est utilisée. C'est une cellule à trois électrodes. L'électrode de travail est le cristal de quartz couvert d'or comme détaillé dans le paragraphe précédent. La contre électrode est un fil de platine et l'électrode de référence est la même que celle utilisée dans les expériences de voltampérométrie. La cellule électrochimique est connectée d'une part à un boîtier de la microbalance qui détecte la variation de la masse déposée et est piloté par un ordinateur et d'autre part à un potentiostat / galvanostat qui enregistre le courant (Figure II. 14) en fonction du potentiel de l'électrode de travail par rapport au potentiel de l'électrode de référence. Les expériences ont été réalisées à température ambiante ainsi qu'à 40°C et à 60°C dans une boîte à gants.



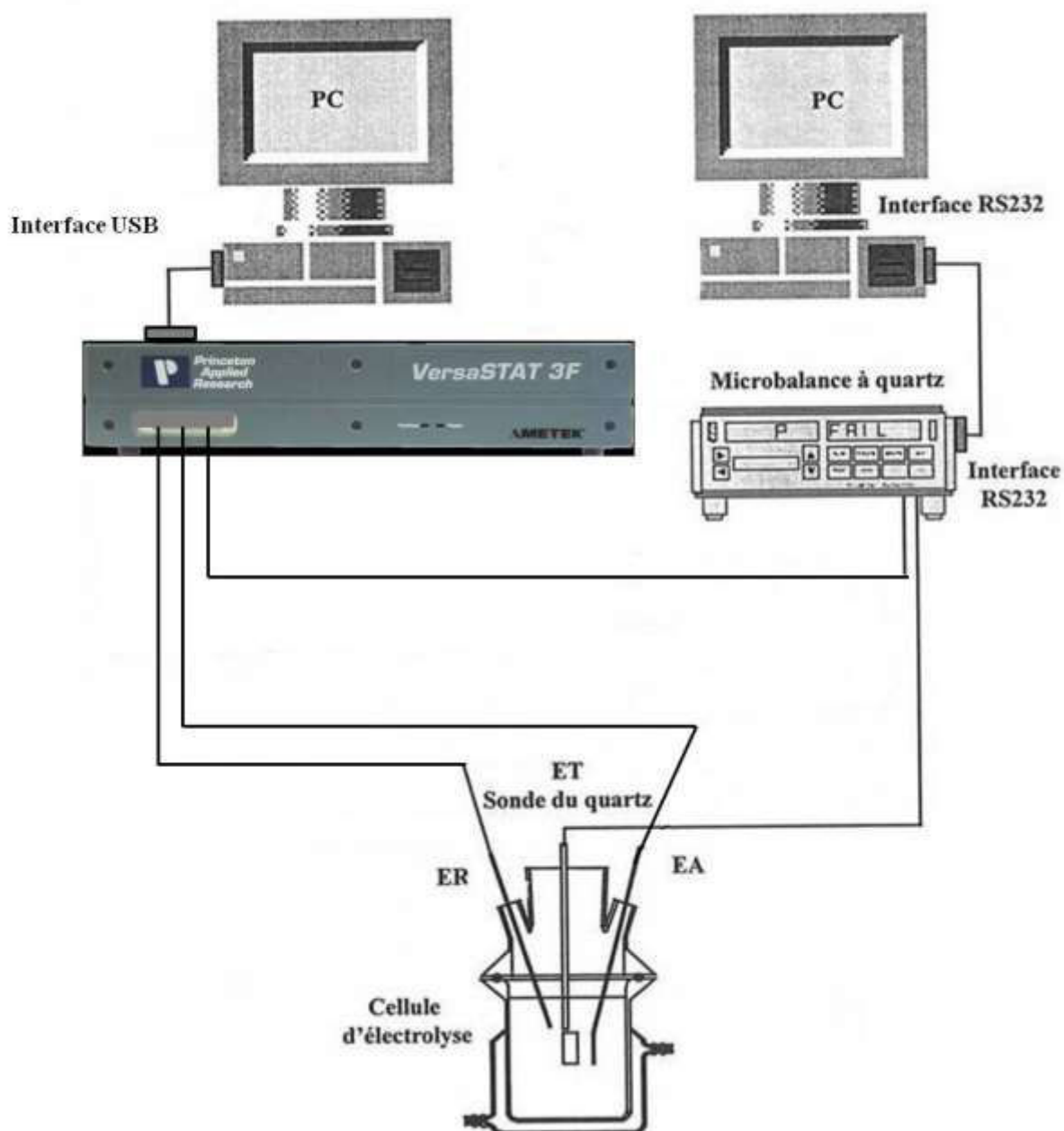


Figure II. 14. Schéma représentant le couplage de la voltampérométrie cyclique et de la microbalance à quartz.

### II.3.2.3 - Chronoampérométrie

La chronoampérométrie a été utilisée dans un premier temps pour étudier le phénomène de nucléation dont le principe sera détaillé dans le paragraphe suivant. Elle a aussi été utilisée pour réaliser des dépôts ; dans ce cas, il s'agit d'une électrolyse à potentiel fixe.

#### II.3.2.3.a – Principe de la méthode

Cette technique consiste à imposer un potentiel fixe à l'électrode de travail pour un temps défini et à enregistrer la variation du courant en fonction du temps. La variation de courant au cours des premières secondes de l'expérience nous informe sur la nucléation à la surface de l'électrode de travail.

La chronoampérométrie permet de mettre en évidence le phénomène de nucléation et de croissance cristalline [Massot 2005]. La forme de la courbe  $I = f(t)$  au début de l'électrolyse est typique pour chaque mode de nucléation. Cette étude a été modélisée par Scharifker et Hills [Gunawardena 1982; Scharifker 1983] en tenant compte des éléments suivants :

1. le mode de nucléation : progressive ou instantanée,
2. le mode de croissance des nucléi,
3. la géométrie des nucléi.

Le courant qui circule à l'interface électrode/solution lors d'un processus d'oxydo-réduction est nommé le courant Faradique. Le courant dépend du transport de matière. Le courant Faradique traduit la vitesse à laquelle les réactions se déroulent à l'électrode suivant l'équation suivante :

**équation II. 25** 
$$I = \frac{dQ}{dt}$$

Sachant que  $Q = F \cdot n_{\text{moles}}$ ,

La masse déposée est égale au produit du nombre de moles par la masse molaire de l'espèce et que le volume est le produit de la surface (de l'électrode) par l'épaisseur du dépôt, la masse volumique du dépôt devient :

**équation II. 26** 
$$\rho = \frac{n_{moles} * M}{S * e}$$

Le calcul de l'épaisseur se fait en combinant les équations précédentes :

**équation II. 27** 
$$e = \frac{n_{moles} * M}{\rho * S} = \frac{Q * M}{n * F * \rho * S}$$

Dans le cas d'un dépôt métallique de tantale :

$n = 5$  (si on suppose que la réduction se réalise en une seule étape par la perte de  $5e^-$ ),

$M = 180,948 \text{ g. mol}^{-1}$  (la masse atomique du tantale),

$\rho = 16,69 \text{ g. cm}^{-3}$  (la masse volumique du tantale métallique).

### II.3.3 - Réalisation des dépôts

L'électrolyte que nous avons choisi est formé de 0.5M du sel métallique ( $TaF_5$ ) en solution dans un solvant (le liquide ionique [BMPyr][TFSI]). Pour la réalisation des dépôts par voie électrochimique, nous avons utilisé deux techniques. La première est la chronoampérométrie, elle consiste en une électrolyse à potentiel constant. La seconde est l'imposition d'un potentiel pulsé : cette technique consiste en une alternance de deux potentiels définis pendant des temps courts. L'électrodéposition à potentiel pulsé permettra d'alterner un temps de dépôt et un temps de relaxation durant lequel l'interface entre l'électrode et la solution est réalimentée en sels de tantale à réduire.

#### II.3.3.1 - Dépôt à potentiel fixe

L'électrodéposition ou autrement nommée l'électrolyse consiste à imposer un potentiel contrôlé par le potentiostat pour transformer les espèces ioniques métalliques à l'interface cathode/électrolyte en atome du métal.

##### II.3.3.1.a - Conditions opératoires

En premier lieu, la réalisation de dépôt à différents potentiels a été menée dans la gamme de potentiel allant de zéro volt par rapport à la référence jusqu'à la limite de réduction du liquide

ionique [BMPyr][TFSI]. L'effet de la nature du substrat et de la température sur le rendement et la qualité du dépôt ont ensuite été étudiés. Les électrodes de travail utilisées pour comparer le comportement vis-à-vis de la nature du substrat sont le carbone vitreux, le platine, le cuivre, le nickel et le tantale. Puisque la température influence la viscosité et ainsi le transport d'espèces de la solution électrolytique vers l'électrode de travail, des dépôts à différentes températures ont été réalisés de la température ambiante jusqu'à 150°C. Le temps de l'électrolyse a aussi été étudié : la durée de la formation de dépôt a été de quelques secondes jusqu'à une heure. La réalisation de dépôts pendant des temps courts (quelques secondes) permet d'enregistrer et de suivre la formation des premiers germes alors que l'analyse pendant une durée plus longue procure des informations sur la croissance et son évolution en fonction du temps (aspect des couches formées, leur épaisseur ainsi que leur composition chimique). Ces analyses sont réalisées par des techniques électrochimiques présentées dans la partie II.4 de ce chapitre. La cellule double paroi montrée dans la Figure II. 8 a été chauffée à l'aide d'un thermostat. Le liquide caloporteur utilisé est produit par BASF et est le même que celui utilisé pour les expériences de viscosité et de conductivité, l'ensemble des dépôts étant réalisé sous atmosphère inerte en boîte à gants.

### II.3.3.2 - Dépôt à potentiel pulsé

#### II.3.3.2.a - Principe de la méthode

Cette technique d'électrodéposition a été utilisée pour alterner un temps de dépôt et un temps de repos. La formation du dépôt est réalisée en alternant un potentiel de réduction pendant une dizaine ou bien une vingtaine de secondes puis est appliqué un temps de repos pendant lequel la concentration en espèces électroactives dans une région déplétée proche de la surface de l'électrode est régénérée par diffusion des espèces au sein de l'électrolyte. Le mécanisme de réduction de  $TaF_5$  conduit à la libération d'ions fluorure qui peuvent modifier la complexation des espèces sous la forme  $TaF_x$  avec  $x > 5$ . Cette complexation amène un abaissement du potentiel de réduction pour obtenir un dépôt de tantale. L'objectif du temps de repos est donc à la fois de permettre la réalimentation des espèces tantale à la surface de l'électrode mais aussi de permettre la diffusion des espèces fluorures produites de l'électrode vers le cœur de la solution électrolytique.

#### II.3.3.2.b - Conditions opératoires

L'expérience consiste à appliquer des cycles successifs du potentiel correspondant à la réduction du sel de tantale imposé pendant un temps de 20 secondes suivi par un potentiel de repos (aucune réaction électrochimie ne se passe à ce potentiel) imposé pendant le même temps de 20 secondes. L'électrode de travail utilisée est en nickel et la température des expériences varie entre la température ambiante et 150°C.

### **II.4 - Etude de la morphologie et de la structure du dépôt**

Pour étudier la morphologie et la composition des dépôts et pour comparer les différents résultats en fonction des conditions opératoires de l'électrodéposition telles que la nature du substrat, la température du bain électrolytique, la durée de l'électrolyse et l'ajout des additifs ainsi que la température et la durée du recuit, nous avons analysé la surface des dépôts par microscopie électronique à balayage, par fluorescence des rayons X, par diffraction des rayons X, par XPS et par Raman. Chacune de ces techniques nous apportera une information sur la morphologie et / ou la composition chimique des dépôts réalisés. Le MEB est un microscope électronique permettant de réaliser des images à haute résolution montrant la morphologie de la surface. Il permet aussi de déterminer la nature des éléments à la surface par fluorescence des rayons X. Par contre, cette analyse élémentaire ne donne pas une analyse spécifique du dépôt. Pour cela, nous avons réalisé des analyses par la diffraction de rayons X qui permet de déterminer l'état de cristallinité du dépôt. Dans certains cas, cette technique requiert au préalable une étape de recuit de l'échantillon pour augmenter la taille des grains du dépôt. Dans ce cas les dépôts seront exposés à l'air d'où la possibilité de l'oxydation du métal. Comme il a été précédemment mentionné, le Raman est utile dans ce cas pour détecter la présence des oxydes de métaux. La spectroscopie de photoélectrons X est l'analyse de la surface du dépôt sur une épaisseur beaucoup moins importante que la diffraction de rayons X ; elle procure des informations sur les degrés d'oxydation des espèces sur quelques monocouches atomiques. Elle nécessite de réaliser une abrasion pour effectuer un nettoyage de surface (oxydes, adsorption d'espèces carbonées provenant de l'électrolyte ou d'une pollution par des gaz de l'atmosphère) et d'accéder à l'analyse ensuite de couches plus profondes du dépôt.

### II.4.1 - Imagerie et analyses élémentaires

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de caractérisation morphologique et structurale des surfaces (Figure II. 15). Sa résolution est supérieure à la microscopie optique. Les photons utilisés en microscopie optique sont substitués par des électrons qui balayent la surface de l'échantillon dont la longueur d'onde est inférieure à celle du photon et donc la résolution est plus élevée.

#### II.4.1.a – Principe de la méthode

L'échantillon est excité par les électrons qui balayent sa surface. Leurs énergies sont généralement comprises entre 1 et 40KeV. Il en résulte des interactions entre les électrons et l'échantillon, phénomène qui conduit à des émissions telles que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X. Les électrons secondaires et rétrodiffusés donnent des renseignements sur la morphologie des surfaces (en images) et les rayons X pour la composition (EDX pour Energy Dispersive X-ray spectroscopy en anglais)

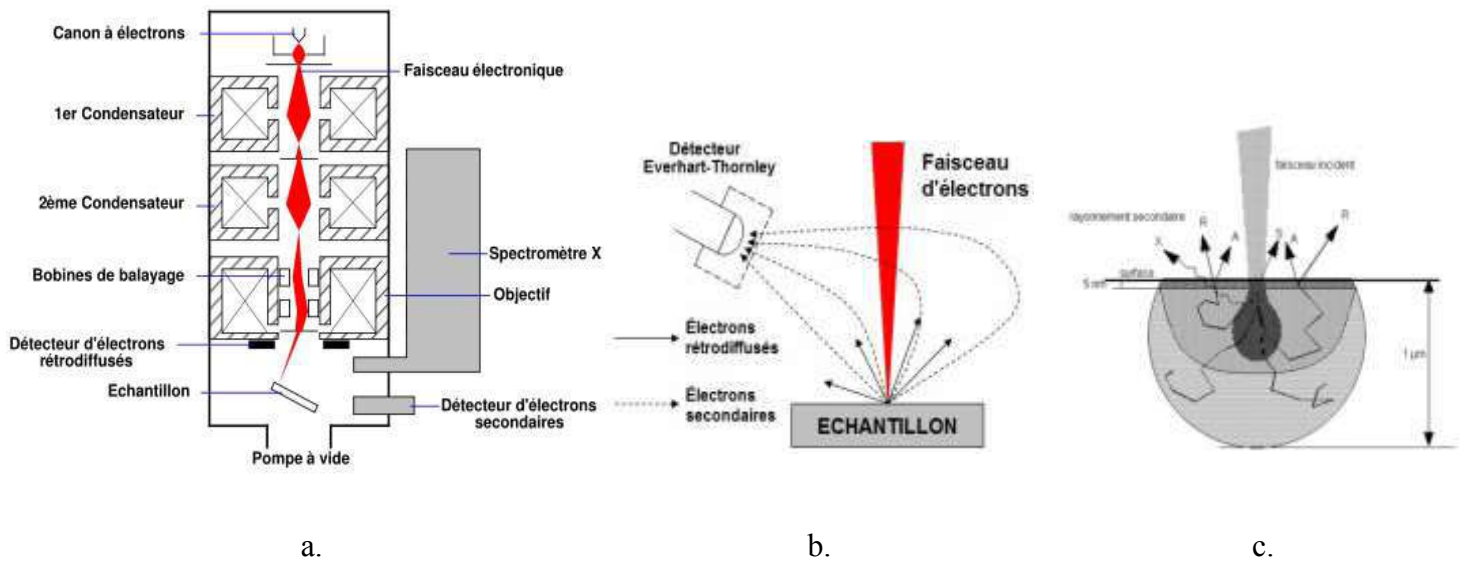
Le faisceau primaire d'électrons subit des pertes d'énergie dans sa trajectoire vers les atomes de l'échantillon après la traversée de la surface. Les électrons secondaires qui en résultent après de multiples collisions inélastiques ont alors une faible énergie et ont un libre parcours moyen faible dans le solide. En conséquence, leur analyse par un détecteur externe à l'échantillon ne porte que sur des couches superficielles : ils nous renseignent sur la topographie de la surface (Figure II. 15. c).

Les électrons rétrodiffusés ont plus d'énergie que les électrons secondaires. Ils sortent de l'échantillon après plusieurs changements de trajectoires dus à des chocs quasi-élastiques et proviennent de couches atomiques plus profondes. Ils dépendent du numéro atomique  $Z$  des éléments constituant le matériau. L'image qui en résulte est un contraste selon la répartition chimique des éléments alors que la résolution topographique est plus faible qu'avec les électrons secondaires (Figure II. 15. b et Figure II. 15. c).

Le détecteur est formé d'un scintillateur équipé d'une grille et d'un photomultiplicateur. Pour détecter l'un ou l'autre de ces deux types d'électrons, il suffit de changer la polarité de la

grille du détecteur. Lorsque la grille est polarisée positivement, les électrons secondaires sont attirés, lorsqu'elle est polarisée négativement, les électrons secondaires sont repoussés et uniquement les électrons rétrodiffusés sont détectés.

Généralement, l'interaction d'un faisceau d'électrons avec des atomes provoque l'ionisation de ces derniers, d'où l'apparition de transitions électroniques des niveaux profonds qui se traduisent par l'émission de rayons X par fluorescence ou d'électrons Auger.



**Figure II. 15 a. Schéma du MEB montrant le faisceau d'électrons de la source vers l'échantillon. b. Schéma montrant le bombardement de l'échantillon par le faisceau d'électrons incident et la collecte des électrons secondaires et rétrodiffusés par le détecteur. c. Volume attaqué par le faisceau d'électrons incident et profondeur à partir de laquelle divergent les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X [d'après *Cristallographie, Site de cristallogénèse : <http://cristallographie.free.fr/>].***

#### II.4.1.b – Dispositif expérimental

Des analyses pour des vues superficielles et des coupes transversales ont été réalisées sur nos échantillons avec deux microscopes : un LEO S440 et un JEOL 6400. L'appareil MEB que

nous utilisons est muni d'un détecteur EDS pour les rayons X. C'est un détecteur à diode de silicium dopée de lithium à dispersion [Ammou 1989; Cornet 1998].

#### II.4.1.c – Préparation d'échantillons

Les échantillons sont des couches déposées par des techniques d'électrodéposition sur des disques de carbone vitreux, de cuivre ou du nickel ou bien sur des plaques de nickel.

Les échantillons ont été recouverts par une couche de carbone de quelques nanomètres d'épaisseurs afin d'assurer une bonne conduction électronique superficielle et l'absence d'effets de charge.

Pour les analyses des coupes transversales des échantillons, les plaques de nickel ont été utilisées pour la facilité de leur enrobage dans une résine époxy. Ensuite un polissage a été réalisé pour polir la face à analyser.

### II.4.2 - Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (DRX ou XRD pour X-Ray Diffraction en anglais) est une technique d'analyse physico-chimique des matériaux cristallisés. Elle permet d'obtenir des informations sur la nature de la structure cristalline des dépôts, sur l'homogénéité ou bien le polymorphisme des arrangements cristallins.

#### II.4.2.a – Principe de la méthode

Les diagrammes de rayons X sont obtenus en tournant l'échantillon d'un angle  $\Theta$  et le détecteur d'un angle  $2\Theta$ . La direction des rayons X incidents est fixe et peut être rasante [Curien 2000] pour accroître la sensibilité de l'analyse à la surface.

Les pics de diffraction sont déterminés par la loi de Bragg selon l'équation :

**équation II. 28**  **$n\lambda = 2d\sin \Theta$**

avec :



$n$  : ordre de réflexion (nombre entier),

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X ( $\text{cm}^{-1}$ ),

$d$  : distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) (cm),

$\Theta$  : demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

Les plans cristallographiques sont indexés selon les indices de Miller (hkl) [Ammou 1989; Cornet 1998].

### II.4.2.b – Dispositif expérimental

Le diffractomètre utilisé est un X'Pert Pro MPD de PANalytical. Un tube avec une anode de cuivre de longueur d'onde  $K\alpha$  (mélange  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ )  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  a été utilisé pour nos analyses.

### II.4.2.c – Préparation d'échantillons

Après avoir analysé les échantillons sous MEB, ces mêmes échantillons ont été analysés en DRX. Certains ont été enfermés entre deux feuilles de Kapton dans la boîte à gants pour limiter leur exposition à l'air et l'oxydation de tantale.

## II.4.3 - Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X induits par des rayons X monochromatiques (XPS pour X-ray Photoelectron Spectrometry en anglais) est une technique de caractérisation de surface non destructive. Elle permet une identification de la nature chimique des éléments. Elle est applicable essentiellement pour des échantillons solides.

### II.4.3.a – Principe de la méthode

L'échantillon excité par un rayonnement énergétique (RX, UV) émet des électrons. Les électrons émis sont analysés en fonction de leur nombre, leur énergie et leur angle de réflexion. Le spectre couvre une large plage énergétique (de l'ordre de 1000eV). Tous les niveaux électroniques depuis la couche de valence jusqu'aux couches électroniques profondes

peuvent être excités [Faure]. Ce type d'analyse est réalisé avec un échantillon placé dans l'ultra-vide à partir d'une boîte à gants couplée à l'enceinte ultra-vide.

La position des raies du spectre obtenu est fonction de l'énergie de liaison  $E_l$  selon l'équation suivante :

**équation II. 29**  $E_l = h\nu - E_c - \Theta_A$

avec :

- $E_l$  : énergie de liaison (eV),
- $h\nu$  : énergie de la source RX (eV),
- $E_c$  : énergie cinétique des photoélectrons émis (mesurée) (eV),
- $\Theta_A$  : travail de sortie de l'analyseur (cte).

#### II.4.3.b – Dispositif expérimental

Le spectromètre XPS utilisé est un modèle Axis Ultra DLD de chez Kratos Analytical, Manchester, UK, dont le schéma est illustré sur la Figure II. 16.

La Source de rayons X est monochromatisée sur la raie  $K\alpha$  de l'aluminium, soit une énergie de 1486,6eV. La puissance de fonctionnement est de 120W (8mA et 15kV). Le logiciel de traitements des données est le modèle Vision 2.2.10 fourni par le constructeur. Tous les spectres sont enregistrés perpendiculairement à la surface (angle de take-off de 90°, angle d'éjection des  $e^-$  par rapport à la surface de l'échantillon).

#### II.4.3.c – Mode opératoire

Le même type d'échantillon utilisé en MEB et en DRX est analysé par l'XPS. La surface analysée est de 700 x 300  $\mu\text{m}$ . Le carbone de contamination atmosphérique sert de référence pour la calibration des spectres : les liaisons C-C et C-H sont placées à 284,6eV.

La surface peut être nettoyée de la contamination superficielle à l'aide d'un canon à ions qui assure le bombardement de la surface par des ions argon.

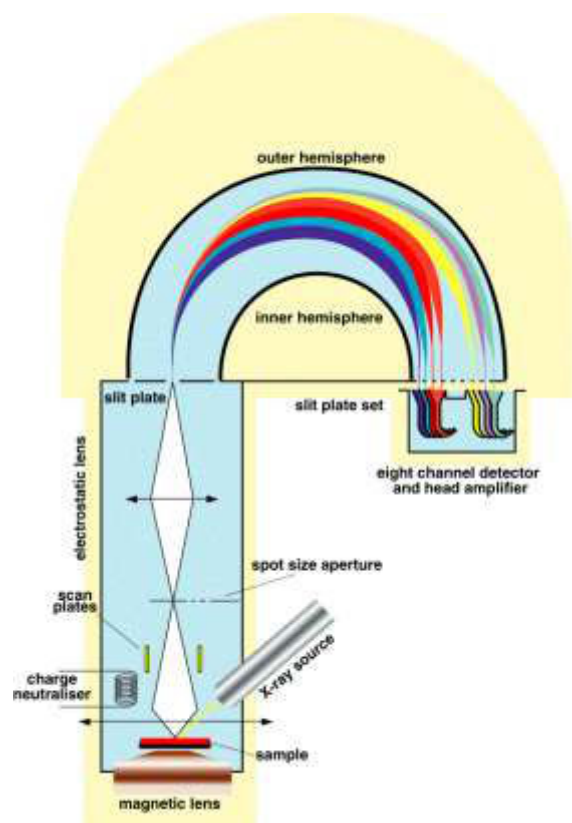


Figure II. 16 Schéma de principe de l’XPS Kratos AXIS ULTRA DLD utilisé en mode spectral.

### Références bibliographiques

- \*[Ammou 1989] M. Ammou, *Microcaractérisation des solides - méthodes d'observation et d'analyse* (1989) CNRS - CRAM
- \*[Bard 1991] A. J. Bard, *Electroanalytical chemistry* (1991) Marcel Dekker.
- \*[Bard 2001] A. J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical methods fundamentals and applications* (2001) Wiley.
- \*[Cornet 1998] A. Cornet, J.-P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces* (1998) EDP Sciences.
- \*[Curien 2000] H. Curien, *Diffraction des rayons X par les cristaux* (2000)
- \*[Darchen 2011] A. Darchen, *Potentiels standards d'oxydoréduction - Déterminations et applications* (2011) Techniques de l'ingénieur.
- \*[De Vreese 2012] P. De Vreese, K. Haerens, E. Mattheijs, K. Binnemans, *Electrochimica Acta* 76 (2012) 242-248.
- \*[Faure] R. Faure, *Caractérisation de surfaces et interfaces* ENSEEG
- \*[Girault 2007] H. H. Girault, *Electrochimie physique et analytique* (2007) Presses polytechniques et universitaires romandes.
- \*[Giroud 2008] N. Giroud, *Electrolytes liquides ioniques pour accumulateurs lithium-ion* Doctorat (2008) INPG.
- \*[Gritzner 1984] G. Gritzner, J. Kuta, *International Union of Pure and Applied Chemistry* 56 (1984) 461-466.
- \*[Gunawardena 1982] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 138 (1982) 225-239.
- \*[Krulic 1993] D. Krulic, *Aperçu des méthodes électrochimiques couramment utilisées* (1993).
- \*[Lefrou 2010] C. Lefrou, J. Fouletier, P. Fabry, *Techniques de l'ingénieur* (2010) K840-1 - K840-16.
- \*[Massot 2005] L. Massot, P. Chamelot, P. Palau, P. Taxil, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5408-5413.

\*[Saheb 2006] A. Saheb, J. Janata, M. Josowicz, *Electroanalysis* 18 (2006) 405-409.

\*[Scharifker 1983] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochimica Acta* 28 (1983) 879-889.

\*[Schwedt 1992] G. Schwedt, *Atlas de poche des méthodes d'analyses* (1992) Médecine-sciences Flammarion.

\*[Tariq 2011] M. Tariq, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, *Fluid Phase Equilibria* 301 (2011) 22-32.

\*[Vittori] O. Vittori, *Electrochimie analytique* Université Claude Bernard Lyon 1

\*[Whiffen 1966] D. H. Whiffen, *Spectroscopie* (1966) Flammarion sciences

\*[Yamagata 2007] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3317-3322.

## **Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimiques du bain électrolytique**

Nous allons étudier dans ce chapitre les caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte liquide ionique [BMPyr][TFSI] et les changements résultant de l'ajout de la source de tantale pentavalent ( $TaF_5$ ) et de l'additif LiF. Le domaine de stabilité thermique et les températures caractéristiques sont déterminés en fonction de la concentration de sels ajoutés. Les propriétés de transport représentent une partie importante de nos études : la conductivité, la viscosité et les corrélations entre ces deux grandeurs en fonction de la température et de la concentration en sel métallique et en additif pour le dépôt électrolytique sont analysées afin de comprendre le comportement électrochimique de l'électrolyte. Enfin, pour identifier les interactions moléculaires qui se produisent entre le cation et l'anion du liquide ionique et le sel de tantale, nous avons analysé les solutions électrolytiques par des méthodes d'analyse en spectroscopie vibrationnelle (spectroscopie infrarouge et Raman) et moléculaire (Résonance Magnétique Nucléaire).



### III.1 - Caractérisations des propriétés thermiques des électrolytes

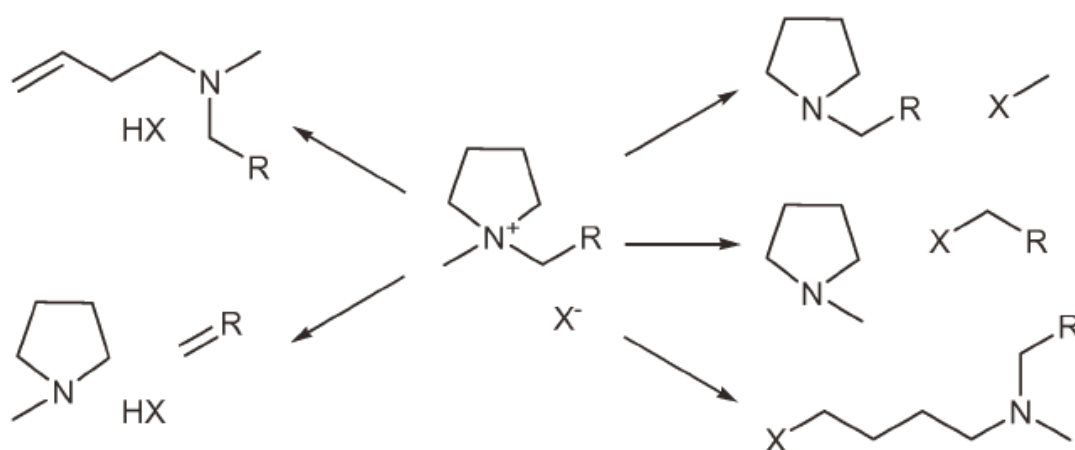
Afin de déceler le comportement thermique du liquide ionique [BMPyr][TFSI] en fonction de l'ajout du sel de tantale TaF<sub>5</sub> à différentes concentrations, nous avons réalisé des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les températures liées à des changements d'état que cette technique nous permet de détecter ont été présentées au chapitre II : la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), la température de cristallisation (T<sub>c</sub>) et la température de fusion (T<sub>f</sub>). Les résultats sont représentés par les variations du flux de la chaleur en fonction de la variation de la température.

#### III.1.1 - Stabilité thermique de [BMPyr][TFSI]

Comme la majorité des liquides ioniques, [BMPyr][TFSI] possède une stabilité thermique sur une plage supérieure ou égale à 250°C. Sa dégradation thermique débute au-dessus de 350°C comme le montre nos analyses en DSC. Les analyses thermogravimétriques (TGA pour thermogravimetric analysis) [Wooster 2006] montrent que la décomposition démarre à 399°C, température où la perte en masse due à la décomposition devient quantitative. Mais avant cette perte, plusieurs réactions chimiques peuvent se réaliser à des températures inférieures. Comme critère de démarrage de la décomposition, Wooster [Wooster 2006] a fait le choix de déterminer la température à laquelle 1% de la masse du liquide ionique est perdue comme température significative de la décomposition. Ainsi, il montre que le maintien du liquide ionique à une température de 271°C pendant 10 heures provoque une perte de 1% de la masse du liquide ionique, perte de masse considérée comme liée à la dégradation du liquide ionique. La fenêtre de stabilité thermique ne s'étend alors plus que sur 164°C, plage de stabilité thermique qui est largement inférieure à celle qui est habituellement retenue pour les liquides ioniques. En effet, la décomposition [Del Sesto 2009] démarre dans ce cas à plus d'une centaine de degrés inférieurs par rapport à la température de dégradation enregistrée par une mesure dynamique. Ce point étant objet de controverse, il conviendra de rester vigilant quant à la manipulation à haute température surtout lors de l'étape de séchage du liquide ionique sous vide pour le purifier des traces d'humidité, voire de solvants, produits qui ont été utilisés pour sa synthèse.



La décomposition thermique du cation pyrrolidinium peut se réaliser par une élimination type Hofmann de laquelle résulte la formation des alcènes et des anions protonés. Une autre possibilité de la décomposition thermique de ce cation est une réaction d'alkylation qui produit des anions alkyles. La Figure III. 1 donne une représentation de l'ensemble des différents produits possibles lors de la dégradation thermique du cation [BMPyr] [Wooster 2006]. Quant à l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI), il présente une stabilité thermique non négligeable en comparaison avec l'anion dicyanamide par exemple. En effet, l'anion TFSI appartient à la famille des anions difficiles à déprotoner ; la température de décomposition des liquides ioniques possédant un anion TFSI est proche de 420°C d'après Kroon [Kroon 2007].



**Figure III. 1** Différents produits possibles créés lors de la dégradation thermique du cation 1-butyl 1-méthyl pyrrolidinium [Wooster 2006] : élimination de Hofmann sur la partie gauche de la figure et produits d'alkylation sur la partie droite.

Les solutions sont analysées selon le protocole expérimental représenté dans le chapitre II à une vitesse de balayage de 45°C/min. Nous avons aussi réalisé des analyses à faibles vitesses de balayage (10°C/min par exemple) mais les pics des températures de cristallisation et de fusion ne sont pas détectés dans ce cas.

Les trois températures caractéristiques du liquide ionique [BMPyr][TFSI] sont représentées sur la Figure III. 2. Un balayage à haute température (500°C) a montré comme déjà mentionné que la température de décomposition de ce liquide ionique est à 350°C. Une particularité des liquides ioniques est que leur température de vaporisation est directement suivie de leur dégradation. La température maximale de leur utilisation correspond donc à leur température de vaporisation. Dans le cas du liquide ionique [BMPyr][TFSI], comme sa température de fusion est -22,5°C et que sa température de dégradation est 350°C, il possède alors une plage de stabilité thermique de l'ordre de 370°C. Nous pouvons alors réaliser nos expériences de mesures de viscosité, de conductivité et d'électrochimie dans une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 200°C sans prendre le risque de la dégradation de l'électrolyte. La stabilité thermique des liquides ioniques est en général meilleure que celle de tous les solvants organiques usuellement employés.

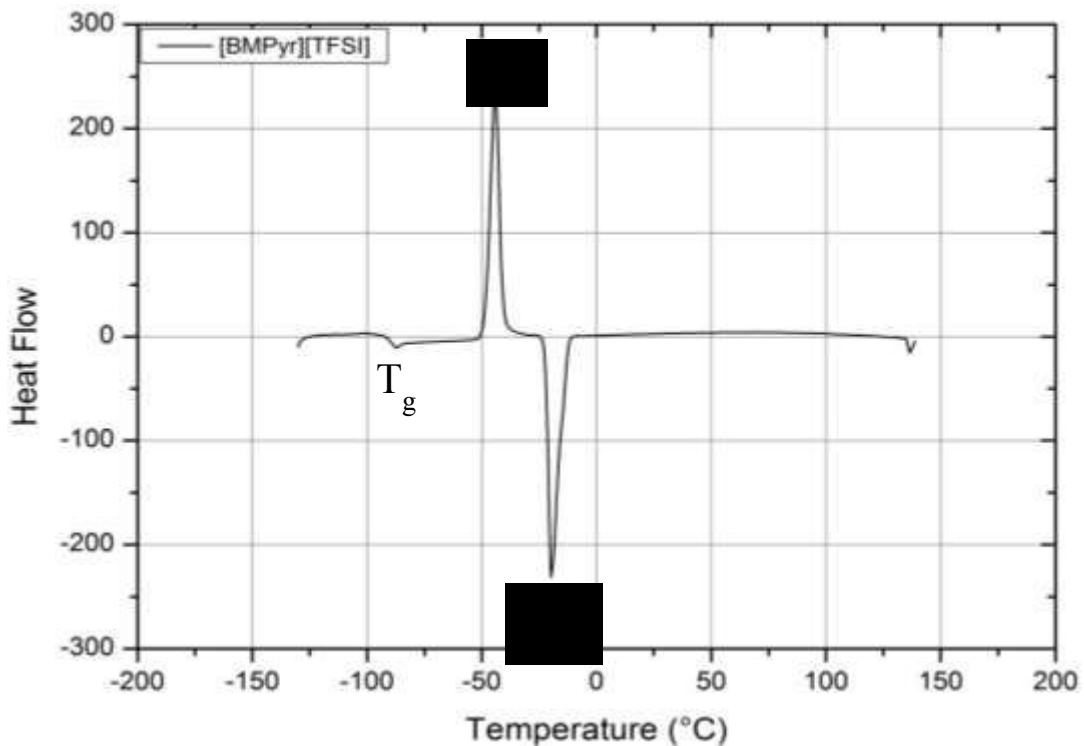


Figure III. 2 Spectre de DSC montrant les températures caractéristiques du liquide ionique [BMPyr][TFSI]. La température de transition vitreuse  $T_g$  est détectée à -89,5°C, un pic endothermique à -48,8°C représente la température de cristallisation et un pic exothermique à -22,5°C représente la température de fusion.

Les valeurs des températures caractéristiques déterminées expérimentalement dépendent non seulement de l'échantillon (pureté) mais aussi des conditions expérimentales d'analyse comme la vitesse de balayage en température. Dans le Tableau III. 1, les écarts entre nos résultats et ceux de la littérature ont été reportés pour le même liquide ionique ([BMPyr][TFSI]). La température de transition vitreuse que nous avons mesurée est de 183,15 K : elle a été déterminée à 189 K par Crosthwaite [Crosthwaite 2005]. Un écart de 3% existe ainsi entre les deux valeurs. La température de fusion est des 250,65 K tandis qu'en littérature est de 265,65 K [Paulechka 2010] ce qui fait un écart de 6% entre les deux valeurs. Si on exclut les conditions opératoires qui peuvent être à l'origine de cet écart, nos résultats sont inférieurs aux résultats de la littérature ce qui indique que le liquide ionique contient moins d'impuretés, phénomène éventuellement dû au séchage préalable du liquide ionique.

<b>T<sub>g</sub> (K)</b>	<b>T<sub>f</sub> (K)</b>	<b>T<sub>d</sub> (K)</b>	<b>Références bibliographiques</b>
186,15	255,15		[MacFarlane 1999]
187,15	255,15	613,15*	[Salminen 2007]
185,15	266,65		[Appetecchi 2011]
190,15	258,15	704,15*	[Tokuda 2006]
	265,65		[Paulechka 2010]
		672,15**	[Wooster 2006]
		673,15**	[Del Sesto 2009]
<b>183,15</b>	<b>250,65</b>	<b>623,15*</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>

**Tableau III. 1 Valeurs de la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), de la température de fusion (T<sub>f</sub>) et de la température de décomposition de la littérature et de notre travail expérimental pour le liquide ionique [BMPyr][TFSI]. Les valeurs de la température de décomposition sont obtenues par DCS(\*) ou par TGA(\*\*).**

De manière générale, les valeurs de la température de décomposition sont plus élevées en TGA qu'en DSC car la DSC détecte les transitions thermiques tandis que la TGA détecte les pertes en masse de l'échantillon. Les transitions thermiques débutent avant le début de la perte en masse en fonction de la température.

### III.1.2 - Influence de l'ajout du sel de tantale TaF<sub>5</sub>

L'ajout du sel de tantale TaF<sub>5</sub> au liquide ionique [BMPyr][TFSI] provoque une légère augmentation de la température de transition vitreuse. Dans le cas d'un polymère [Giroud 2008], les chaînes bougent librement à la température de transition vitreuse. Lorsqu'on ajoute un sel au polymère, des interactions électrostatiques peuvent freiner le mouvement des chaînes. Dans le cas de nos électrolytes, la température de transition vitreuse du mélange [BMPyr][TFSI] - TaF<sub>5</sub> est supérieure à celle du liquide ionique seul. Les valeurs de T<sub>g</sub> sont comprises entre 185 K et 187 K pour le mélange, celle du liquide ionique seul étant de 183 K. Le Tableau III. 2 montre que la température de transition vitreuse n'augmente pas en augmentant la concentration en sel de tantale TaF<sub>5</sub> contrairement à ce qui était attendu pour un mélange, les concentrations en TaF<sub>5</sub> variant de 0,125M à 2M. Nous avons calculé la température de transition vitreuse idéale des différents mélanges à partir de la température de transition vitreuse. Cette température est déterminée par la loi suivante :  $T_0 = \frac{3}{4} T_g$  [Souquet 1996] dont les valeurs seront utilisées dans la modélisation des grandeurs physico-chimiques telles que la conductivité et la viscosité.

Echantillons	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>0</sub> (K)
[BMPyr][TFSI]	183,15	137,36
[BMPyr][TFSI] + TaF <sub>5</sub> (0,125 M)	186,45	139,84
[BMPyr][TFSI] + TaF <sub>5</sub> (0,25 M)	187,90	140,92
[BMPyr][TFSI] + TaF <sub>5</sub> (0,5 M)	184,75	138,56
[BMPyr][TFSI] + TaF <sub>5</sub> (1 M)	186,24	139,68
[BMPyr][TFSI] + TaF <sub>5</sub> (2 M)	185,08	138,81

**Tableau III. 2** Tableau représentant les différentes solutions analysées du mélange [BMPyr][TFSI] et TaF<sub>5</sub>, leurs températures de transition vitreuses (T<sub>g</sub>) et leurs températures de transition vitreuses idéales (T<sub>0</sub>).

Le protocole expérimental qui a permis de déterminer la température de transition vitreuse, a été satisfaisant quant à la détermination des températures de cristallisation et de fusion du liquide ionique [BMPyr][TFSI] pur mais non pas quant à la détermination de ces températures pour les mélanges avec le sel TaF<sub>5</sub>. Les températures de cristallisation et de fusion sont soit non détectables, soit, pour certains mélanges, plusieurs pics endothermiques de faibles intensités ont été détectés (Figure III. 3). Nous avons analysés ces mélanges en variant les vitesses de balayage tout en gardant la même plage de balayage en température mais les résultats n'ont pas permis d'améliorer la détection des pics recherchés. Le mélange [BMPyr][TFSI] et du sel de tantale TaF<sub>5</sub> est en état de surfusion et la cristallisation ne se produit plus pour les mélanges. Ainsi, la dissolution du sel de tantale dans le liquide ionique modifie la structure à grande distance du liquide ionique ce qui correspond à une amorphisation pour les températures au-dessus de T<sub>g</sub>. Ce phénomène étant la meilleure explication à l'absence de pic de cristallisation [Bonhôte 1996] et peut aussi être interprétée comme une nouvelle organisation moléculaire entre le cation et / ou anion du liquide ionique en présence du sel TaF<sub>5</sub> : la modification engendrée porte alors sur une modification à courte distance et doit modifier plus fortement un paramètre comme la mobilité qui est incluse dans la détermination de la conductivité des solutions.

Les interactions moléculaires varient en fonction de la nature du sel et de leur concentration. Nos résultats montrent que la température de transition vitreuse n'est pas proportionnelle à la concentration en sel de tantale ajouté pour la gamme choisie de concentrations peut-être à cause de faibles interactions entre le liquide ionique et le sel de tantale. Dans le cas du mélange d'un sel dans un liquide ionique, la température de transition vitreuse doit augmenter proportionnellement à la concentration en sel pour que cela soit cohérent avec le sens physique de la température de transition vitreuse.

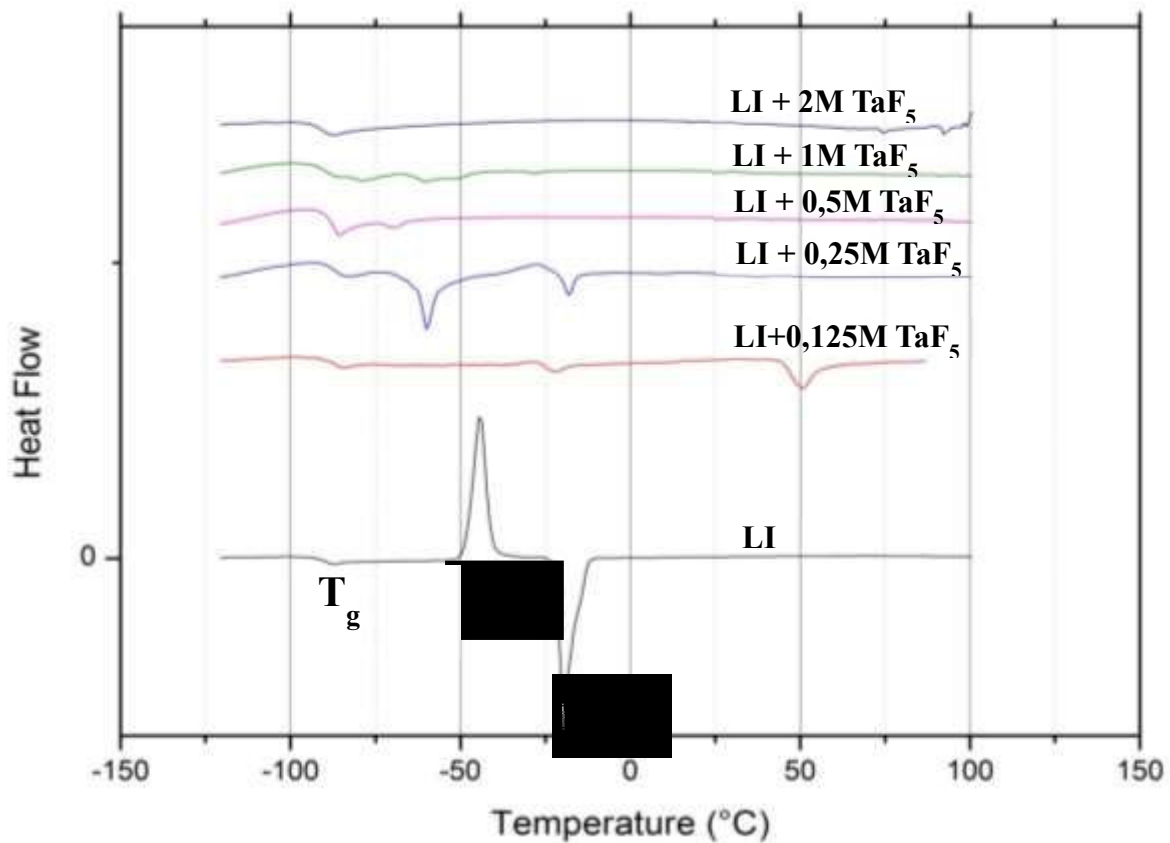


Figure III. 3 Variation du flux de chaleur en fonction de la variation de la température (entre  $-140^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$ ) du liquide ionique [BMPyr][TFSI] et des mélanges avec différentes concentrations en sel de tantale  $\text{TaF}_5$ .

### III.1.3 - Influence de l'ajout des sels de lithium LiF et LiTFSI

Des sels de lithium seront ajoutés comme additifs à l'électrolyte pour la réalisation de l'électrodépôt ; nous avons ainsi étudié l'effet de l'ajout de ces sels sur les températures caractéristiques du liquide ionique. Nous avons analysé l'effet de la nature de l'anion du sel en solution en analysant des mélanges du même liquide ionique avec deux sels de lithium, le fluorure de lithium (LiF) et le lithium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (LiTFSI). Les mélanges formés sont analysés avec le même protocole expérimental que celui du liquide ionique [BMPyr][TFSI] pur ; les résultats sont donnés dans le Tableau III. 3 qui regroupe les températures caractéristiques des différents mélanges avec les sels de lithium. L'ajout de  $0,25\text{ M}$  de sel de lithium LiF augmente la température de transition vitreuse plus que l'ajout

de la même concentration en sel de lithium LiTFSI. L'ordre croissant suivant lequel varie la température de transition vitreuse en fonction de la nature du sel ajouté au liquide ionique [BMPyr][TFSI] est :

$$T_g(\text{LI}) < T_g(\text{LI} + \text{TaF}_5) < T_g(\text{LI} + \text{LiTFSI}) < T_g(\text{LI} + \text{LiF})$$

Notons que les variations des températures de transition vitreuse enregistrées pour les mélanges avec les sels de lithium sont importantes par rapport au liquide ionique pur.

Echantillons	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>0</sub> (K)
[BMPyr][TFSI]	183,15	137,36
[BMPyr][TFSI] + LiF (0,25 M)	190,69	143,02
[BMPyr][TFSI] + LiTFSI (0,25 M)	188,54	141,40
[BMPyr][TFSI] + LiF (0,25 M) + LiTFSI (0,25 M)	187,17	140,38

**Tableau III. 3 Valeurs des températures de transition vitreuse des différentes solutions analysées des mélanges [BMPyr][TFSI], LiF et LiTFSI et la température de transition vitreuse idéale T<sub>0</sub>(K) calculée selon l'expression donnée par Souquet [Souquet 1996].**

Outre la température de transition vitreuse, l'analyse effectuée sur le mélange contenant uniquement le sel LiF en mélange avec le liquide ionique a montré des pics de changement d'état, un pic de cristallisation et deux pics de fusion. Les spectres résultant de l'analyse du mélange contenant le sel LiTFSI ou bien les deux sels LiF et LiTFSI en mélange avec le liquide ionique montrent la température de transition vitreuse et un pic de fusion de faible intensité par rapport à celui obtenu pour le sel LiF.

La caractérisation thermique du liquide ionique et des mélanges montre que l'organisation moléculaire change en fonction de la nature du sel ajouté. Le mélange [BMPyr][TFSI] et TaF<sub>5</sub> est un liquide en état de surfusion indépendamment de la concentration en TaF<sub>5</sub>. L'ajout du sel LiTFSI provoque le même phénomène mais pas l'ajout de LiF. Quant à T<sub>g</sub>, cette température augmente avec l'ajout du sel, car ces derniers freinent le mouvement des molécules par rapport au mouvement des molécules du liquide ionique seul.

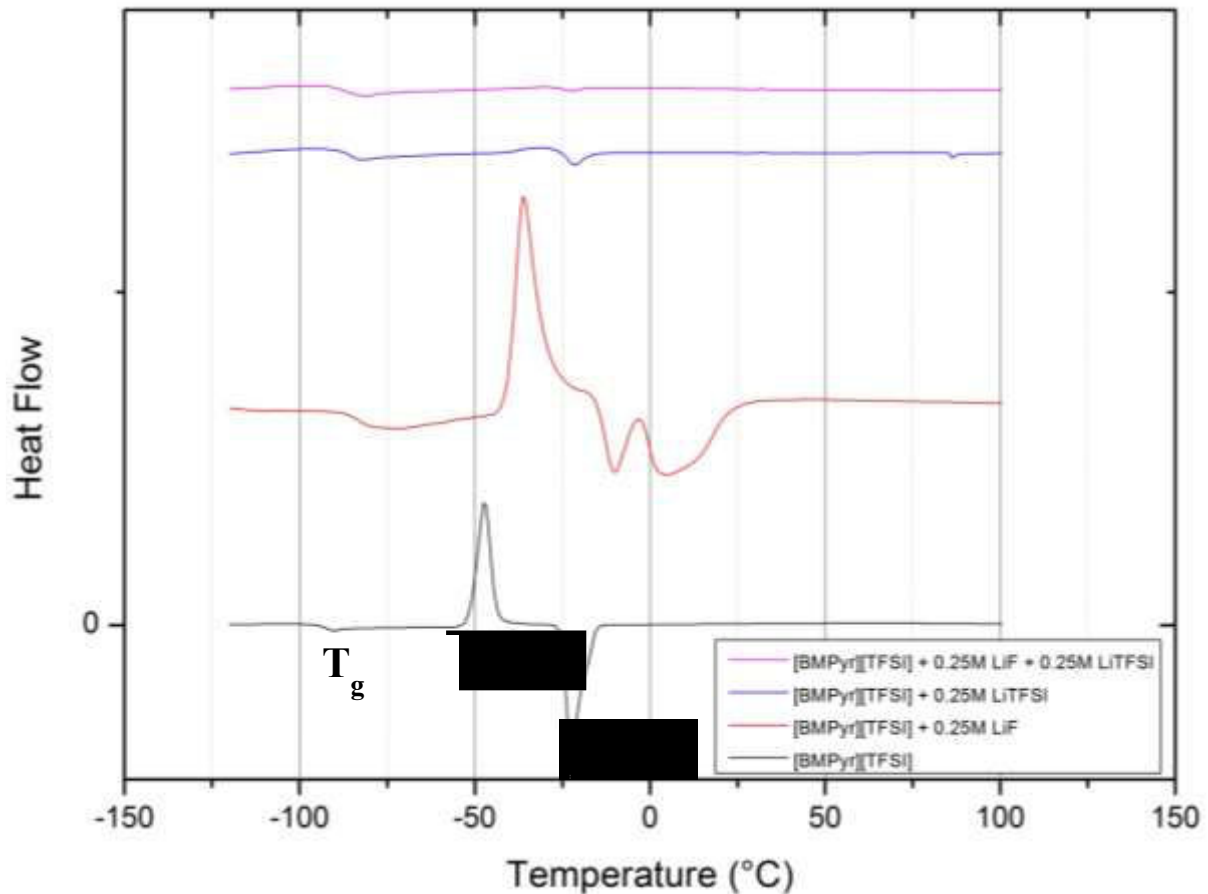


Figure III. 4 Variation du flux de chaleur en fonction de la variation de la température (entre  $-140^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$ ) du liquide ionique [BMPyr][TFSI] et des mélanges avec les sels LiF et LiTFSI.

### III.2 - Viscosité de l'électrolyte

Il est important de comprendre le comportement moléculaire des deux composants principaux de l'électrolyte, le liquide ionique [BMPyr][TFSI] et le sel de tantale  $\text{TaF}_5$ , avant d'étudier l'ensemble. A cette fin, nous allons présenter dans ce qui suit les modèles théoriques d'organisation structurale des liquides ioniques utilisés pour cette étude avant d'aboutir aux lois de transport de matière au sein des électrolytes liquides ioniques.



### III.2.1 – Généralités

Dans le travail expérimental, nous avons réalisé des mesures de la viscosité dynamique et de la conductivité ionique que nous avons étudiées en fonction de la température et de la concentration en sel de tantale. La viscosité sert à décrire le comportement lors de l'application d'une contrainte extérieure. Elle est exprimée en centipoises (cP) ou en milliPascal / seconde ( $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ ). La conductivité décrit la mobilité des espèces au sein de l'électrolyte. Cette grandeur est exprimée en ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Dans ce qui suit nous allons présenter les notions théoriques de la viscosité et de la conductivité qui ont servis à la compréhension du comportement de l'électrolyte que nous utilisons.

Les mesures de la viscosité font partie d'une étude plus large, la rhéologie. Cette dernière consiste à étudier les déformations et / ou l'écoulement d'un corps sous l'effet de contraintes appliquées. C'est en fonction de la vitesse et la durée d'application des contraintes qu'on mesure la viscosité. La viscosité est donc la grandeur physique qui permet de mesurer la résistance du corps aux contraintes appliquées ; elle est définie par la loi de Poiseuille.

La viscosité mesurée est la viscosité dynamique ( $\eta$  en  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) qui est le rapport de la contrainte de cisaillement et du gradient de vitesse. Elle est représentée par la formule donnée dans l'équation II.3 du chapitre II.

La viscosité cinématique qui intervient dans le transport de matière à l'électrode étant le rapport de la viscosité dynamique ( $\eta$ ) et de la masse volumique ( $\rho$  en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de la solution correspondante, sa formule est la suivante :

**équation III. 1** 
$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Selon leur comportement vis-à-vis des contraintes, les fluides sont classés en fluides newtoniens et en fluides non newtoniens. Les fluides newtoniens sont ceux dont la viscosité est indépendante de la nature de la contrainte de cisaillement appliquée au contraire des fluides non-newtoniens. La viscosité des fluides non newtoniens peut augmenter lorsque la

contrainte de cisaillement augmente, c'est le cas des fluides rhéoépaississants ou diminuer lorsque la contrainte de cisaillement augmente, c'est le cas des fluides rhéofluidifiants. Les liquides ioniques appartiennent à la classe des liquides ioniques newtoniens comme spécifié au chapitre II.

### III.2.2 - Modèles de l'organisation particulière des liquides ioniques

D'après les études de Bockris et Reddy [*Bockris 1970*], la structure d'un électrolyte est souvent modélisée en se basant sur la l'état d'origine dont il provient. Les liquides ioniques purs peuvent ainsi être conçus comme la fusion d'un réseau ionique solide ou la condensation de la vapeur d'ions. Selon cette origine, deux types de modèles pour les liquides ioniques purs ont été développés : le modèle de lacunes et le modèle de gaz orienté.

La première impression vis-à-vis de l'état liquide des liquides ioniques laisse croire que leur structure est différente de celle du cristal dont ils proviennent par fusion. Au contraire les analyses aux rayons X monochromatiques [*Bockris 1970*] montrent que la longueur des liaisons covalentes de l'état liquide est légèrement inférieure à celles de l'état solide ce qui supporte le fait que le liquide ionique provient d'une matrice solide fondue. En revanche, la distance entre les ions a augmenté de quelques angströms. Le liquide ionique a toutefois "oublié" l'arrangement des ions dans son état solide avant fusion.

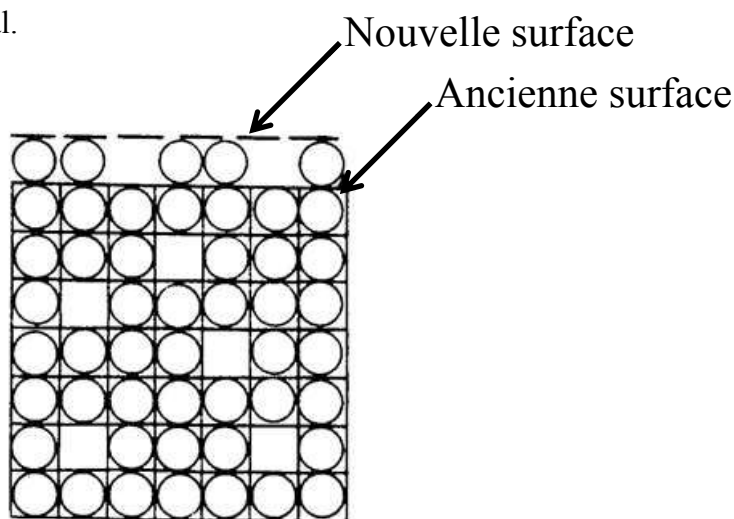
Lorsqu'un système contenant des lacunes passe de l'état solide à l'état liquide, le volume augmente [*Bockris 1970*]. Cette augmentation du volume est primordiale pour la conception de modèle pour les liquides ioniques.

D'une part, l'augmentation du volume permet de supposer que la distance interionique dans un électrolyte liquide peut être plus importante que celle de son état solide d'origine. D'autre part, le fait que les ions dans un électrolyte liquide soient plus proches entre eux que dans l'état solide, on peut supposer une légère diminution du volume à la fusion. L'explication de cette contradiction apparente repose sur la mobilité des ions. A l'état liquide, la mobilité des ions est  $10^3$  fois supérieure à la mobilité des ions à l'état cristallin de l'espèce [*Bockris 1970*].

La mobilité ionique est représentée au premier ordre comme étant le déplacement d'un ion au travers d'un réseau d'espaces vides. La mobilité importante dans un électrolyte liquide implique, par voie de conséquence, que le nombre d'espaces vides (ou vacants) est plus important que dans un cristal ionique.

La conceptualisation des espaces vides a été décrite selon trois modèles. Les espaces vides sont considérés soit comme des lacunes, des trous ou bien du gaz orienté.

- Le modèle de lacunes : le modèle le plus simple des liquides ioniques est celui des quasi-lacunes décrit en premier d'après Bockris et Reddy par Frenkel et développé par Stillinger [Bockris 1970]. Il est représenté sous forme d'un réseau ionique dans lequel sont injectés des lacunes particulières connus sous le nom de « lacunes de Schottky ». Les lacunes sont formées par déplacement des ions de l'intérieur vers la surface du cristal. Les lacunes sont formées à l'intérieur du système et simultanément, il se produit une expansion du volume par avancement de la surface. Lorsque la température du cristal augmente, le nombre de lacunes de type Schottky augmente simultanément. Un changement qualitatif dans l'ordre se produit à la température de fusion. Les lacunes de ce modèle sont de la même taille que les ions du réseau du cristal.



**Figure III. 5** Schéma du modèle des lacunes où les espaces vides (lacune de type Schottky) se forment par passage des ions vers la surface [Bockris 1970].

- Le modèle de trous : ce modèle a été proposé par Fürth [Bockris 1970]. Au contraire de la théorie de Schottky qui propose des tailles d'ions et de trous définies, Fürth suggère que

la taille et la position des trous dépendent de l'énergie thermique et qu'elles sont aléatoires. La formation de trous est semblable à la formation de trous dans un cristal. On considère dans ce modèle que le mouvement thermique induit un déplacement de petits groupes d'ions entraînant ainsi l'apparition de trous. La taille des trous dépend de l'importance du déplacement. Le déplacement thermique étant un phénomène aléatoire, la taille et la position de trous se fait ainsi de manière aléatoire dans le liquide ionique. Ceci peut être aussi décrit par la densité des ions qui est le nombre de cations et d'anions par unité de volume ( $N/V$ ). Pour un volume constant, la densité varie si le nombre d'ions « N » occupant ce volume varie.

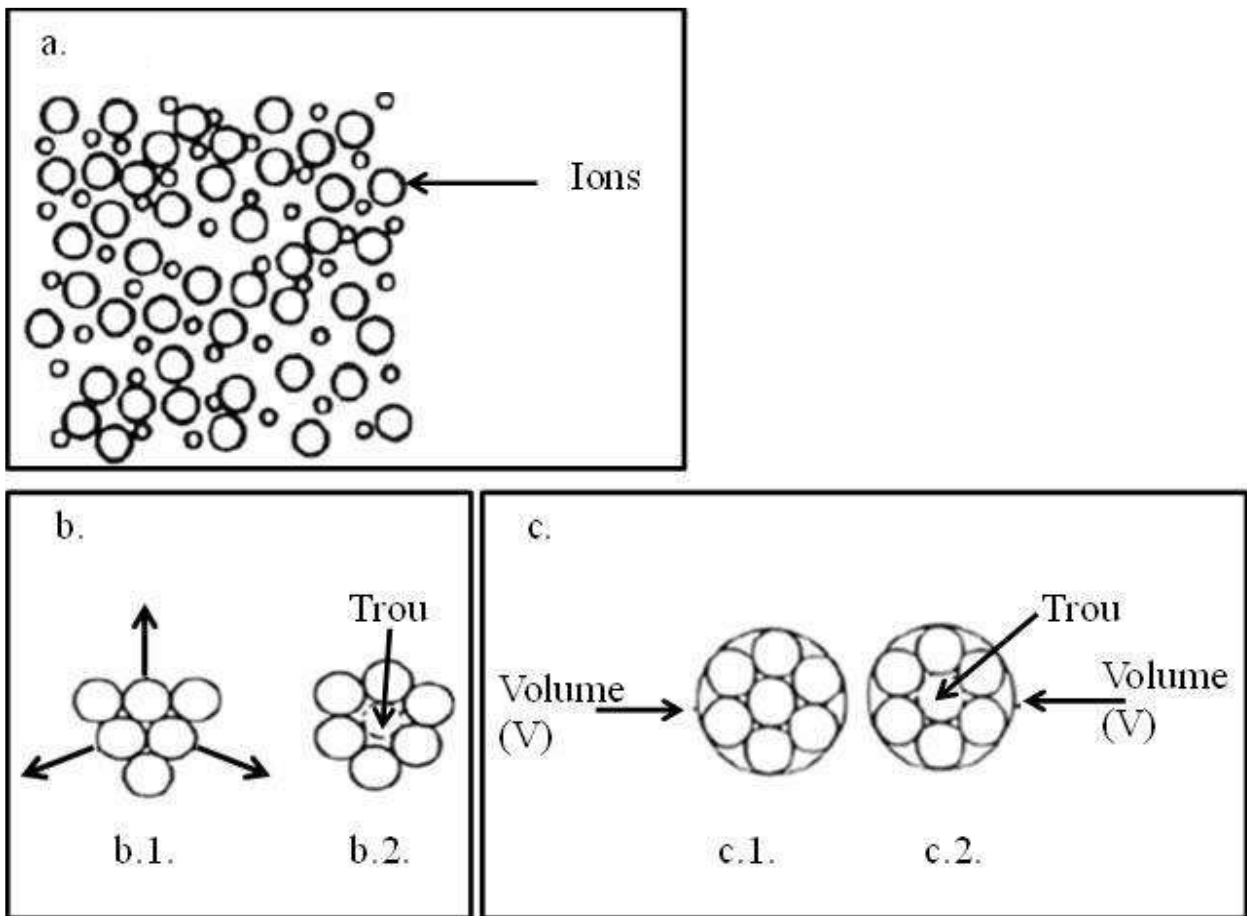


Figure III. 6 a. Représentation de la distribution aléatoire des ions selon la théorie des trous. b. représentation de la formation d'un trou par le déplacement d'ions (b.1. avant la formation du trou et b.2. après la formation du trou). c. Représentation d'un trou formé par perte d'un ion. Les ions avant (c.1) et après (c.2) la perte d'anion occupent le même volume [Bockris 1970].

- Le modèle du gaz orienté : ce modèle se base sur le comportement dynamique d'une particule dans un gaz. Lors d'une transition de phase de la phase gazeuse à la phase liquide, l'espace libre consacré au mouvement de chaque particule se réduit. Les ions voisins à chaque ion font en sorte d'emprisonner la particule au centre dans une cellule (la cellule est l'ensemble particule et espace libre réduit).

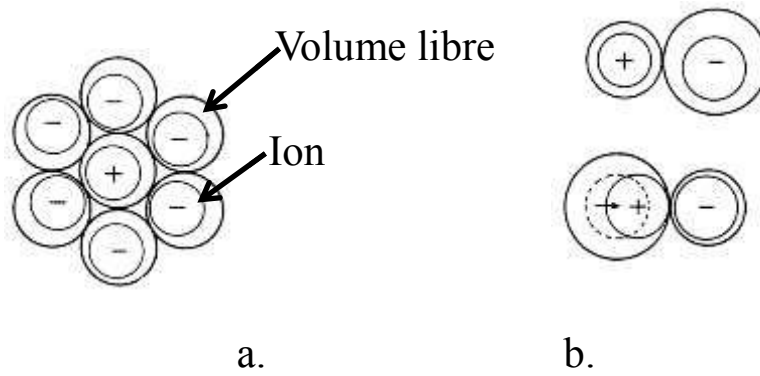
La théorie du liquide sous cette forme provient de celle du gaz comprimé. C'est-à-dire si un liquide formé de  $N$  particules occupe un volume  $V$ , il sera ainsi formé de  $N$  cellules. Evidemment la cellule a un volume plus important que la particule. Cette dernière peut bouger librement dans le volume de la cellule. Le volume libre est identique pour tous les ions. Il est égal au volume disponible pour chaque ion soustrait du volume incompressible de l'ion.

Ce modèle ne convient pas pour trois raisons :

La première : ce modèle décrit que chaque ion est emprisonné dans sa cellule ce qui est en contradiction avec les propriétés de transport. Le transport exige un déplacement libre des ions d'une cellule à une autre.

La deuxième : l'arrangement des cellules élimine le désordre du transport de matière. Dans ce cas, l'entropie de fusion (qui est le résultat du désordre à la fusion) devient beaucoup moins importante que le résultat obtenu par les expériences.

La troisième : l'augmentation du volume à la fusion est la contradiction la plus importante. La meilleure explication de l'augmentation du volume à la fusion est l'éloignement des ions les uns des autres ce qui est l'inverse de ce qui arrive à des particules lors de la compression d'un gaz.



**Figure III. 7 a. Représentation de la distribution des ions selon le modèle du gaz orienté (chaque ion est enfermé dans un volume libre autrement nommé sa cellule dans laquelle il peut mouvoir librement). b. représentation selon Cohen et Turnbull [Bockris 1970] montrant le phénomène de contraction et d'expansion entre deux ions voisins.**

Comme déjà montré, dans ce modèle le liquide est divisé en cellules et le volume de chacune limite le mouvement de l'ion qu'elle contient. Ces difficultés ont été surmontées d'après Bockris et Reddy par Cohen et Turnbull [Bockris 1970]. Ils expliquent que la distribution du volume libre n'est pas égale entre les différentes cellules. Les espaces vides dans ce modèle se forment par la contraction du volume libre d'un ion et par l'expansion du volume libre d'un ion voisin consécutivement.

En conclusion, le modèle des trous est le plus réaliste sur le plan quantitatif et qualitatif de l'organisation particulière des liquides ioniques. Les discussions dans les paragraphes suivants vont porter sur le modèle de trous et seront destinées à le quantifier dans le cas des liquides ioniques.

Pour le modèle de trous, il est nécessaire de calculer une fonction de distribution de leur taille. En 1941, Fürth, dans le cas des sels fondus d'après Bockris et Reddy [Bockris 1970], a défini les variables qui décrivent un trou. Puisqu'un trou dans un liquide ionique peut se mouvoir à la manière d'un ion ou d'une particule, le mouvement dynamique d'un trou est alors déterminé de la même manière qu'une particule et est décrit par un mouvement dans l'espace à trois dimensions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Toutefois, il existe un quatrième facteur qui concerne uniquement les trous : c'est le mouvement de contraction et d'expansion du trou qui n'existe pas dans le cas de particules. Ce mouvement est caractérisé par l'accroissement de la taille (augmentation du

rayon)  $r + dr$ . ( $r$  étant le rayon du trou et/ou  $dr$  la variation du rayon définissant la contraction et l'expansion).

La formation et le comportement d'un trou dans un liquide ionique a été décrit par Fürth comme étant similaire à la formation d'une bulle dans un liquide. Le travail de la formation d'une bulle est :

**équation III. 2** 
$$W = 4\pi r^2 \gamma$$

où  $\gamma$  est la tension de surface.

La probabilité d'existence d'un trou de rayon compris entre  $r$  et  $r + dr$  est donnée par :

**équation III. 3** 
$$P dr = \frac{16}{15\pi^{1/2}} a^{7/2} r^6 e^{-ar^2} dr$$

avec :  $a = \frac{4\pi\gamma}{k_b T}$ , expression dans laquelle  $k_b$  est la constante de Boltzmann.

Le rayon moyen  $\langle r \rangle$  d'un trou est obtenu par le produit de la probabilité de formation de ce dernier par son rayon compris entre  $r$  et  $r + dr$  et son expression est donnée par :

**équation III. 4** 
$$\langle r \rangle = 0.51 \left( \frac{kT}{\gamma} \right)^{1/2}$$

Le rayon moyen d'un trou dans un sel KCl à 900°C calculé par la formule ci-dessus est de 2,1Å alors que le rayon ionique est de 1,6Å. Dans ce cas, la taille d'un trou est comparable à celle d'un ion et peut ainsi le contenir.

La surface moyenne d'un trou est :

**équation III. 5** 
$$4\pi \langle r^2 \rangle = 3,5 \frac{kT}{\gamma}$$

La viscosité de liquides ioniques et de liquides moléculaires est proportionnelle à la probabilité de trouver un trou adjacent et de dimensions suffisantes au mouvement des ions.

### III.2.3 - Lois empiriques

Les lois empiriques qui définissent la variation de la viscosité en fonction de la température sont principalement la loi d'Arrhenius [Carpio 1979] et la loi de Vogel Tammann Fulcher (VTF) [Carpio 1979; Sanders 1986; Souquet 1996; Sun 2012] pour ce qui intéresse les différents liquides ioniques. La variation de la viscosité en fonction de la température obéit ainsi à l'une de ces deux lois.

La loi d'Arrhenius est une loi empirique dans la mesure où elle rend compte de résultats expérimentaux et peut être considérée comme une version simplifiée de la loi de Eyring [Sun 2012] (encore appelée Eyring-Polanyi en cinétique chimique). Elle correspond à la variation linéaire du logarithme de la viscosité en fonction de l'inverse de la température et est décrite selon l'équation suivante :

**équation III. 6** 
$$\eta = A_{\eta} \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right)$$

avec :

$A_{\eta}$  : facteur pré-exponentiel (Pa.s),

$E_{\eta}$  : énergie d'activation du flux (J.mol<sup>-1</sup>).

Le facteur  $A_{\eta}$  correspond à la viscosité du liquide ionique lorsque la température tend vers l'infini. L'énergie d'activation est liée à la taille des molécules, aux interactions entre elles (polaires, dipolaires) voire à leur enchevêtrement. Dans la littérature, la loi d'Arrhenius est limitée aux liquides ioniques possédant un cation asymétrique [Wu 2012]. Expérimentalement, nous traçons la variation du logarithme népérien de la viscosité en fonction de l'inverse de la température. Si la loi d'Arrhenius est vérifiée, nous devons obtenir une droite ; dans le cas contraire, la modélisation par la loi de VTF sera recherchée.

La loi empirique de Vogel - Tammann - Fulcher (VTF) [G.Tammann 1926] décrit avec plus de précision le comportement de la viscosité du liquide ionique en fonction de la température. Cette loi a été utilisée pour modéliser la viscosité ou la conductivité au voisinage d'une



transition vitreuse. La loi VTF fait intervenir la température de transition vitreuse idéale  $T_0$  (cette température est déterminée par la loi suivante :  $T_0 = \frac{3}{4} T_g$  où  $T_g$  est la température de transition vitreuse déterminée expérimentalement par DSC) et elle est représentée par l'équation suivante :

équation III. 7 
$$\eta = A'_\eta T^{1/2} \exp\left(\frac{E'_\eta}{R(T-T_0)}\right)$$

avec :

$A'_\eta$  : facteur pré-exponentiel (Pa.s.K<sup>-1/2</sup>),

$E'_\eta$  : pseudo énergie d'activation (J.mol<sup>-1</sup>),

$T_0$  : température de transition vitreuse idéale (en K) pour laquelle la viscosité tend vers l'infini.

#### III.2.4 - Influence de la température sur la viscosité de [BMPyr][TFSI]

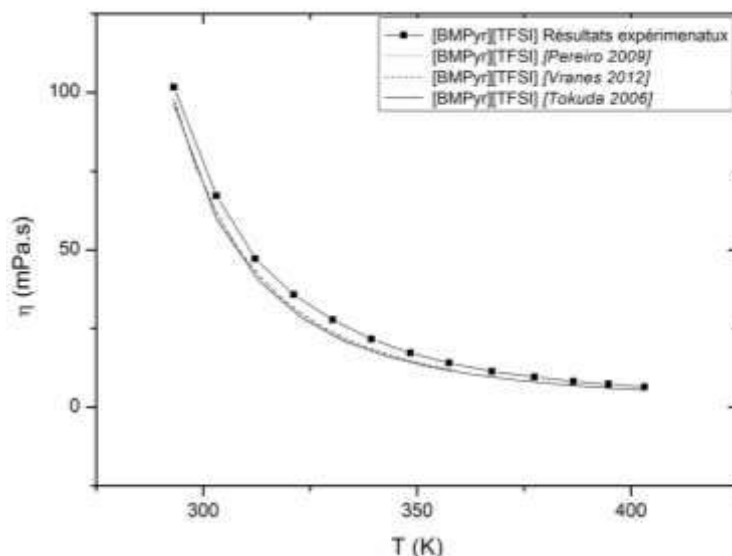
Dans cette partie, nous allons présenter la variation de viscosité en fonction de la température et en fonction de l'ajout de sel de tantale (TaF<sub>5</sub>) à différentes concentrations. Le produit commercial [BMPyr][TFSI] que nous avons utilisé a une viscosité de 84,33 cP à 25°C (avant séchage) (valeur du fournisseur Solvionic). Le liquide ionique [BMPyr][TFSI] préalablement séché sous vide et à haute température selon le protocole présenté au chapitre II a une valeur de viscosité dynamique de 101,62 cP : le séchage conduit ainsi à une augmentation de la viscosité dynamique car il permet d'enlever les impuretés de solvants résiduels. Cette valeur de viscosité est relativement proche des valeurs de la bibliographie pour ce liquide ionique. Un écart de 3 à 4 % à 20°C existe avec les valeurs de la littérature (98,07 cP pour [Pereiro 2009] et 97,30 cP pour [Vranes 2012] en dehors des résultats de MacFarlane dont les échantillons peuvent contenir un pourcentage élevé d'impuretés). Un écart plus faible de 1,6% existe avec Montanino *et al.* [Montanino 2012] qui trouvent une viscosité dynamique de 100 ± 10 (mPa.s).

<b>Viscosité : <math>\eta</math> (mPa.s)</b>	<b>Référence bibliographique</b>
85 $\pm$ 5 (à 25 °C)	[MacFarlane 1999; McFarlane 2000]
95,1 (à 20 °C)	[Johansson 2010]
95,5 $\pm$ 5 (à 20 °C)	[Appetecchi 2011]
98,07 (à 20°C)	[Pereiro 2009]
100 $\pm$ 10 (à 20 °C)	[Montanino 2012]
<b>101,62 (à 20 °C)</b>	<b>Résultat expérimental</b>

**Tableau III. 4 Valeurs bibliographiques comparées à nos résultats pour [BMPyr][TFSI]**

La viscosité du liquide ionique diminue en fonction de la température, c'est-à-dire que le liquide ionique devient plus fluide quand la température augmente. Sur le graphique ci-dessous, nous montrons nos résultats expérimentaux de la variation de la viscosité du liquide ionique [BMPyr][TFSI] et ceux de deux références bibliographiques [Pereiro 2009; Vranes 2012]. Nous constatons évidemment une diminution de la viscosité en fonction de l'augmentation de la température et un écart entre nos valeurs et ceux des deux références sur toute l'échelle de température analysée. Nos valeurs sont légèrement supérieures à celles des références bibliographiques, différence de valeurs qui peut être due à la pureté et notamment au séchage du liquide ionique. Notre produit a été séché sous vide et à haute température selon le protocole de séchage présenté dans le chapitre II et il est ensuite conservé dans une boîte à gants (atmosphère inerte). Les expériences de mesures de viscosité ont été aussi réalisées en boîte à gants. La présence d'impuretés telles que l'eau ou d'autres produits résiduels en faible quantité qui provient de la synthèse entraîne un changement significatif des propriétés physico-chimiques [Seddon 2000]. L'ajout d'un solvant [Wang 2014] tel que l'eau et certains alcools (méthanol, éthanol) à un liquide ionique diminue la viscosité de ce dernier à l'exception de la famille des liquide ioniques ayant un anion carboxylate, qui forment un agrégat en présence d'eau [Anouti 2009].

Ces résultats montrent la fiabilité de nos mesures et l'importance du protocole de séchage que nous avons appliqué.



**Figure III. 8** Variation de la viscosité dynamique ( $\eta$ ) en fonction de la température ( $T$ ) de nos expériences comparé à celles de trois références bibliographiques [Tokuda 2006; Pereiro 2009; Vranes 2012]. (Les courbes issues des références bibliographiques sont tracées ici à partir de valeurs calculées d'après les courbes de régression données par Vranes et Tokuda et des valeurs des viscosités fournies par Pereiro).

Le comportement de la viscosité du liquide ionique [BMPyr][TFSI] en fonction de la température étudiée en littérature montre la validité de cette variation selon la loi VTF et non pas selon Arrhenius [Tokuda 2006; Salminen 2007; Pereiro 2009; Vranes 2012]. Dans le tableau ci-dessous, nous comparons les valeurs de l'énergie d'activation qui sont soit données par les auteurs déjà cités ou bien celles calculées à partir des régressions en fonction de  $1/(T-T_0)$ . Ces dernières, de même, sont soit calculées à partir des tableaux de valeurs de la viscosité et de la température soit données dans les références.

Nos valeurs d'énergie d'activation pour le liquide ionique sont les plus proches de celles de [Pereiro 2009].

Référence bibliographiques	Droite de régression linéaire (VTF)	Coefficient de régression	E <sub>η</sub> (KJ.mol <sup>-1</sup> )
[Tokuda 2006]	* $\eta = (2,9 \pm 0,4) * 10^{-1} \exp\left(\frac{(6,51 \pm 0,31) * 10^2}{(T - (181 \pm 3))}\right)$	-----	5,81
[Vranes 2012]	* $\eta = 0,203 \exp\left(\frac{775,638}{(T - 167,487)}\right)$	0,9999	6,91
[Pereiro 2009]	$\ln(\eta \cdot T^{-1/2}) = - 6,0249 + 1,2113 * 10^3 / (T - T_0)$	0,9999	10,07
Valeurs expérimentales	$\ln(\eta \cdot T^{-1/2}) = - 5,2934 + 1,1029 * 10^3 / (T - T_0)$ T <sub>0</sub> = 137,36 K	<b>0,9999</b>	<b>9,17</b>

**Tableau III. 5** Equations des courbes de régression en fonction de 1/(T-T<sub>0</sub>) et coefficients de régression du liquide ionique [BMPyr][TFSI] calculés à partir de nos expériences et ceux de la bibliographie selon la loi VTF. Il regroupe aussi les valeurs calculées des énergies d'activation E<sub>η</sub>, les asterix (\*) marquent les équations données par la littérature.

L'ajout d'un sel change les propriétés de transport de l'électrolyte. Dans le cas de l'ajout d'un sel de lithium comme LiF à un liquide ionique [Giroud 2008; Giroud 2009], la viscosité de l'électrolyte augmente et sa conductivité diminue. La viscosité étant une réponse traduisant une résistance à des contraintes, logiquement plus on ajoute du sel, plus la force exercée pour s'opposer aux contraintes est grande et la valeur de la viscosité augmente.

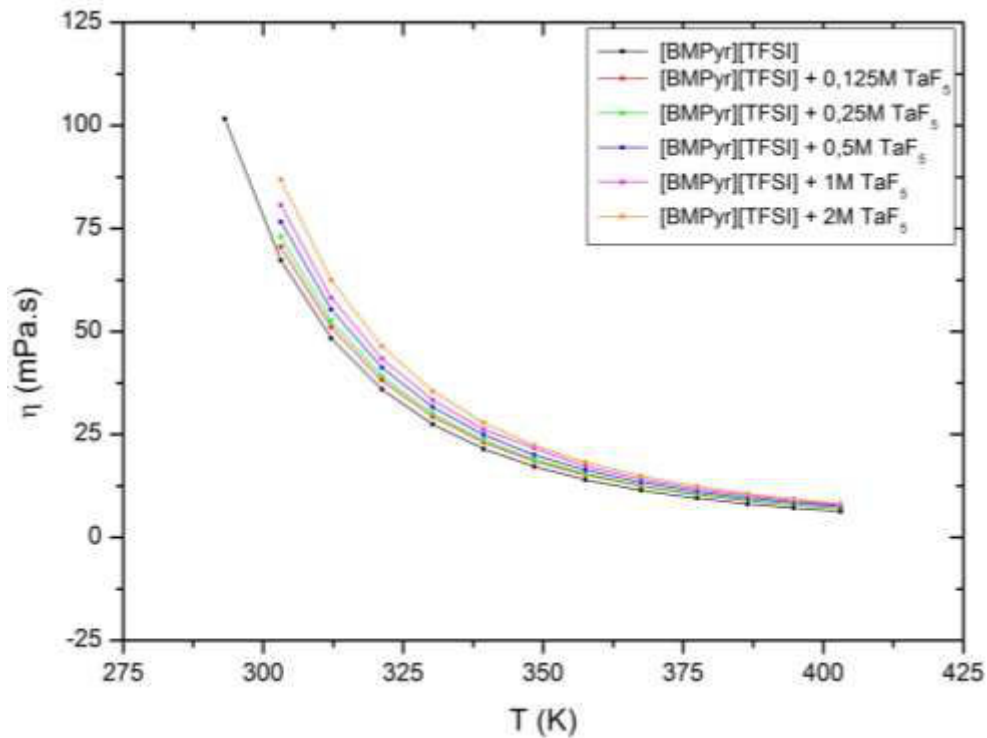
### III.2.5 - Influence de la température et de la concentration de TaF<sub>5</sub> dans les mélanges avec [BMPyr][TFSI]

Sur la Figure III. 9, nous présentons la variation de la viscosité en fonction de la température du liquide ionique seul et celle des mélanges du liquide ionique avec différentes concentrations de sel de tantale TaF<sub>5</sub>. Les analyses ont été réalisées dans la gamme de température entre 20°C et 130°C.

Nous retrouvons dans le cas de notre étude que la viscosité augmente en ajoutant le sel de tantale TaF<sub>5</sub> et elle augmente par ordre croissant en fonction de la concentration du sel de tantale ajouté sur l'ensemble de la gamme de température utilisée dans les analyses.

$$\eta(\text{LI}^*) < \eta(\text{LI} + 0,125\text{M TaF}_5) < \eta(\text{LI} + 0,25\text{M TaF}_5) < \eta(\text{LI} + 0,5\text{M TaF}_5) < \eta(\text{LI} + 1\text{M TaF}_5) < \eta(\text{LI} + 2\text{M TaF}_5)$$

\* LI : liquide ionique [BMPyr][TFSI]



**Figure III. 9** Variation de la viscosité dynamique ( $\eta$ ) en fonction de la température (T) du liquide ionique ([BMPyr][TFSI]) seul et en mélange avec différentes concentrations de TaF<sub>5</sub>.

L'effet de la température a été étudié d'une façon plus concise pour ce qui intéresse les lois décrivant la variation de la viscosité en fonction de la variation de la température. La comparaison des lois empiriques (Figure III. 10) montre que toutes les solutions analysées obéissent à la loi VTF (Equation III. 7) et non à la loi d'Arrhenius (Equation III. 6) : la représentation selon la loi VTF donne en effet une régression linéaire contrairement à la représentation selon la loi d'Arrhenius.

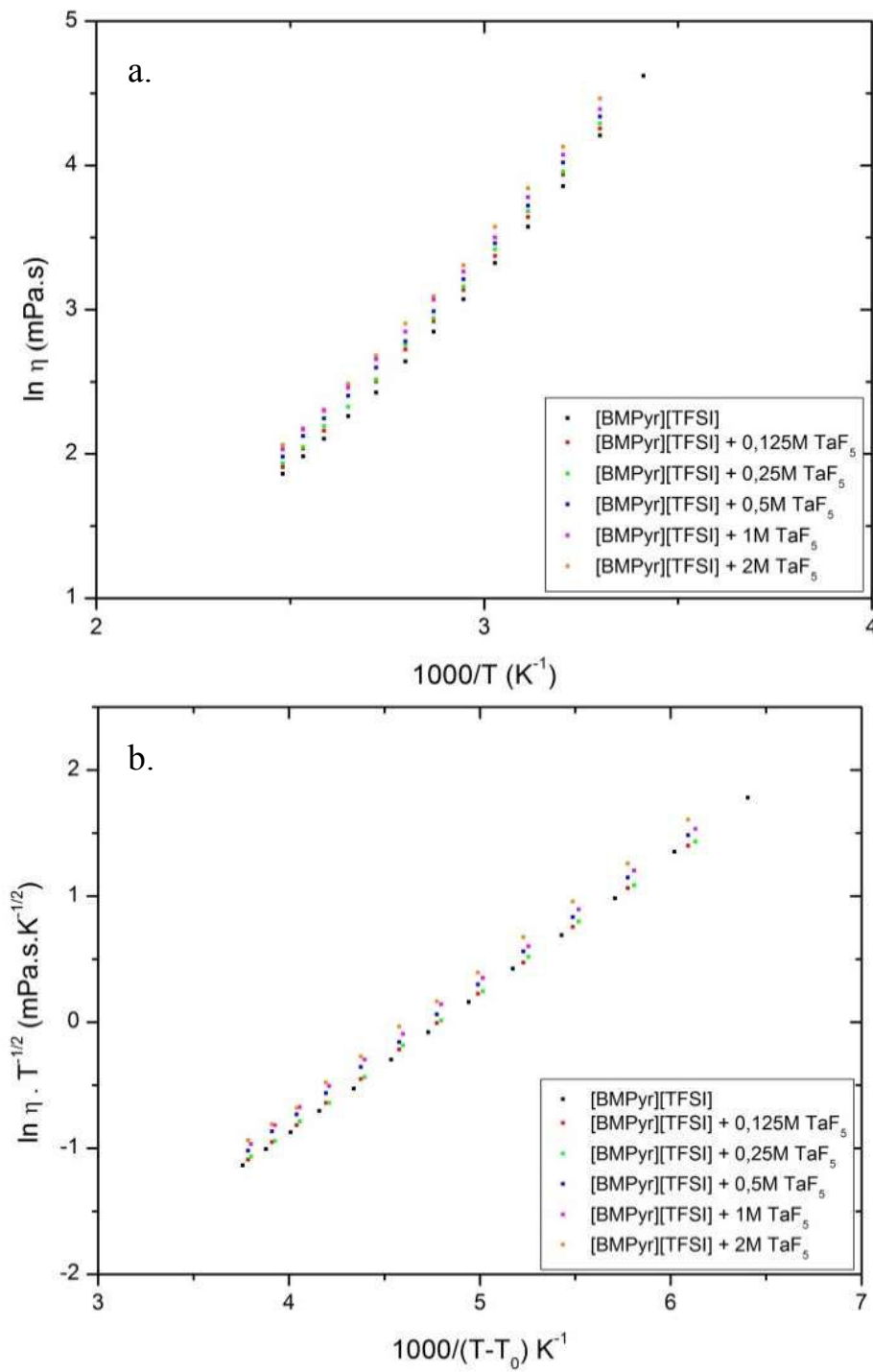


Figure III. 10 Variation de la viscosité dynamique en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius (en a.) et selon la loi Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) (en b.)

L'énergie d'activation est la barrière énergétique à partir de laquelle les ions sont capables de bouger, sa valeur est liée à la structure du liquide ionique. Dans la représentation VTF, la pente correspond à cette barrière énergétique ; elle est définie comme étant l'énergie nécessaire pour diminuer la viscosité d'une mole de liquide ionique et est exprimée en  $\text{KJ.mol}^{-1}$ .

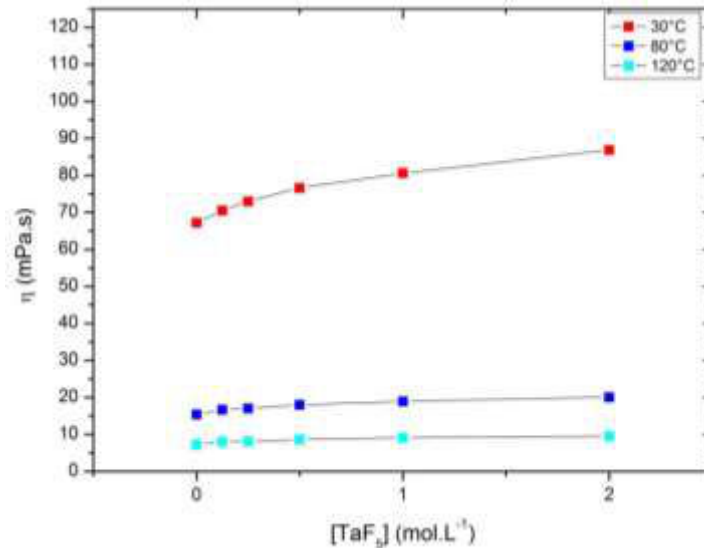
Echantillons	$E_{\eta}$ ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ )
[BMPyr][TFSI]	9,17
[BMPyr][TFSI] + 0,125M TaF <sub>5</sub>	7,67
[BMPyr][TFSI] + 0,25M TaF <sub>5</sub>	8,12
[BMPyr][TFSI] + 0,5M TaF <sub>5</sub>	8,15
[BMPyr][TFSI] + 1M TaF <sub>5</sub>	8,05
[BMPyr][TFSI] + 2M TaF <sub>5</sub>	8,35

**Tableau III. 6 Energie d'activation  $E_{\eta}$  calculée à partir de la pente de la variation de la viscosité en fonction de la température selon la loi VTF.**

Notons que la pseudo énergie d'activation baisse lors de l'ajout de TaF<sub>5</sub> dans le liquide ionique. Compte tenu de la loi de variation VTF (Equation III. 7), le fait que la viscosité augmente prouve que la variation du facteur pré-exponentiel doit être une fonction de la densité de trous même si, contrairement à la conductivité, cette dépendance n'a pas été explicitée.

D'après le modèle de trous, l'augmentation du volume vide lors du passage du sel de son état solide cristallin à son état liquide (liquide ionique) est expliquée par l'éloignement des ions les uns des autres en fonction de la température. Ce phénomène continue à se réaliser en augmentant la température, notamment de 30°C jusqu'à 120°C. Il apparaît clairement qu'à faible température, l'ajout de TaF<sub>5</sub> en concentration croissante tend à remplir les volumes vides au sein de l'électrolyte. Ainsi, à faible température, la concentration en TaF<sub>5</sub> modifie fortement la viscosité dans la mesure où le volume vide au sein du volume molaire est le plus faible et, dans ce cas, le volume occupé par TaF<sub>5</sub> présente une importance plus grande sur la viscosité. A haute température, la concentration de TaF<sub>5</sub> jusqu'à 2M n'a plus beaucoup d'influence sur la viscosité. L'ensemble des résultats expérimentaux de la variation de la viscosité en fonction de la température et de la concentration en sel de tantale montre que seul

le volume libre au sein du liquide ionique a une influence sur la viscosité prouvant, certes de manière indirecte, que le sel  $\text{TaF}_5$  n'a pas d'interactions chimiques fortes avec le liquide ionique. Ainsi, il semble que l'acido-basicité des mélanges n'est pas modifiée et que le sel  $\text{TaF}_5$  n'est pas dissocié lors de sa dissolution.



**Figure III. 11** Variation de la viscosité dynamique en fonction de la concentration du sel de tantale ( $\text{TaF}_5$ ) en solution avec le liquide ionique ([BMPyr][TFSI]) pour 30°C, 80°C et 120°C.

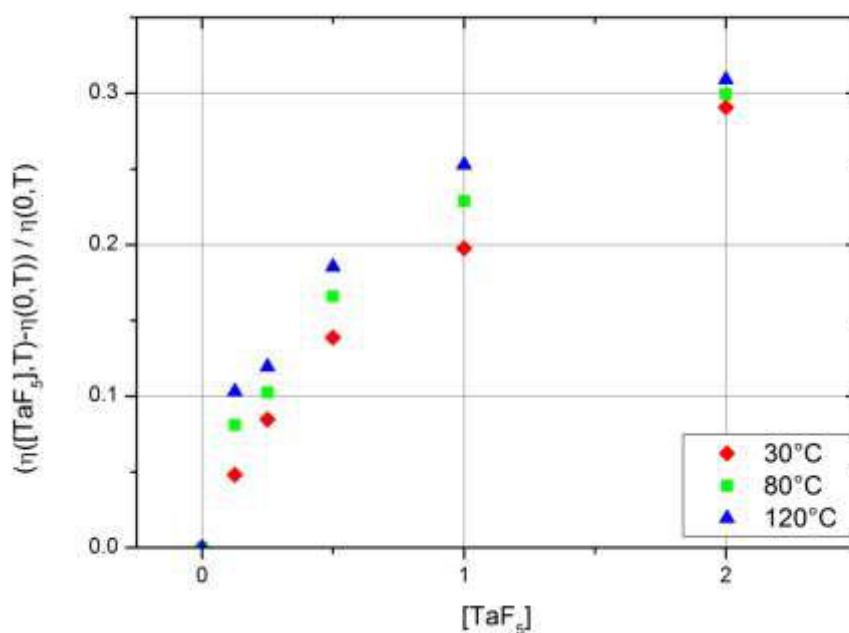
La variation en fonction de la concentration est plus importante à basse température qu'à des températures élevées. La Figure III. 11 montre le comportement de la viscosité en fonction de la concentration en sel ajouté à trois températures différentes. A 30°C, la viscosité augmente de manière significative en fonction de la concentration en  $\text{TaF}_5$ . Entre la viscosité du mélange avec 0,125M  $\text{TaF}_5$  et celle avec 2M  $\text{TaF}_5$ , il existe 16,32mPas d'écart alors que la variation est de 3,37mPas à 80°C entre les concentrations précédemment citées et n'est plus que de 1,5mPas à 120°C.

Les valeurs de la Figure III.11 ont été reportées dans le Tableau III.7. Les valeurs entre parenthèses donnent l'écart de la viscosité pour une concentration et une température définie par rapport au liquide ionique pur. Nous constatons que le passage de 30°C à 120°C conduit à une diminution de la viscosité globalement d'un facteur 9. Pour chaque température, on observe par le tracé de cet écart relatif que l'accroissement des viscosités n'est pas proportionnel à la concentration pour une température donnée mais suit toutefois une fonction continue commune aux trois températures.



Echantillons	$\eta$ (mPas)		
	30°C	80°C	120°C
[BMPyr][TFSI]	67,29	15,43	7,28
[BMPyr][TFSI] + TaF <sub>5</sub> (0,125M)	70,53 (4,8%)	16,68 (8,1%)	8,03 (10,3%)
[BMPyr][TFSI] + TaF <sub>5</sub> (0,25M)	72,98 (8,5%)	17,01 (10,2%)	8,15 (12,0%)
[BMPyr][TFSI] + TaF <sub>5</sub> (0,5M)	76,62 (13,9%)	17,99 (16,6%)	8,63 (18,5%)
[BMPyr][TFSI] + TaF <sub>5</sub> (1M)	80,59 (19,8%)	18,96 (22,9%)	9,12 (25,3%)
[BMPyr][TFSI] + TaF <sub>5</sub> (2M)	86,85 (29,1%)	20,05 (29,9%)	9,53 (30,9%)

**Tableau III. 7** Valeurs de viscosité à trois températures différentes pour le liquide ionique ([BMPyr][TFSI]) seul et en mélange avec différentes concentrations de TaF<sub>5</sub>. Ce tableau contient aussi les valeurs d'écart relatif des viscosités entre les solutions des mélanges par rapport à [BMPyr][TFSI].



**Figure III. 12** Variations relatives de la viscosité en fonction de la concentration en TaF<sub>5</sub> pour trois températures : 30°C, 80°C et 120°C.

### III.3 - Conductivité de l'électrolyte

Dans cette partie, nous allons étudier la variation de la conductivité de l'électrolyte [BMPyr][TFSI] pur et en mélange avec TaF<sub>5</sub> en fonction de la température et de la concentration de sel de tantale. Nous allons aussi analyser l'influence de l'ajout de sels de lithium (LiF et LiTFSI) sur la conductivité du liquide ionique ; cet additif a été utilisé pour les dépôts de tantale dans les bains d'électrolyse. L'ensemble des expériences a été réalisé par spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II.

#### III.3.1 - Définition

Comme nous l'avons vu au chapitre II, le déplacement des espèces dans un électrolyte est dû principalement à la migration, la diffusion et la convection. Les flux d'espèces correspondant à ces trois types de transport de matière sont traduits par l'équation de Nernst-Planck. La densité de courant totale est alors donnée par l'équation de ces flux multipliée par  $-n_i F$ , soit [Zoski 2007] :

$$\text{équation III. 8} \quad i = F \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \sum_j n_j u_j C_j + F \sum_j n_j D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - F v(x) \sum_j n_j C_j$$

avec :

$F$  : constante de Faraday ( $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ),

$\frac{\partial \varphi(x)}{\partial x}$  : gradient de potentiel,

$n_i$  : charge des espèces  $i$ ,

$C_i$  : concentration des espèces  $i$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),

$D_i$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),

$\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$  : gradient de concentration à une distance  $x$ ,

$v(x)$  : vitesse de déplacement suivant l'axe  $x$  ( $\text{cm/s}$ ),

$u_i$  est la mobilité de l'espèce  $i$  définie par :

$$\text{équation III. 9} \quad u_i = \frac{n_i F}{RT} D_i.$$

De manière générale, la conductivité de l'électrolyte est donnée par :

**équation III. 10**       $\sigma = F \sum_j n_j u_j C_j$

qui lie la conductivité avec la charge des espèces, leur mobilité et leur concentration.

Puisque la viscosité est limitée par la faible concentration en trous dans le liquide ionique comme nous l'avons vu précédemment, il est rationnel de considérer ce facteur comme primordial dans la limitation de la conductivité [Abbott 2005] dans la mesure où ces deux grandeurs sont liées. La mesure de la conductivité consiste à évaluer le déplacement des espèces chargées au travers des sites qui permettent leur déplacement, à température ambiante, la concentration en trous peut être considérée comme infiniment diluée. Le déplacement des espèces chargées peut être ainsi décrit par la loi de Stokes - Einstein :

**équation III. 11**       $\lambda_i = \frac{n_i^2 F e}{6 \pi \eta r_i}$

avec :

$\lambda_i$  : conductivité équivalente ionique de l'espèce,

$n_i$  : charge de l'ion,

$r_i$  : rayon hydrodynamique de l'espèce ionique.

Les liquides ioniques obéissent de manière générale à la loi empirique de Walden. L'expression de la conductivité d'un liquide ionique [Bonhôte 1996] est décrite selon l'équation suivante :

**équation III. 12**       $\sigma = F (C_+ u_+ + C_- u_-)$

où  $C_+$  et  $u_+$  sont la concentration et la mobilité du cation et  $C_-$  et  $u_-$  sont celles de l'anion (ici la charge des ions est unitaire ( $n=1$ )).

Si les concentrations des espèces chargées (cations et anions) dans un sel liquide sont égales :  $C_+ = C_- = yC$  où  $y$  est le degré de dissociation dont la valeur est comprise entre 0 et 1, l'équation de la conductivité devient alors :

**équation III. 13**       $\sigma = yFC (u_+ + u_-)$

Bonhôte [Bonhôte 1996] a utilisé la relation Stokes - Einstein et a introduit des facteurs qui prennent en considération les interactions spécifiques des ions dans le sel liquide.

**équation III. 14** 
$$\sigma = \frac{yF^2\rho}{6\pi N_A M \eta} \left( \frac{1}{\xi_+ r_+} + \frac{1}{\xi_- r_-} \right)$$

où  $\xi_+$  et  $\xi_-$  sont les facteurs de correction qui prennent en compte les interactions spécifiques entre les ions mobiles dans la solution.  $r_+$  et  $r_-$  sont les rayons hydrodynamiques du cation et de l'anion respectivement et  $N_A$  est le nombre d'Avogadro. Cette équation est valide qualitativement et montre que pour les liquides ioniques il ne faut pas prendre en considération que la viscosité mais aussi la taille des cations et anions qui les constituent. La conductivité des liquides ioniques à température ambiante est inférieure à la conductivité des sels fondus à haute température. Cette différence est partiellement due à la taille des ions et en grande partie à la viscosité élevée à basse température. Puisque les valeurs de  $y$ ,  $\xi_+$  et  $\xi_-$  ne peuvent pas être déterminées facilement au niveau expérimental, l'adéquation entre théorie et expérience est rendue difficilement quantifiable.

Dans le cas où les interactions entre les cations et les anions sont négligeables pour un liquide ionique totalement dissocié ( $y=1$ ) [Abbott 2005], l'expression précédente de la conductivité devient :

**équation III. 15** 
$$\sigma_{th} = \frac{n^2 F e \rho}{6\pi \eta M} (R_+^{-1} + R_-^{-1})$$

avec :

$\sigma_{th}$  : conductivité théorique (S.cm<sup>-1</sup>),

$n$  : charge de l'espèce,

$F$  : constante de Faraday (96485 Coulombs),

$e$  : charge d'un électron (1,602\*10<sup>-19</sup> Coulombs),

$\rho$  : densité de l'électrolyte (g.cm<sup>-3</sup>),

$\eta$  : viscosité de l'électrolyte (Pa. s),

$M$  : masse molaire du liquide ionique (g.mol<sup>-1</sup>),

$R_+$ ,  $R_-$  : rayon du cation et de l'anion respectivement (cm).

Dans cette approche, on considère que le nombre de porteurs de charges (anions et cations) n'est pas le facteur limitant dans la mesure où c'est le nombre de trous qui permettent la mobilité. En conséquence, l'appariement sous la forme de paires d'ions est un paramètre négligeable pour autant que ce dernier paramètre reste faible par rapport aux porteurs de charges.

### III.3.2 - Lois empiriques

La variation de la conductivité en fonction de la température est étudiée selon les mêmes lois appliquées à la viscosité : la loi d'Arrhenius et la loi Vogel Tammann Fulcher (VTF).

- La loi d'Arrhenius appliquée à la conductivité est décrite selon l'équation suivante [Carpio 1979] :

$$\text{équation III. 16} \quad \sigma = A_{\sigma} \exp\left(\frac{-E_{\sigma}}{RT}\right)$$

avec :

$A_{\sigma}$ : facteur pré-exponentiel ( $\text{S.cm}^{-1}$ )

$E_{\sigma}$  : pseudo énergie d'activation du flux ( $\text{J.mol}^{-1}$ )

Comme pour la viscosité, nous traçons la variation du logarithme népérien de la conductivité en fonction de l'inversé de la température. Si la loi d'Arrhenius est vérifiée, nous devons obtenir une régression linéaire ; dans le cas contraire, c'est la loi de VTF qui sera étudiée.

- La loi Vogel Tammann Fulcher (VTF) fait intervenir la température de transition vitreuse idéale et elle est représentée par l'équation suivante [Souquet 1996; Lefrou 2010] :

$$\text{équation III. 17} \quad \sigma = A'_{\sigma} T^{-1/2} \exp\left(\frac{-E'_{\sigma}}{R(T-T_0)}\right)$$

avec :

$A'_{\sigma}$  : facteur pré-exponentiel proportionnel au nombre de porteurs de charge ( $\text{S.cm}^{-1}.\text{K}^{-1/2}$ )

$$\text{équation III. 18} \quad A'_{\sigma} = \frac{[N]e^2l}{6} \sqrt{\frac{8}{\pi mk_b}}$$

où  $[N]$  est la concentration ionique (en ions.cm<sup>-3</sup>),  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  eV,  $l$  est la distance entre deux sites anioniques ou cationiques (en cm),  $m$  la masse de l'ion et  $k_b$  la constante de Boltzmann.

$E'_\sigma$  : pseudo énergie d'activation (J.mol<sup>-1</sup>) est donnée par  $E'_\sigma = \frac{RV_f^*}{\alpha V_0}$  dans laquelle  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $V_f^*$  le volume local libre nécessaire au déplacement de l'espèce ionique,  $\alpha$  le coefficient de dilatation thermique du volume libre et  $V_0$  le volume critique de l'espèce ionique qui se déplace autour de sa position d'équilibre pour  $T = T_0$ ,

$T_0$  : température de transition vitreuse idéale (K).

Cette température est déterminée par la loi empirique suivante :

**équation III. 19**       $T_0 = \frac{3}{4} T_g$

où  $T_g$  est la température de transition vitreuse déterminée par DSC.

D'après la loi VTF, trois paramètres influencent la conductivité ionique. Ainsi pour obtenir une conductivité la plus élevée possible, il faut :

- une faible pseudo énergie d'activation ( $E'_\sigma$ ),
- une température de transition vitreuse idéale  $T_0$  la plus faible possible et donc une température de transition vitreuse  $T_g$  la plus faible possible,
- un facteur pré-exponentiel  $A'_\sigma$  élevé, c'est-à-dire une concentration en ions libres élevée, soit encore une bonne dissociation du sel de l'électrolyte.

Par exemple, le déplacement de cations au sein d'un polymère (Figure III. 13) par migration vers un volume libre voisin est décrit comme ce qui suit. Deux cations placés dans deux cavités sont libres de bouger dans l'espace libre de leur cavité. La disponibilité d'un volume libre au voisinage d'un cation permet le déplacement de ce dernier dans la cavité. Le volume qu'occupait précédemment le cation devient alors un nouveau volume libre déterminant ainsi une nouvelle distribution des volumes libres. Le déplacement des ions est ainsi corrélé à celui des volumes libres.

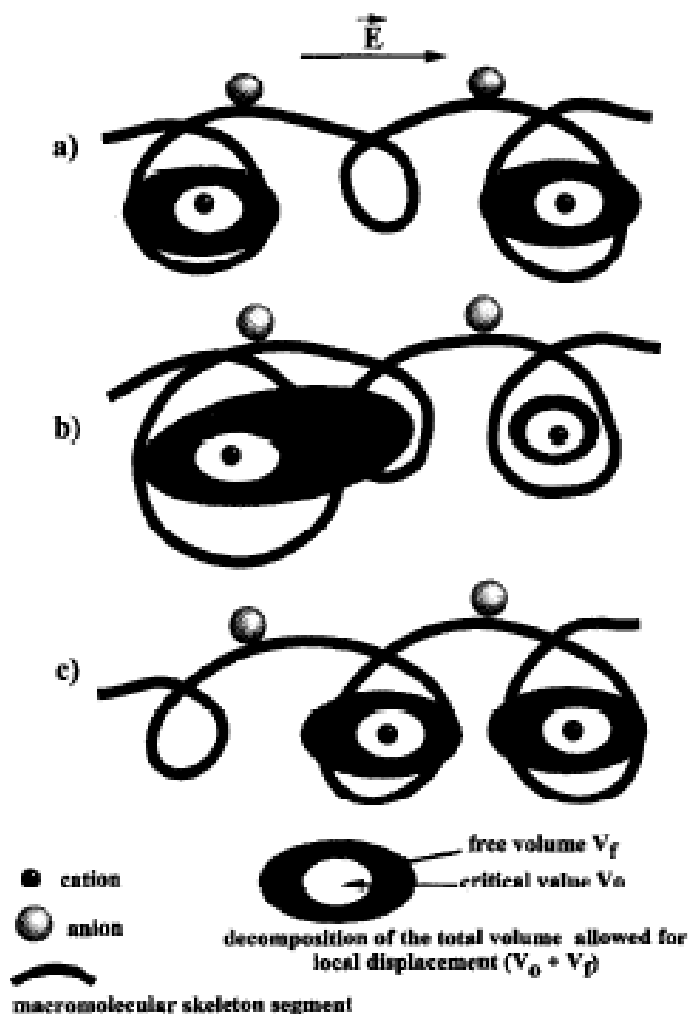


Figure III. 13 Représentation schématique de la migration des cations par le mécanisme de volume libre [Souquet 1996].

### III.3.3 - Conductivité de [BMPyr][TFSI]

#### III.3.3.1 - Influence de la température sur la conductivité de [BMPyr][TFSI]

Généralement dans les solutions aqueuses diluées, une augmentation de la concentration en sels engendre une augmentation de la conductivité suite à la dissociation des sels sous la forme d'ions lors de leur dissolution. Toutefois, pour des concentrations élevées en sels, on peut observer l'inverse : la diminution de la conductivité des solutions est alors expliquée par

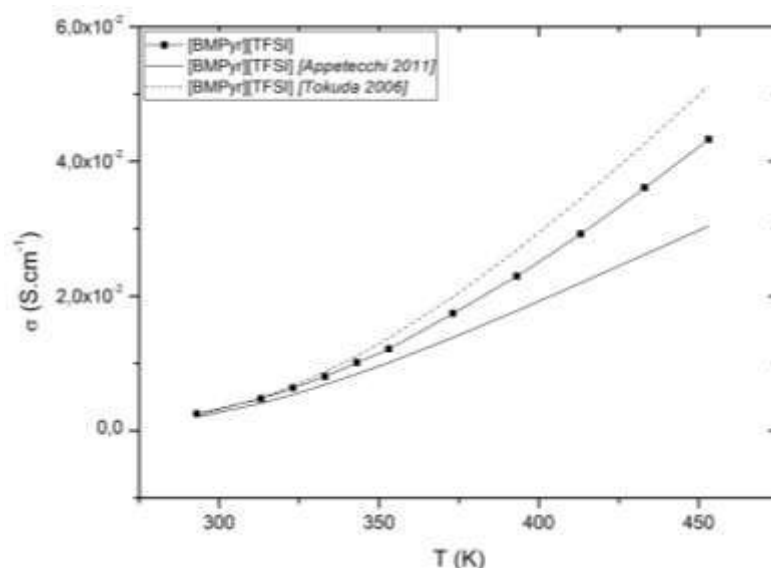
la formation de paires d'ions qui diminuent le nombre effectif de porteurs de charge et, par voie de conséquence, la conductivité. Les analyses conductimétriques des liquides ioniques sont différentes de celles des solutions aqueuses : elles correspondent en premier lieu à des solutions concentrées en sels. Les interactions ioniques étant complexes dans les liquides ioniques (comme par exemple les variations de l'acido-basicité), l'évolution de la conductivité en fonction de la température est généralement beaucoup plus faible et suit les mêmes lois que celles de la viscosité [Abbott 2005].

Dans le Tableau III. 8, nous présentons les valeurs de conductivité du liquide ionique [BMPyr][TFSI] de la littérature comparativement à celles issues de nos expériences. La plage de température sur laquelle nous avons travaillé est beaucoup plus large que celle étudiée dans la bibliographie, notamment sur la partie des températures élevées. De la même manière que pour la viscosité, les valeurs de conductivité peuvent être influencées par la présence d'impuretés et, pour ce qui nous intéresse, par la qualité du séchage du liquide ionique. Les valeurs de conductivité du liquide ionique [BMPyr][TFSI] seul ont été mesurées selon le mode opératoire décrit dans le chapitre II. Les mesures ont été réalisées à l'extérieur de la boîte à gants bien que la cellule de mesure ait été remplie et hermétiquement fermée sous atmosphère inerte en boîte à gants.

<b>Conductivité <math>\sigma * 10^{-3}</math> (S.cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Référence bibliographique</b>
1,77 ± 0,01 (à 20 °C)	[Appetecchi 2011]
1,8 (à 20 °C)	[Appetecchi 2009; Johansson 2010; Montanino 2012]
2,2 ± 5 (à 25 °C)	[MacFarlane 1999; McFarlane 2000]
3,7 (à 30 °C)	[Cheng 2012]
<b>2,48 (à 20 °C)</b>	<b>Résultat expérimental</b>

**Tableau III. 8 Valeurs de la conductivité de [BMPyr][TFSI] : comparaison des valeurs de la bibliographie avec nos résultats expérimentaux.**





**Figure III. 14** Variation de la conductivité en fonction de la température : comparaison de nos valeurs expérimentales mesurées sur l'intervalle [20°C, 180°C] et celles de la littérature [Tokuda 2006; Appetecchi 2011], ces dernières étant tracées à partir des paramètres d'ajustement donnés dans les publications.

Nos valeurs expérimentales sont comparables à celles de la littérature (Figure III. 14) notamment à basse température. Comme nous pouvons le remarquer, les trois courbes démarrent à des valeurs de conductivité très proches mais s'écartent lors de l'augmentation de la température. Les courbes issues de la bibliographie ont été tracées à partir des paramètres d'ajustement de la conductivité donnés par les auteurs. Nos résultats sont encadrés par les deux données choisies ; comme les plages de température utilisées dans la littérature s'arrêtent généralement autour de 100°C, la précision des mesures extrapolées jusqu'à 180°C est donc contestable.

### III.3.3.2 - Loi de variation de la conductivité en fonction de la température

Les mesures de conductivité sur une large gamme de température montrent une conductivité plus importante du liquide ionique dans son état liquide que dans son état solide cristallin. Une augmentation significative de la conductivité est remarquée à partir de la température de fusion du liquide ionique [MacFarlane 1999; McFarlane 2000; Appetecchi 2009; Appetecchi 2011].

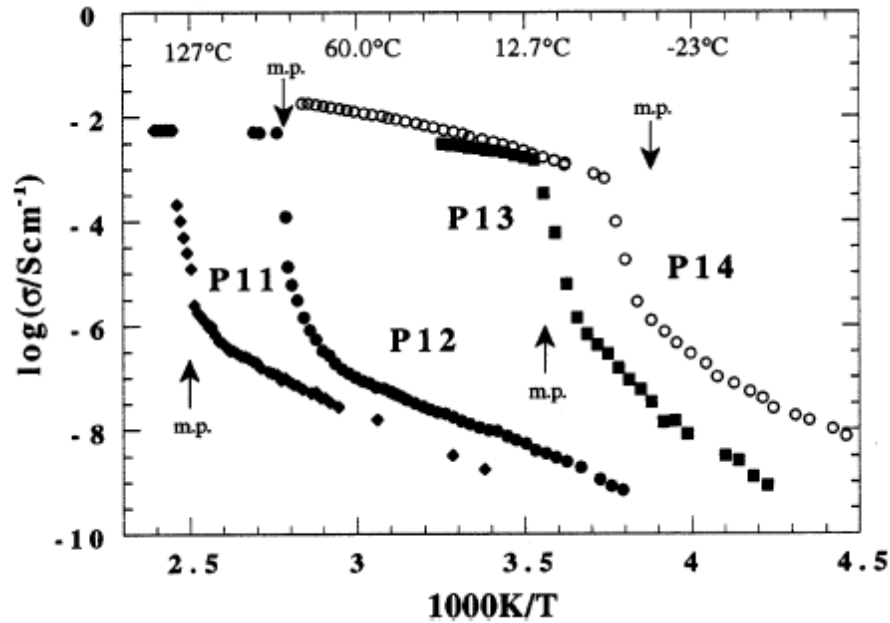


Figure III. 15 Variation de la conductivité en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius de plusieurs liquides ioniques : [BMPyr][TFSI] est ici identifié sous la nomenclature P14. Ce graphique montre une évidente conductivité importante du liquide ionique dans son état liquide (à partir de la température de fusion [MacFarlane 1999; McFarlane 2000])

En corrélant ces résultats avec le modèle de trous qui est le modèle le plus significatif des modèles décrivant le déplacement des espèces au sein des liquides ioniques, nous pouvons comprendre qu'en passant de l'état solide cristallin à l'état liquide les ions s'éloignent les uns des autres, ce qui provoque une amélioration des propriétés de transport du liquide ionique traduite par une augmentation de la conductivité ionique.

Nos expériences réalisées entre 20°C et 180°C montrent que la conductivité du liquide ionique pur augmente en fonction de l'augmentation de la température. Nous avons déjà démontré que la viscosité du liquide ionique obéit à la loi VTF et constatons que la conductivité suit le même modèle comme le montre la Figure III.16.

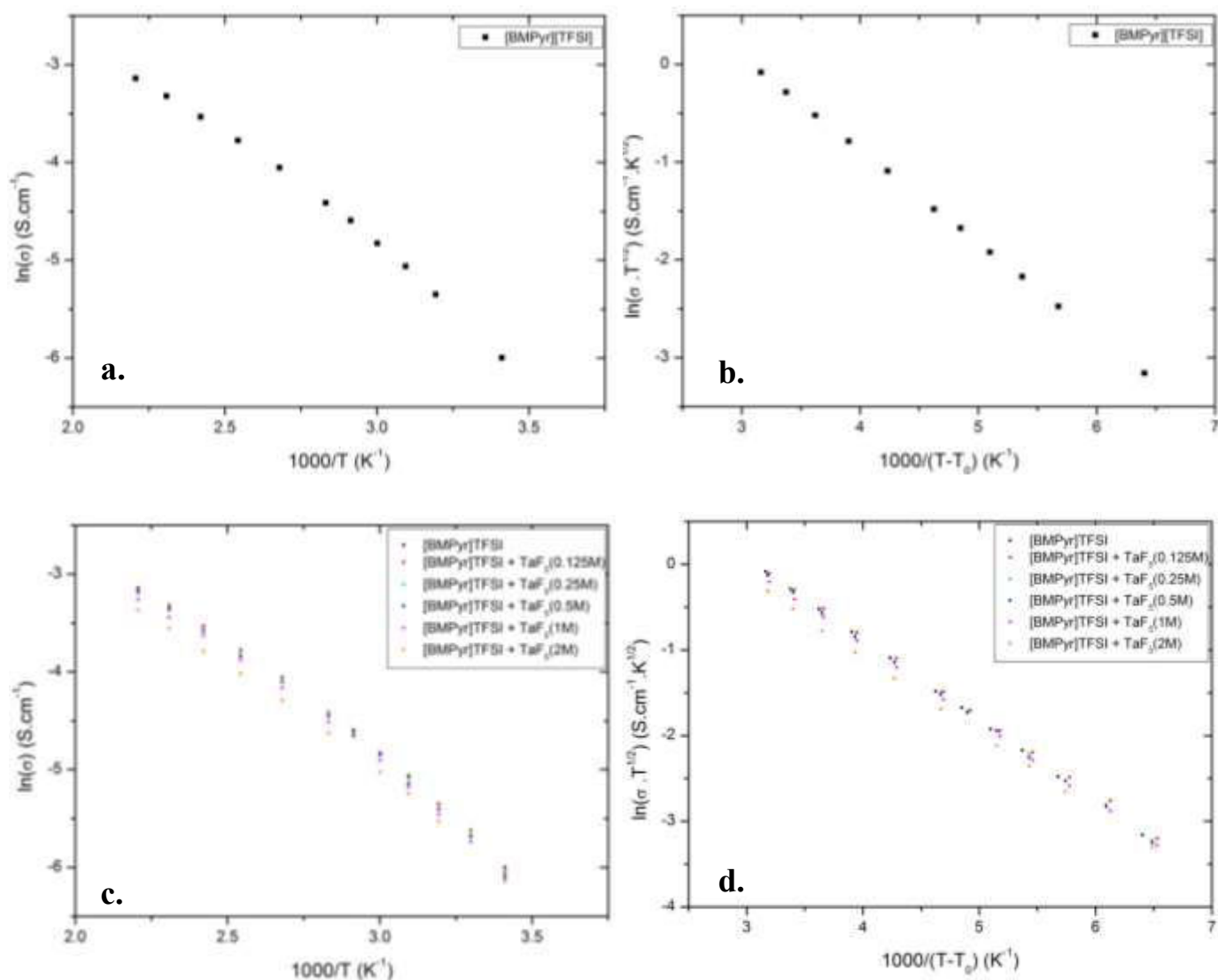


Figure III. 16 Variation de la conductivité ( $\sigma$ ) en fonction de la température ( $T$ ) selon la loi d'Arrhenius (en a. le liquide ionique [BMPyr][TFSI] et en c. le liquide ionique [BMPyr][TFSI] en mélange avec différentes concentrations de  $TaF_5$ ) et selon la loi Vogel - Tammann - Fulcher (VTF) (en b. le liquide ionique [BMPyr][TFSI] et en d. le liquide ionique [BMPyr][TFSI] en mélange avec différentes concentrations de  $TaF_5$ )

Nos valeurs sont en accord tant quantitativement que qualitativement avec la littérature qui montre que la variation de la conductivité en fonction de la température pour [BMPyr][TFSI] obéit à la loi VTF [MacFarlane 1999; McFarlane 2000; Appetecchi 2011]. Le calcul de la pseudo énergie d'activation liée à la diffusion est reportée dans le Tableau III. 10 et comparée à des valeurs de la littérature. Bien que les modèles soient différents notamment parce qu'ils

supposent un facteur pré-exponentiel constant, les valeurs déterminées pour l'énergie d'activation sont proches de la valeur obtenue de notre modélisation VTF.

Echantillon	$E_{\sigma}$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
[BMPyr][TFSI]	7,89
[BMPyr][TFSI] + 0,125M TaF <sub>5</sub>	7,68
[BMPyr][TFSI] + 0,25M TaF <sub>5</sub>	7,74
[BMPyr][TFSI] + 0,5M TaF <sub>5</sub>	7,79
[BMPyr][TFSI] + 1M TaF <sub>5</sub>	7,65
[BMPyr][TFSI] + 2M TaF <sub>5</sub>	7,50

Tableau III. 9 Valeurs de la pseudo-énergie d'activation  $E_{\sigma}$  calculées à partir de la pente de la variation de la conductivité en fonction de la température selon la loi VTF.

Référence bibliographiques	Droite de régression linéaire (VTF)	Coef de regression	$E_{\eta}$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
[Appetecchi 2011]	* $\sigma = (2,00 \pm 0,07) * 10^{-1} \exp\left(-\frac{44 \pm 1 * 10^{-3}}{k_B(T-(182 \pm 2))}\right)$	----	4,59
[Tokuda 2006]	* $\sigma = (5,6 \pm 0,2) * 10^{-1} \exp\left(-\frac{(6,75 \pm 0,14) * 10^2}{(T-(171 \pm 1))}\right)$	----	6,00
Valeur expérimentale	$\ln(\sigma \cdot T^{1/2}) = 2,9205 - 0,9494 * 10^3 / (T - T_0)$	1	7,89

Tableau III. 10 Tableau présentant les équations des courbes de régression en fonction de  $1/(T-T_0)$  et les coefficients de régression du liquide ionique [BMPyr][TFSI] calculés à partir de notre expérience et ceux de la bibliographie selon la loi VTF. Il regroupe aussi les valeurs calculées des énergies d'activation  $E_{\eta}$ . Les astérisques (\*) marquent les équations données par la littérature, le reste est le résultat de nos calculs. (1eV = 1,6022\*10<sup>-19</sup> J et la constante de Boltzmann :  $k_b = 1,380650 * 10^{-23}$  J/K)

### III.3.3.3 - Comparaison de la conductivité théorique avec les résultats expérimentaux

Sur la Figure III. 17 est représentée la variation de la conductivité mesurée par la technique d'impédance par rapport à la conductivité théorique calculée à l'aide de l'équation (Equation III. 15) donnée par Abbott [Abbott 2005; Zhao 2009] qui est basée sur le modèle de trous des liquides ioniques. Dans cette équation, nous avons utilisé les valeurs de la masse volumique en fonction de la température de la littérature [Pereiro 2009]. Les rayons du cation et de l'anion sont calculés à partir des valeurs des volumes molaires du cation et de l'anion du liquide ionique [BMPyr][TFSI] données dans la littérature [Johansson 2010]. La courbe montre que la variation de la conductivité mesurée en fonction de la conductivité calculée forme une régression presque linéaire et dont l'équation est :  $y = 1,11x + 0,0017$  avec  $r^2 = 0,9993$ . Elle indique que la conductivité mesurée est supérieure à la conductivité théorique.

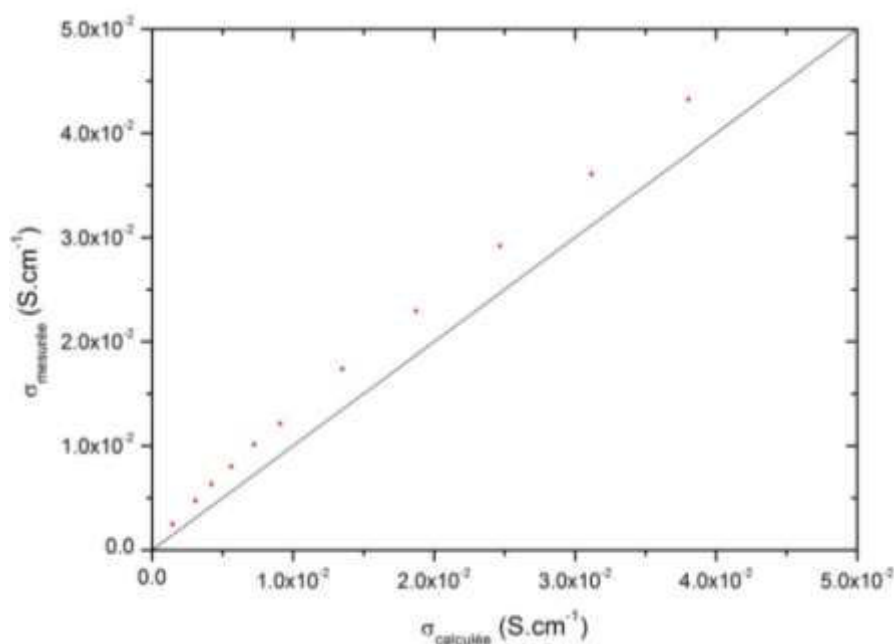


Figure III. 17 Variation de la conductivité mesurée en fonction de la conductivité théorique calculée par l'équation proposée par Abbott sur le modèle de théorie de trous. La droite noire est la droite du rapport idéal. Les points rouges correspondent aux valeurs calculées par la formule d'Abbott.

Sur la base de l'expérience, l'approche théorique de la conductivité est inférieure à la conductivité réelle du liquide ionique. Deux paramètres peuvent être responsables de ce fait : les interactions entre anions et cations ne sont pas négligeables contrairement à ce qui a été supposé dans l'équation de la conductivité théorique ou la concentration en porteurs de charges ne correspond pas à une dissociation totale mais qu'il demeure une certaine quantité de paires d'ions. L'appariement d'ions sera discuté avec la loi de Walden dans le paragraphe suivant.

### III.3.3.4 - Corrélation conductivité/viscosité selon la loi de Walden

La conductivité et la viscosité sont liées par la loi de Walden selon la relation suivante [Hanna 2008; Austen Angell 2012; Billy 2012]:

**équation III. 20** 
$$\sigma \cdot V_m \cdot \eta = cte$$

avec :

$\sigma$  : conductivité ionique (S.cm<sup>-1</sup>),

$V_m$  : volume molaire (cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>),

$\eta$  : viscosité dynamique (mPa.s ou cP).

La loi de Walden est la variation de conductivité équivalente en fonction de la fluidité.

La conductivité équivalente  $\Lambda$  exprimée en S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> est calculée par la relation suivante :

**équation III. 21** 
$$\Lambda = \sigma \cdot \frac{M}{\rho}$$

où  $M$  est la masse molaire exprimée en g.mol<sup>-1</sup> et  $\rho$  est la masse volumique en g.cm<sup>-3</sup>.

La fluidité est l'inverse de la viscosité dynamique et est exprimée en Poise<sup>-1</sup>.

Selon Walden, les liquides ioniques sur ce diagramme (Figure III. 18) sont comparés à une solution de KCl à 1mol.L<sup>-1</sup> qui représente la séparation idéale cation-anion (dissociation complète) pour une meilleure conductivité. Si la variation de la conductivité équivalente par

rapport à la fluidité est corrélée avec celle de KCl, les cations et anions du liquide ionique sont séparés et la conductivité est considérée comme idéale, ces liquides ioniques étant classés sous le nom de bons liquides ioniques. Si cette variation est en dessous de la variation de KCl, les cations et les anions sont partiellement ou totalement groupés en paires d'ions et la conductivité dans ce cas est beaucoup plus faible. Ce sont les mauvais liquides ioniques.

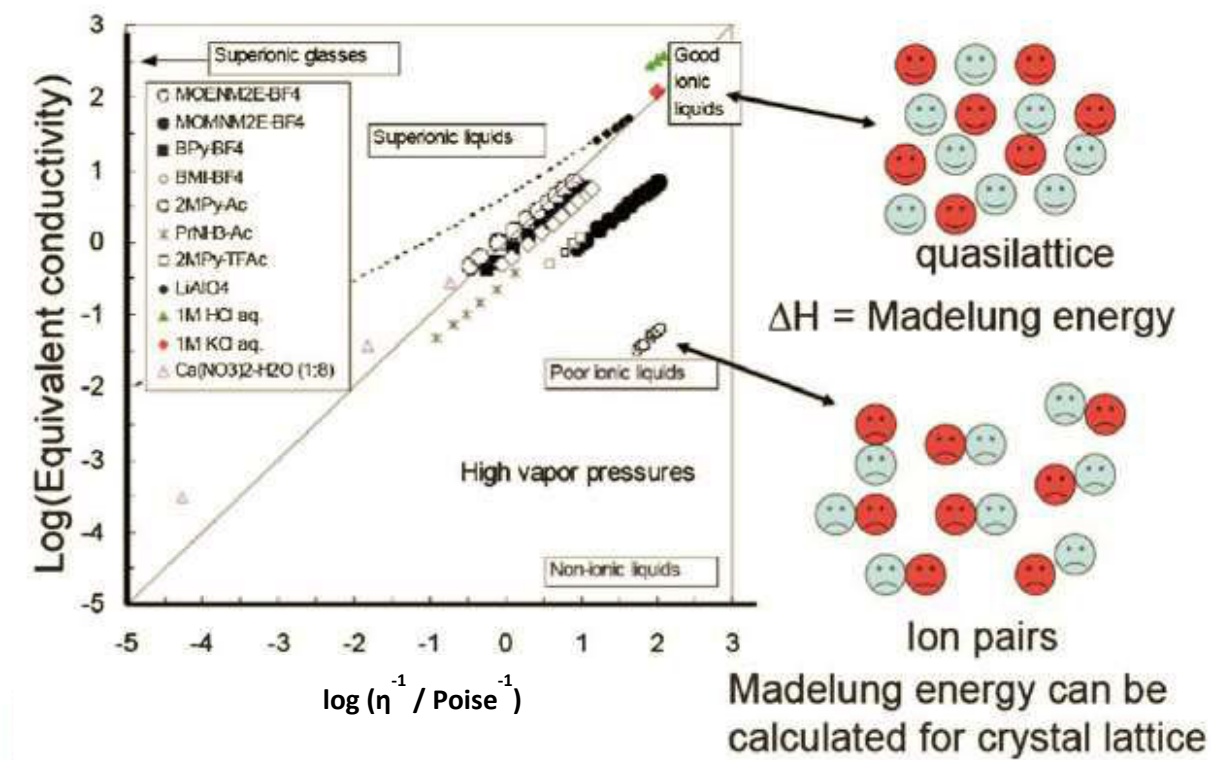


Figure III. 18 Représentation de Walden montrant la classification des liquides ioniques en superioniques, bons et mauvais liquides ioniques et la relation entre une conductivité équivalente faible et une iconicité faible [Austen Angell 2012].

Les valeurs de la littérature de la masse volumique du liquide ionique [BMPyr][TFSI] sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. Pour le calcul de la conductivité équivalente, nous avons utilisé des valeurs de la masse volumique du liquide ionique [BMPyr][TFSI] de la littérature [Pereiro 2009; Vranes 2012] pour la gamme de température de 20°C à 180°C. La masse molaire du liquide ionique est prise égale à 422,41 g.mol<sup>-1</sup> [Johansson 2010].

$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Références bibliographiques
1,399 (à 20°C)	[Johansson 2010; Appetecchi 2011; Montanino 2012; Vranes 2012]
1,401 (à 25°C) 1,355 (à 77°C)	[Paulechka 2010]
1,41 (à 20°C)	[McFarlane 2000]
1,399 (à 20°C)	[Pereiro 2009]

**Tableau III. 11 Valeurs de la masse volumique du liquide ionique [BMPyr][TFSI] selon la bibliographie.**

La variation selon la loi de Walden de la conductivité équivalente (Equation III. 21) en fonction de la fluidité montre que notre liquide ionique est légèrement en dessous de la courbe idéale de KCl (1 mol.L<sup>-1</sup>). Cela signifie que le liquide ionique n'est pas loin de l'idéalité (séparation complète cation/anion) mais qu'il contient toutefois un certain nombre de paires d'ions qui éventuellement influent sur la valeur de sa conductivité. Quant à la variation en fonction de la température du couple conductivité équivalente / fluidité, nous remarquons que cette variation augmente en fonction de la température et s'écarte de la droite représentant KCl (1 mol.L<sup>-1</sup>). Phénoménologiquement, plus la température augmente, plus on a tendance à former des paires d'ions au lieu d'éloigner les cations / anions si on se base uniquement sur la théorie d'éloignement des ions en fonction de la température. Si on augmente la distance interionique en augmentant la température, on provoque toutefois un mouvement des cations et des anions. Ce mouvement peut être à l'origine de la formation des paires d'ions. Dans le cas de ce liquide ionique, l'écartement par rapport à la droite de KCl n'est pas important (équation de la droite de régression :  $y = 0,8772x - 0,1248$  avec  $r^2 = 0,9999$ ), cela ne nous posera pas de problème quant à la température maximale d'utilisation du liquide ionique.



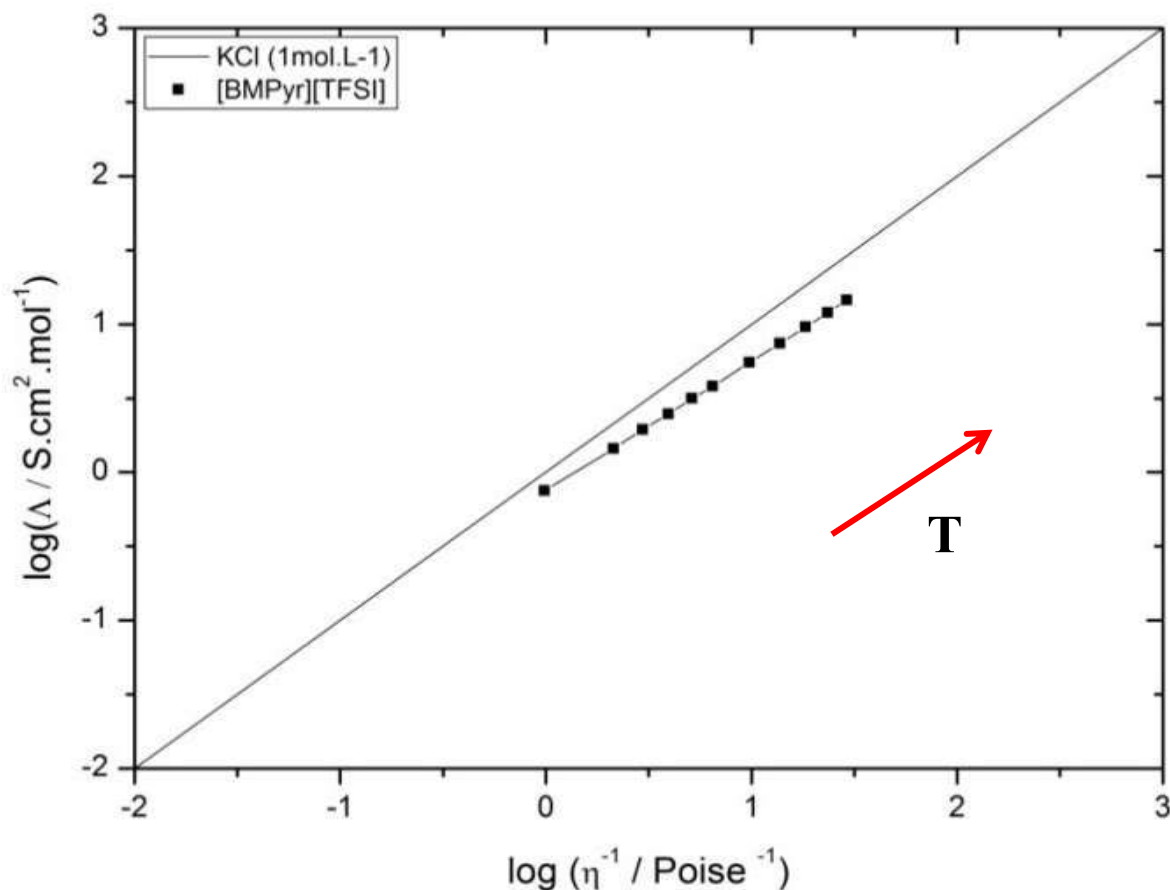


Figure III. 19 Caractérisation de Walden du liquide ionique [BMPyr][TFSI]

La courbe de Walden pour [BMPyr][TFSI] est comparable à celles des références bibliographiques [Appetecchi 2011; Montanino 2012; Moreno 2013].

L'écart par rapport à l'idéalité de la loi de Walden qui traduit une part de paires d'ions dans l'électrolyte permet de comprendre la différence existant par rapport la conductivité théorique calculée : la conductivité théorique est sous-estimée car il existe une partie des cations-anions appariés.

### III.3.4 - Influence de la concentration en sel de tantale ( $\text{TaF}_5$ )

Nous avons observé précédemment dans ce chapitre que la viscosité de l'électrolyte augmente en fonction de l'ajout du sel  $\text{TaF}_5$  et varie de manière croissante en fonction de la

concentration du sel. Quant à la conductivité, elle est liée à l'état chimique des molécules. En effet, si le sel de tantale ajouté au liquide ionique reste sous sa forme neutre (non dissociée), les valeurs de la conductivité ne seront pas modifiées par l'ajout d'espèces mais à cause de la modification que ces espèces entraînent sur la mobilité par exemple. Inversement, si le sel de tantale se transforme en une forme ionique au contact du liquide ionique ou en fonction de l'augmentation de la température, la variation de la conductivité dépendra de la nouvelle espèce pour ce qui intéresse sa charge et sa mobilité.

L'ajout d'ions métalliques [Wang 2014] à un liquide ionique fait varier les propriétés de transport de ce dernier. L'ensemble de ces propriétés dépend étroitement de la solvation des ions métalliques dans le liquide ionique considéré comme solvant. La conductivité du sel de zinc [Simons 2013]  $Zn(DCA)_2$  dans l'électrolyte - liquide ionique ([EMIm][DCA]) et eau - est plus élevée que celle de  $ZnCl_2$  dans le même électrolyte. En effet, si l'anion du sel métallique est le même que celui du liquide ionique, les propriétés de solvation demeurent meilleures que si les anions sont différents. Lorsque le sel est mieux solubilisé dans le solvant, il en résulte une meilleure conductivité du mélange. En règle générale, si on ajoute un sel métallique à un liquide ionique, la conductivité du mélange diminue au contraire de l'ajout de sel à un électrolyte aqueux ou organique où la conductivité augmente. Par exemple, l'ajout du sel LiTFSI au liquide ionique [BMPyr][TFSI] [Cheng 2012] induit une diminution de la conductivité même si pour le même sel dans un solvant organique, le sel étant conducteur, il provoque alors une augmentation de la conductivité. Cela est expliqué par une augmentation de la viscosité de l'électrolyte mélangé (liquide ionique et sel métallique) par rapport au liquide ionique seul.

Pour la mesure de la conductivité et du coefficient de diffusion par RMN d'un mélange binaire de liquides ioniques formés d'un même cation [MPPyr] et deux anions différents TFSI et FSI et du sel de lithium LiTFSI, l'ajout du sel de lithium a engendré une diminution de la conductivité de l'ensemble. L'ajout de l'anion FSI engendre une augmentation de la diffusion du sel de lithium LiTFSI [Wang 2014]).

La Figure III. 20 montre la variation de la conductivité en fonction de la température du liquide ionique et en fonction de la concentration en sel de tantale. A température fixée, la

conductivité du mélange est inférieure à celle du liquide ionique seul quelque soit la concentration en sel de tantale et quelque soit la température de mesure ce qui est cohérent avec l'augmentation de la viscosité des mélanges par rapport à la viscosité du liquide ionique comme il a été montré précédemment. Les valeurs expérimentales de ces courbes ont été reportées dans le Tableau III. 12 ; la conductivité du liquide ionique et des mélanges avec le sel de tantale augmente d'un facteur 17 quand la température passe de 20°C à 180°C. Remarquons que sur la plage 20°C à 120°C, conductivité et viscosité varient d'un facteur environ 9 ce qui traduit une bonne corrélation ; visiblement, une loi de type Walden pourrait s'appliquer aux mélanges.

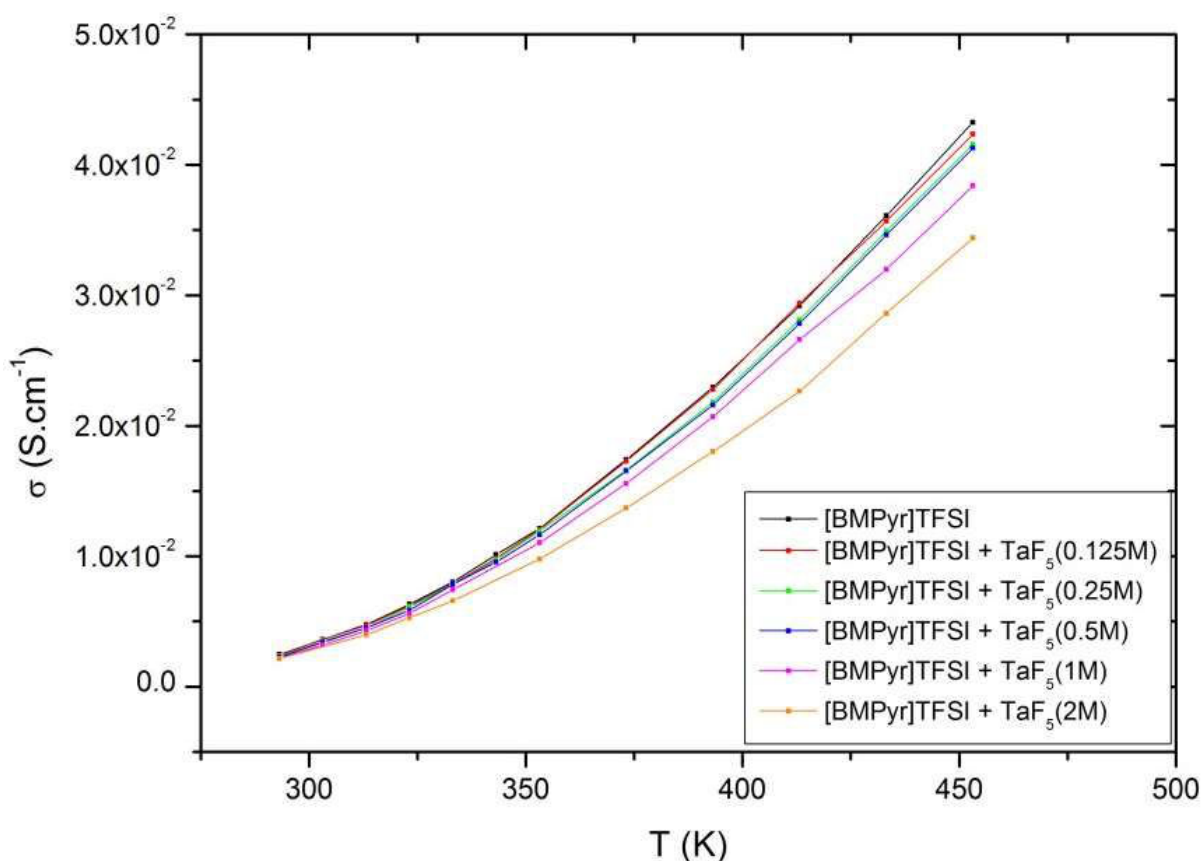


Figure III. 20 Variation de la conductivité en fonction de la température du liquide ionique [BMPyr][TFSI] seul et en mélange avec le sel de tantale  $TaF_5$  à différentes concentrations.

Echantillons	$\sigma * 10^{-3} \text{ (S.m}^{-1}\text{)}$					
	20°C	30°C	40°C	80°C	120°C	180°C
[BMPyr]TFSI	2,48		4,74	12,11	22,95	43,26
[BMPyr]TFSI + TaF <sub>5</sub> (0,125M)	2,38	3,64	4,71	12,06	22,8	42,35
[BMPyr]TFSI + TaF <sub>5</sub> (0,25M)	2,33	3,35	4,5	11,93	21,83	41,58
[BMPyr]TFSI + TaF <sub>5</sub> (0,5M)	2,27	3,39	4,49	11,64	21,6	41,27
[BMPyr]TFSI + TaF <sub>5</sub> (1M)	2,19	3,23	4,26	11,01	20,69	38,29
[BMPyr]TFSI + TaF <sub>5</sub> (2M)	2,15		3,97	9,79	18,02	34,4
Ecart (%)	10,5		18,5	23	26,5	23

**Tableau III. 12 Conductivité du liquide ionique [BMPyr]TFSI seul et en mélange avec le sel de tantale TaF<sub>5</sub> à différentes températures.**

Comme le montre graphiquement la Figure III. 21, à basse température (20°C), même si la conductivité varie de manière continue avec la concentration en sel de tantale, l'amplitude de variation est faible. On retrouve un effet déjà souligné pour la viscosité : le sel de tantale semble peu interagir avec le liquide ionique. Ce phénomène est encore vérifié à 180°C tout au moins pour des concentrations allant jusqu'à 0,5M. Comme pour la viscosité, si nous traçons les variations relatives par rapport aux concentrations en TaF<sub>5</sub> pour chaque température, Figure III. 22, nous observons que la variation relative de conductivité est pratiquement proportionnelle à la concentration en TaF<sub>5</sub> à partir de 40°C. Ce fait contribue à prouver que les interactions avec le liquide ionique sont faibles dans la mesure où l'accroissement de la concentration en sel de tantale jusqu'à près de la moitié de celle du liquide ionique ne contribue qu'à une diminution continue de la conductivité qu'au maximum de l'ordre de 20% pour 2M de TaF<sub>5</sub>. En effet, la concentration du liquide ionique est de 5mol.L<sup>-1</sup> alors que celle du sel TaF<sub>5</sub> varie jusqu'à 2 mol.L<sup>-1</sup>. La quantité de TaF<sub>5</sub> dans le liquide ionique est donc très importante.

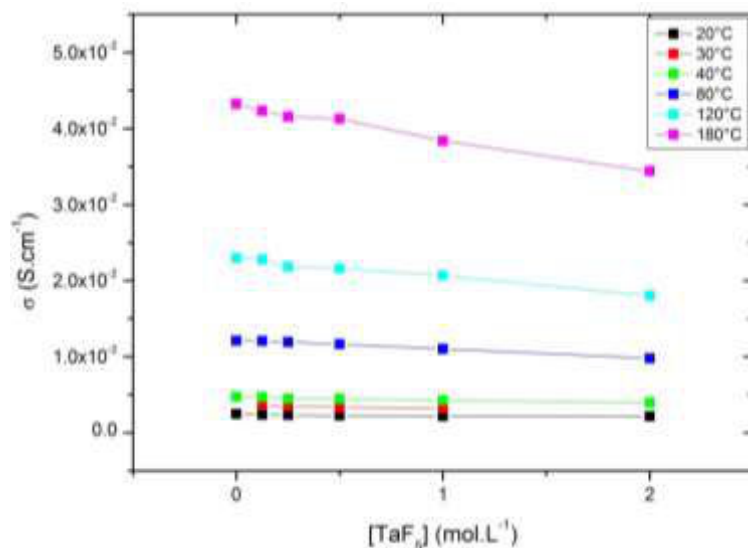


Figure III. 21 Conductivité en fonction de la concentration du sel de tantale (TaF<sub>5</sub>) en solution avec le liquide ionique [BMPyr][TFSI] en fonction de la température.

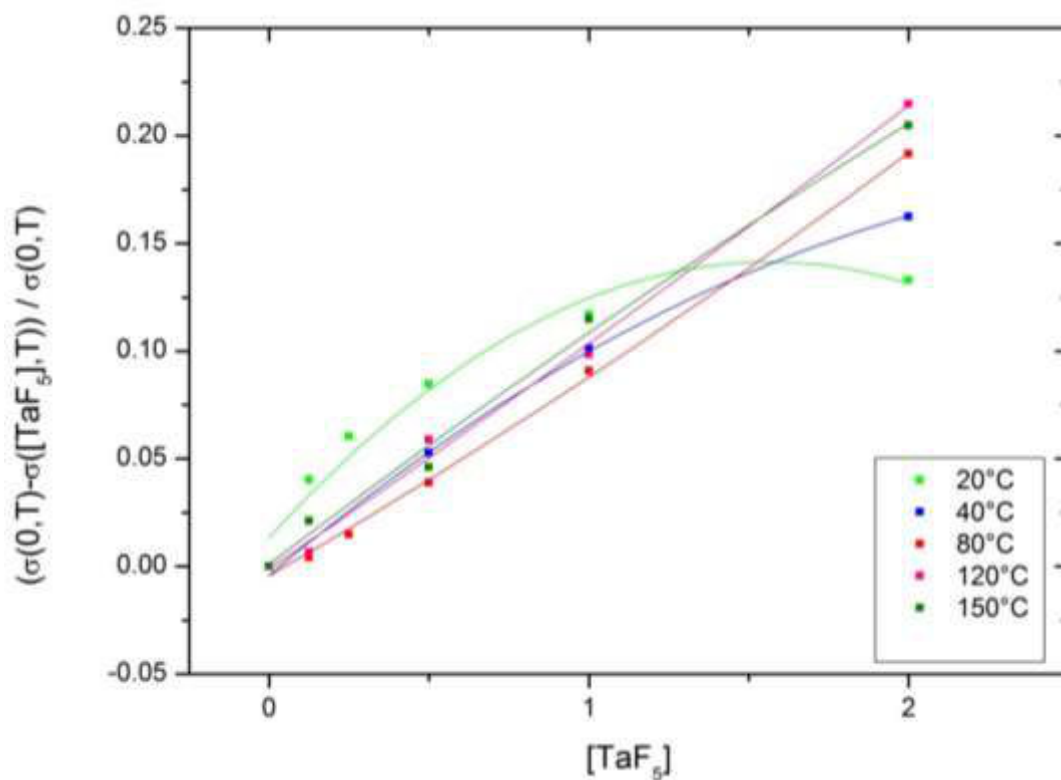


Figure III. 22 Variations relatives de la conductivité en fonction de la concentration en TaF<sub>5</sub> pour différentes températures.

Nous n'avons pas pu réaliser des mesures de viscosité sur une plage de température aussi large que pour la conductivité durant ce travail de thèse (entre 20°C et 180°C) car le bain thermostatique qu'on utilisait pour les mesures de viscosité réalisées en boîte ne permettait pas de dépasser 120°C après calibration de la température réelle dans la cellule.

En conclusion, toutes les observations expérimentales nous conduisent à croire que TaF<sub>5</sub> ne se dissocie pas dans le liquide ionique bien qu'il s'y solubilise et que l'abaissement de la conductivité résulte de la gêne au déplacement des espèces ioniques dans les vides moléculaires du liquide ionique.

### III.3.5 - Influence de l'ajout du sel de lithium (LiF)

Dans cette partie, nous allons étudier la variation de la conductivité de mélanges contenant le sel de lithium LiF en fonction de la température. Effectivement, nous avons ajouté ce sel au mélange [BMPyr][TFSI] / TaF<sub>5</sub> pour donner une source de fluorures au bain électrolytique lors des expériences d'électrodéposition.

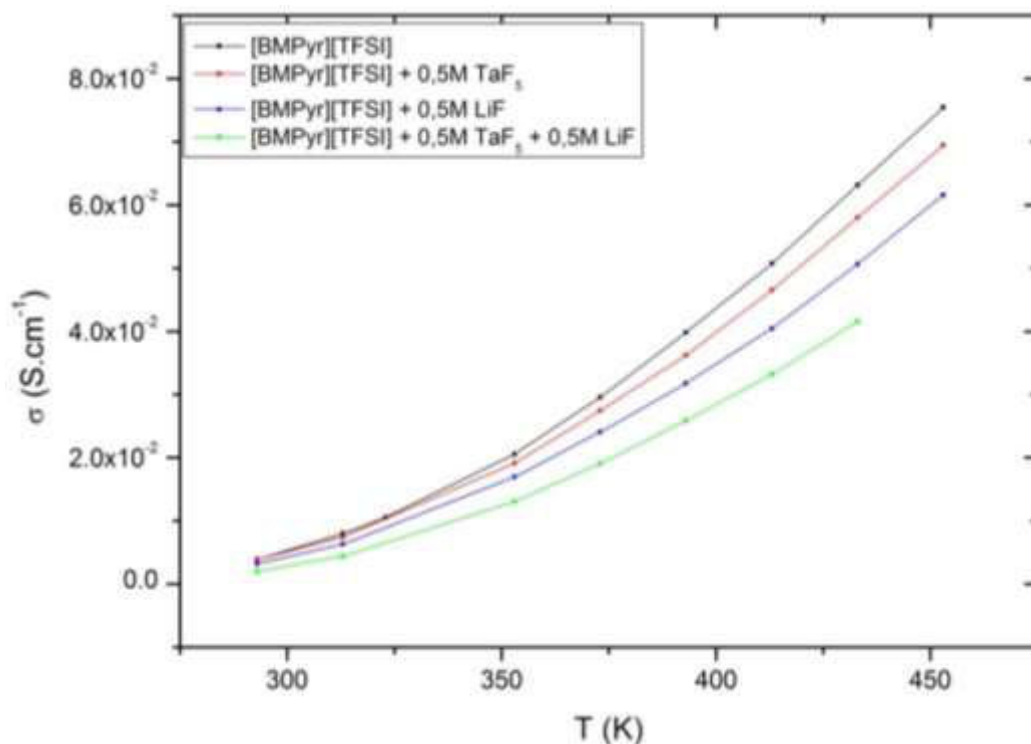


Figure III. 23 Variation de la conductivité en fonction de la température

Dans la littérature, la conductivité de l'électrolyte [BMPyr][TFSI] / LiTFSI diminue en fonction de la concentration de LiTFSI ajouté. Plus on ajoute de sel de lithium, plus la conductivité de l'électrolyte diminue [Cheng 2012]. Pour le cation  $\text{Li}^+$ , les coefficients de diffusion dans des liquides ioniques sont inférieurs aux coefficients de diffusion dans des solvants organiques [Giroud 2008; Giroud 2009]. Les coefficients de diffusion en milieu liquide ionique sont de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et de  $10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  dans les milieux aqueux.

Dans le cadre de notre étude, nous constatons que les conductivités des mélanges qui contiennent le sel LiF sont inférieures aux conductivités du liquide ionique pur ; la variation est dans l'ordre suivant :

$$\sigma (*\text{LI}) > \sigma(\text{LI}+\text{TaF}_5) > \sigma(\text{LI}+\text{LiF}) > \sigma(\text{LI}+\text{TaF}_5+\text{LiF})$$

\*LI : liquide ionique

L'effet du lithium sur la diminution de la conductivité est plus important que celui du  $\text{TaF}_5$ . Nous n'avons pas mesuré la viscosité du mélange [BMPyr][TFSI]/LiF pour conclure sur l'effet de la viscosité du mélange comme ce qu'on a fait pour les mélanges avec le sel de tantale. Mais nous pouvons conclure que le sel LiF empêche la mobilité des cations et des anions du liquide ionique plus que le sel de tantale à même concentration, ce qui provoque cette diminution de conductivité.

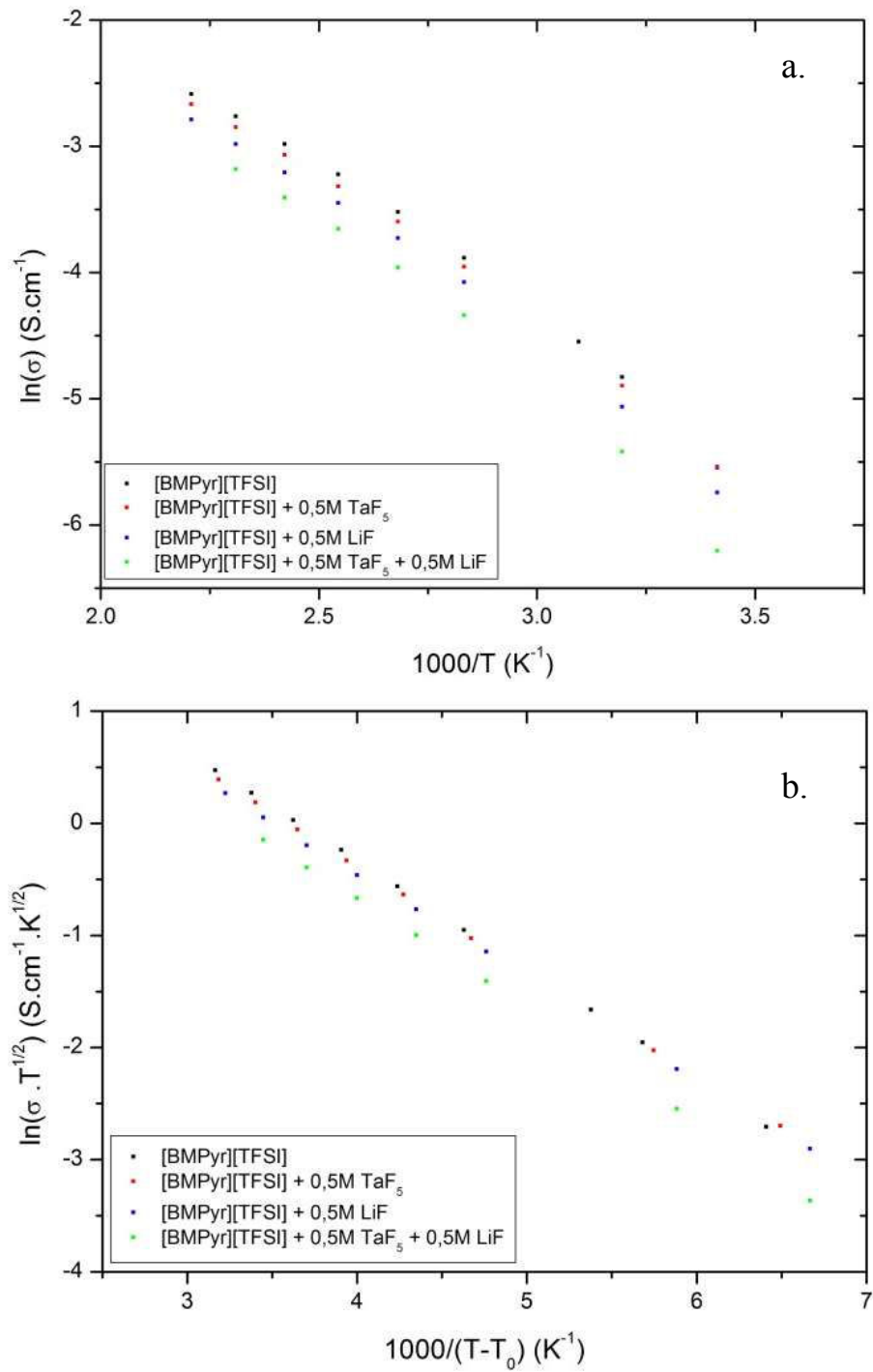


Figure III. 24 Variation de la conductivité en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius (en a.) et selon la loi VTF (en b.)



La variation de la conductivité des mélanges qui contiennent le sel de lithium suit de même la loi de VTF et non pas celle d'Arrhenius.

### III.4 - Fenêtre de stabilité électrochimique

La fenêtre de stabilité électrochimique est limitée par la borne cathodique et la borne anodique du liquide ionique qui correspondent à la dégradation du cation et de l'anion du liquide ionique respectivement. Les impuretés contribuent à une diminution de la largeur de la fenêtre électrochimique. La présence d'eau et d'oxygène favorise cette diminution du côté cathodique [Randström 2007; Randström 2008]. Le séchage sous vide à haute température élimine les traces d'impuretés éventuelles de solvants et d'eau. La détermination de la fenêtre électrochimique se fait par la méthode de voltampérométrie. Dans le des liquides ioniques les bornes sont définies par une densité de courant de  $\pm 1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [Ohno 2005]. La fenêtre électrochimique dépend de facteurs thermodynamiques et de facteurs cinétiques. Les surtensions d'oxydation et de réduction dépendant de la nature du matériau d'électrode, la stabilité électrochimique est aussi une fonction de la nature de l'électrode de travail.

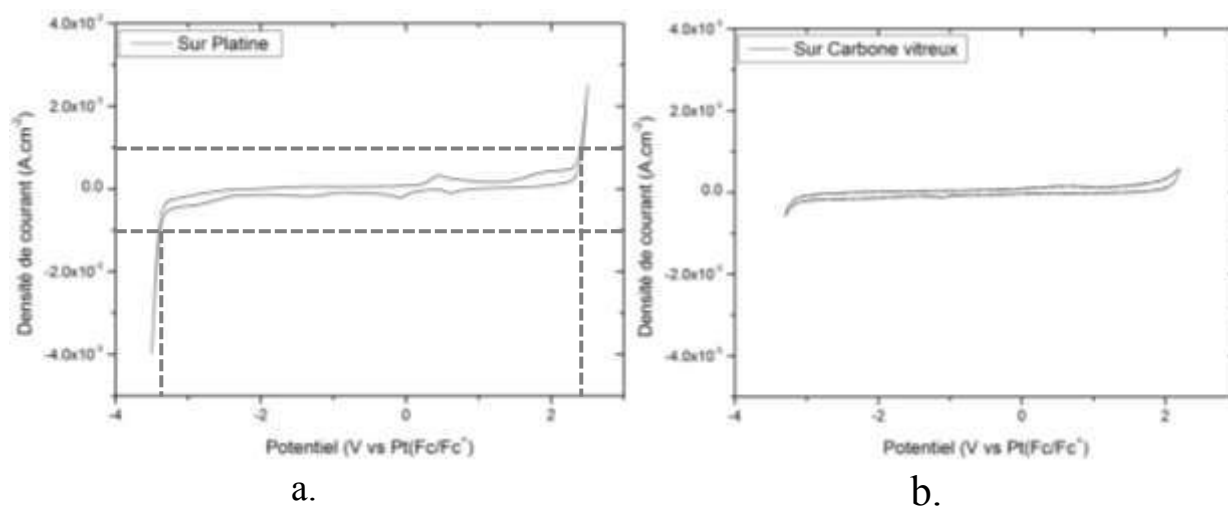


Figure III. 25 Fenêtre électrochimique du [BMPyr][TFSI] sur une électrode de platine (en a.) et sur une électrode en carbone vitreux (en b.) à 40°C par voltampérométrie cyclique avec une vitesse de balayage de  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La fenêtre de stabilité électrochimique de [BMPyr][TFSI] est comprise entre -3,4 V (vs Pt - Fc/Fc<sup>+</sup>) et 2,35 V (vs Pt - Fc/Fc<sup>+</sup>) comme le montre la Figure III. 25. a. ce qui représente une largeur de 5,75V.

Dans la littérature, la largeur de la fenêtre de stabilité électrochimique de ce liquide ionique a été mesurée à 5,8V avec une quasi électrode référence en platine [Borisenko 2009]. Elle est comprise entre -3,8V et 2V [Appetecchi 2009; Borisenko 2009; Appetecchi 2011; Montanino 2012] et de 5V de large sur une électrode de travail en carbone vitreux [MacFarlane 1999].

### III.5 – Analyses de l'électrolyte par spectroscopies vibrationnelles

#### III.5.1 – Introduction

Nous avons étudié dans le cadre de cette thèse les variations moléculaires occurrence au sein de la solution électrolytique. Nous avons cherché les variations éventuelles en fonction de la température et en fonction du passage du courant dans la solution. Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus par trois techniques d'analyses moléculaires, les spectroscopies infra-rouge et Raman ainsi que par RMN. Nous cherchons ainsi si les molécules se dégradent et forment d'autres composés aussi bien que la formation de nouvelles espèces en solution après libération des fluorures provenant de la réduction du sel de tantale. Nous avons des données de la littérature concernant le liquide ionique seul et le sel de tantale et l'objectif est de chercher des différences dans les réponses des techniques d'analyses mentionnées par rapport aux données bibliographiques de ces deux composés. La structure de la molécule du liquide ionique [BMPyr][TFSI] est rappelée ci-dessous :

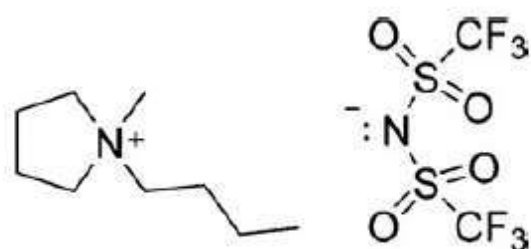


Figure III. 26 – Schéma de la structure moléculaire du liquide ionique formé du cation 1-butyl 1-méthyl pyrrolidinium et de l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [Cheng 2012].

### III.5.2 – Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du liquide ionique [BMPyr][TFSI] (Figure III. 27) sera interprété de la façon suivante: le cation butyle méthyle pyrrolidinium du liquide ionique en question contient des liaisons C-H et C-N. Les raies correspondantes aux liaisons C-H sont à  $2967,84\text{cm}^{-1}$  et  $2882\text{ cm}^{-1}$ . Les raies à  $1477,01\text{cm}^{-1}$ ,  $1354,98\text{cm}^{-1}$  et  $2192,76\text{cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons C-N. Quant à l'anion bis(trifluorométhylsulfonyle)imide, la raie à  $1183,08\text{cm}^{-1}$  est celle de la liaison C-F, la raie à  $1133,09\text{cm}^{-1}$  correspond à S=O, la raie à  $1054,44\text{ cm}^{-1}$  correspond à la longueur d'onde de la liaison S-N et les deux raies à  $822,77\text{cm}^{-1}$  et à  $762,45\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la liaison C-F. Les raies à  $3640,75\text{cm}^{-1}$  et à  $3561,96\text{cm}^{-1}$  correspondent soit à des liaisons O-H ou bien N-H. Les résultats sont analysés et comparés d'après la littérature [Lin-Vien 1991; Jagadeeswara Rao 2009]

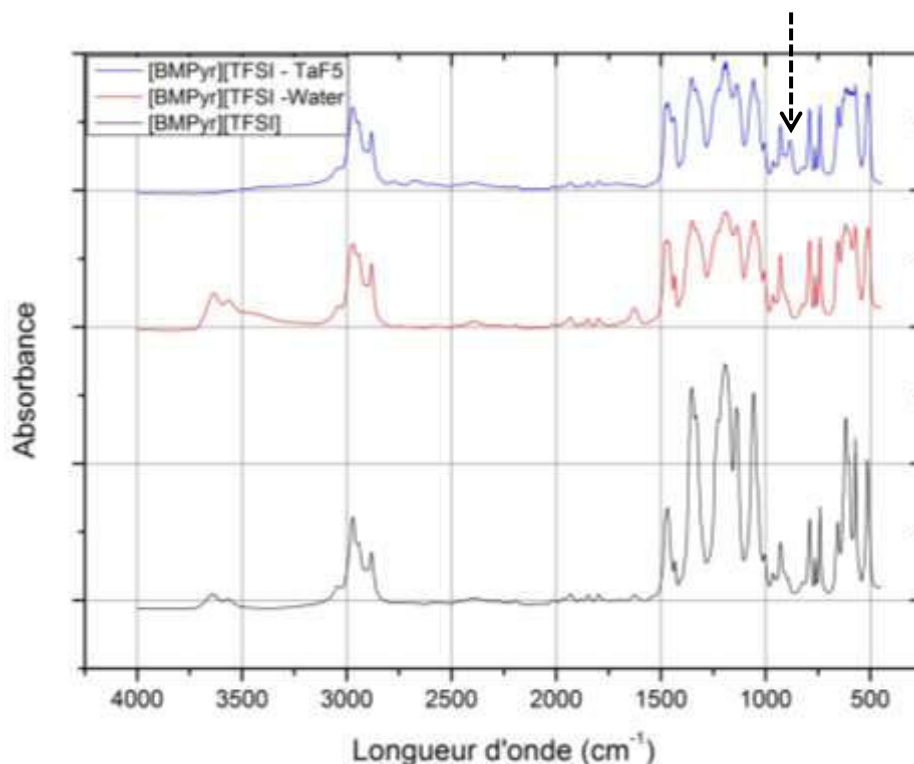


Figure III. 27 Spectres infrarouge de trois solutions : le liquide ionique [BMPyr][TFSI] après séchage, le liquide ionique après injection d'eau et le mélange du même liquide ionique avec le sel de tantale TaF<sub>5</sub>.

Les analyses montrent que la différence de réponse entre le liquide ionique seul ou en mélange avec le sel de tantale est au niveau de deux raies. La raie à  $1621,51\text{cm}^{-1}$  disparaît dans les mélanges qui contiennent  $\text{TaF}_5$  et une deuxième raie apparaît à  $883,45\text{cm}^{-1}$  dont les liaisons correspondantes n'ont pas été identifiées par cette technique à cause de l'absence de donnée de la littérature pour cette longueur d'onde. Notons que nous avons analysé les mélanges avant et après les expériences de voltampérométrie cyclique et d'électrodépôt pour détecter les changements qui surviennent au sein de l'électrolyte suite aux conditions expérimentales à haute température et suite aux réactions d'oxydo-réduction. Nous n'avons trouvé aucune différence entre les différents mélanges. En plus, puisque cette technique de détection n'est pas quantitative, nous n'avons pas pu tirer des conclusions quant à l'effet de la concentration en sel de tantale  $\text{TaF}_5$  ajouté.

Nous nous sommes intéressés par l'analyse des solutions avant et après exposition aux conditions expérimentales pour déterminer des produits solubles résultants de la réduction du sel de tantale  $\text{TaF}_5$  et des produits formés en solution par la réaction du sel de tantale ( $\text{TaF}_5$ ) avec les ions fluorures libérés pour produire éventuellement des sels tels que  $\text{TaF}_6^-$  et  $\text{TaF}_7^{2-}$ . Les analyses des solutions après exposition aux conditions expérimentales n'ont donné aucune raie supplémentaire autre que celle détectée lors de l'ajout de  $\text{TaF}_5$ .

Les spectres infrarouges ne donnant pas de résultats détaillés sur les modifications moléculaires de l'électrolyte, nous avons cherché à compléter nos observations avec des analyses par spectroscopie Raman.

### III.5.3 – Spectroscopie Raman

Le spectre (Figure III. 28) résultant de l'analyse du liquide ionique  $[\text{BMPyr}][\text{TFSI}]$  montre une corrélation de nos résultats avec ceux de la littérature [Kanatani 2011]. L'ajout de sel de tantale  $\text{TaF}_5$  au liquide ionique provoque une fluorescence en spectroscopie Raman. Ce qui empêche l'obtention d'un spectre correspondant à ce mélange. Le mélange formé du liquide ionique et du sel de lithium ( $\text{LiF}$ ) présente le même spectre que celui du liquide ionique seul. Quant au spectre correspondant au mélange formé des trois composés : le liquide ionique ( $[\text{BMPyr}][\text{TFSI}]$ ), le sel de tantale ( $\text{TaF}_5$ ) et le sel de lithium ( $\text{LiF}$ ), il contient une raie supplémentaire à  $700\text{cm}^{-1}$  par rapport à celui du liquide ionique seul. Cette différence montre

que l'arrangement moléculaire des composants de ce mélange est différent. Le comportement des composés de l'électrolyte n'est pas neutre l'un vis-à-vis de l'autre. L'obtention d'un spectre pour le mélange à trois composés signifie que la présence de lithium permet une organisation différente de celle du mélange du liquide ionique avec le sel de tantale uniquement.

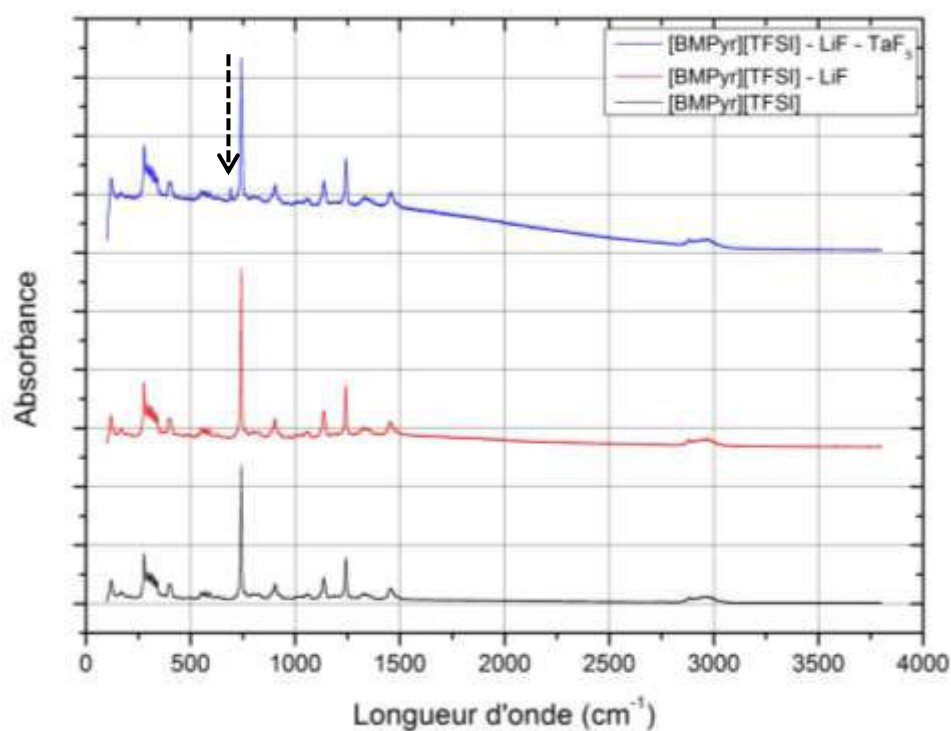
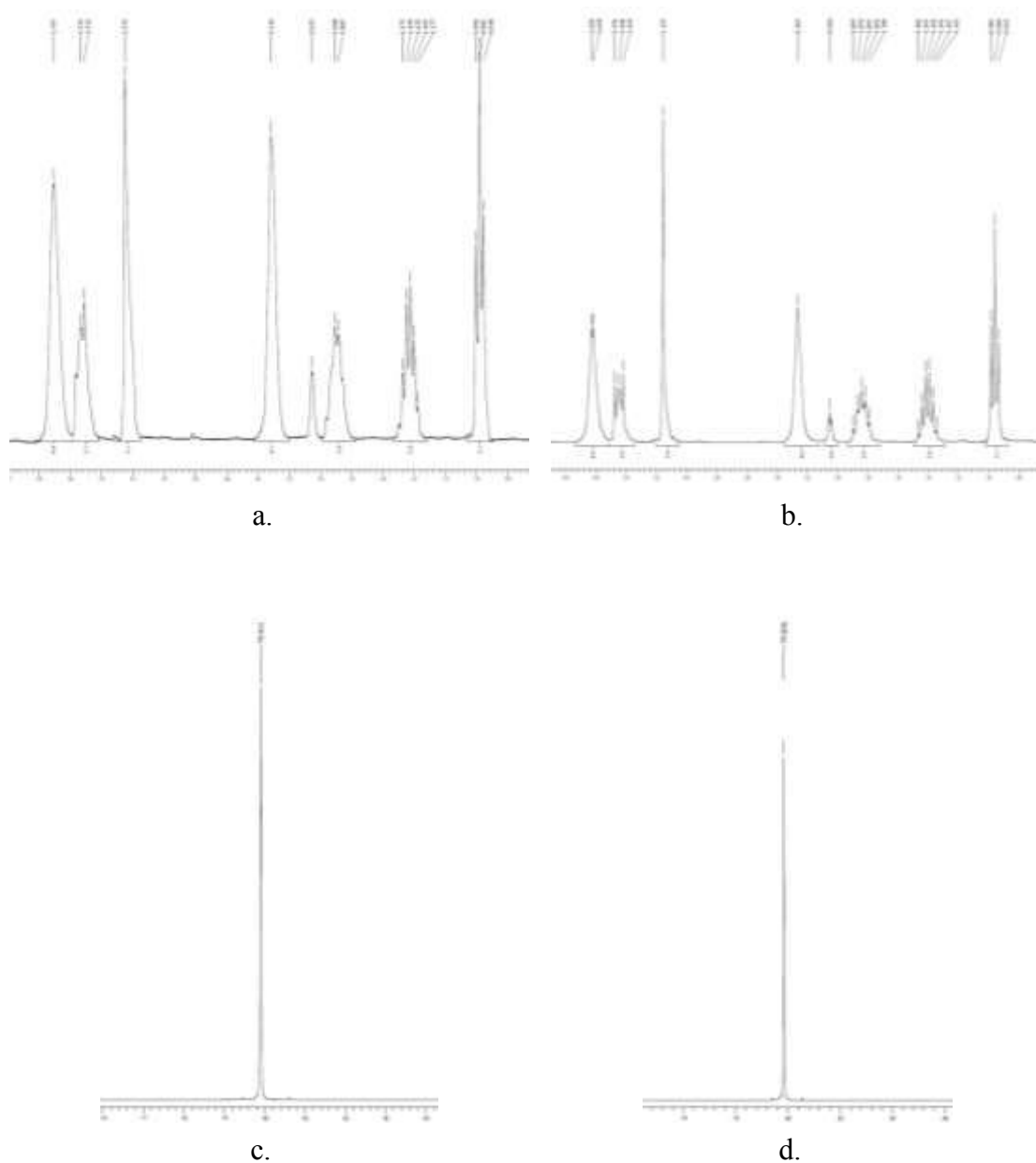


Figure III. 28 Spectres Raman du liquide ionique [BMPyr][TFSI], du mélange ([BMPyr][TFSI] + LiF) et du mélange ([BMPyr][TFSI] + LiF + TaF<sub>5</sub>).

### III.5.4 - RMN

Le spectre RMN du proton (Figure III. 29) du liquide ionique [BMPyr][TFSI] est corrélé avec les résultats de la littérature [MacFarlane 1999] [Appetecchi 2009]. Nous avons de même analysé le spectre RMN du proton et du fluor dans le mélange du liquide ionique avec le sel de tantale TaF<sub>5</sub> pour déterminer si des nouvelles molécules sont formées à partir du cation ou de l'anion du liquide ionique et du sel de tantale. Comme l'anion TFSI et le sel TaF<sub>5</sub> ne contenait pas de liaison avec l'hydrogène, la RMN du proton est identique à celle du liquide

ionique seul. Le spectre du fluor ne montre par ailleurs aucune différence avec celui du spectre de fluor du liquide ionique seul ce qui prouve qu'aucune réaction ne se produit entre l'anion du liquide ionique et le sel  $TaF_5$ .



**Figure III. 29** Spectre de proton et du fluor du liquide ionique seul et en mélange avec le sel de tantale  $TaF_5$ . a. et b. sont les spectres de proton du [BMPyr][TFSI] et du mélange [BMPyr][TFSI] +  $TaF_5$  respectivement. c. et d. sont les spectres de fluor du [BMPyr][TFSI] et du mélange [BMPyr][TFSI] +  $TaF_5$  respectivement.

### III.6. - Conclusion

La conductivité relativement élevée des liquides ioniques et leur fenêtre électrochimique large (3 - 5V) en a fait des électrolytes de choix pour des applications électrochimiques où les solvants aqueux présentaient un inconvénient majeur, celui de la limite de l'électrolyse du solvant. Par contre, les liquides ioniques ont des inconvénients qui s'opposent à ces applications telles que leurs viscosités élevées qui ralentissent le phénomène de transport de matière de l'électrolyte. En conséquence, plus le liquide ionique a une viscosité élevée, plus le transport de matière est lent.

Au niveau des mécanismes de transport, il apparaît tant pour la viscosité que pour la conductivité que l'espèce  $TaF_5$  n'est pas dissociée dans la mesure où les données expérimentales ne présentent pas de variations suffisamment importantes pour rendre compte d'interactions fortes même à concentration importante. Les variations en fonction de la température sur de larges gammes prouvent que la modélisation VTF traduit les mécanismes de transport au travers des vides moléculaires dans le liquide ionique. Ce dernier n'est pas complètement dissocié : il demeure une certaine concentration de paires d'ions comme le traduit l'écart à la loi de Walden ; à forte température, l'appariement ionique s'accroît légèrement malgré une augmentation de la conductivité et de la fluidité importante qui justifiera de réaliser les électrolyses à haute température pour élaborer des dépôts métalliques.

### Références bibliographiques

- \*[Abbott 2005] A. P. Abbott, *ChemPhysChem* 6 (2005) 2502-2505.
- \*[Anouti 2009] M. Anouti, J. Jones, A. Boisset, J. Jacquemin, M. Caillon-Caravanier, D. Lemordant, *Journal of Colloid and Interface Science* 340 (2009) 104-111.
- \*[Appetecchi 2011] G. B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1300-1307.
- \*[Appetecchi 2009] G. B. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1325-1332.
- \*[Austen Angell 2012] C. Austen Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discussions* 154 (2012) 9-27.
- \*[Billy 2012] E. Billy, *Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte* Doctorat (2012) Université de Grenoble.
- \*[Bockris 1970] J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry* (1970) Plenum Press.
- \*[Bonhôte 1996] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorganic Chemistry* 35 (1996) 1168-1178.
- \*[Borisenko 2009] N. Borisenko, A. Isaps, E. Zschippang, Q. Liu, S. Z. E. Abedin, A. Bund, F. Endres, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1519-1528.
- \*[Carpio 1979] R. A. Carpio, L. A. King, R. E. Lindstrom, J. C. Nardi, C. L. Hussey, *Journal of the Electrochemical Society : Electrochemical Science and Technology* 126 (1979) 1644 - 1650.
- \*[Cheng 2012] Y.-Y. Cheng, C.-C. Li, J.-T. Lee, *Electrochimica Acta* 66 (2012) 332-339.
- \*[Costa 2010] C. Costa, M.-L. Doche, J.-Y. Hihn, I. Bisel, P. Moisy, J.-M. Lévêque, *Ultrasonics* 50 (2010) 323-328.
- \*[Crosthwaite 2005] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson, J. F. Brennecke, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 37 (2005) 559-568.
- \*[Del Sesto 2009] R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, C. Macomber, K. C. Ott, A. T. Koppisch, G. A. Baker, A. K. Burrell, *Thermochimica Acta* 491 (2009) 118-120.
- \*[G.Tammann 1926] V. G. Tammann, W. Hesse, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 156 (1926) 245 -257.



- \*[Giroud 2008] N. Giroud, *Electrolytes liquides ioniques pour accumulateurs lithium-ion* Doctorat (2008) INPG.
- \*[Giroud 2009] N. Giroud, H. Rouault, E. Chainet, J.-C. Poignet, *ECS Transactions* 16 (2009) 75-88.
- \*[Hanna 2008] M. Hanna, *Etude physico-chimique de liquides ioniques pour PEMFCs* Doctorat (2008) INPG
- \*[Jagadeeswara Rao 2009] C. Jagadeeswara Rao, K. A. Venkatesan, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4718-4725.
- \*[Johansson 2010] P. Johansson, L. E. Fast, A. Matic, G. B. Appetecchi, S. Passerini, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2074-2076.
- \*[Kanatani 2011] T. Kanatani, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *Journal of Fluorine Chemistry* 132 (2011) 673-678.
- \*[Kroon 2007] M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters, G.-J. Witkamp, *Thermochimica Acta* 465 (2007) 40-47.
- \*[Lefrou 2010] C. Lefrou, J. Fouletier, P. Fabry, *Techniques de l'ingénieur* (2010) K840-1 - K840-16.
- \*[Lin-Vien 1991] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules* (1991) Academic Press, San Diego, USA.
- \*[MacFarlane 1999] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 4164-4170.
- \*[McFarlane 2000] D. R. McFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, M. Forsyth, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1271-1278.
- \*[Montanino 2012] M. Montanino, M. Moreno, F. Alessandrini, G. B. Appetecchi, S. Passerini, Q. Zhou, W. A. Henderson, *Electrochimica Acta* 60 (2012) 163-169.
- \*[Moreno 2013] M. Moreno, M. Montanino, M. Carewska, G. B. Appetecchi, S. Jeremias, S. Passerini, *Electrochimica Acta* 99 (2013) 108-116.
- \*[Ohno 2005] H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids* (2005) Wiley Interscience.
- \*[Paulechka 2010] Y. U. Paulechka, A. G. Kabo, A. V. Blokhin, G. J. Kabo, M. P. Shevelyova, *Journal of Chemical & Engineering Data* 55 (2010) 2719-2724.

- \*[Pereiro 2009] A. B. Pereiro, H. I. M. Veiga, J. M. S. S. Esperança, A. Rodríguez, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 41 (2009) 1419-1423.
- \*[Randström 2007] S. Randström, G. B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno, S. Passerini, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1837-1842.
- \*[Randström 2008] S. Randström, M. Montanino, G. B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno, S. Passerini, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6397-6401.
- \*[Salminen 2007] J. Salminen, N. Papaiconomou, R. A. Kumar, J.-M. Lee, J. Kerr, J. Newman, J. M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilibria* 261 (2007) 421-426.
- \*[Sanders 1986] J. Sanders, E. Ward, C. Hussey, *Journal of the Electrochemical Society : Electrochemical Science and Technology* 133 (1986) 325 - 330.
- \*[Seddon 2000] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, *Pure and Applied Chemistry* 72 (2000) 2275 - 2287.
- \*[Simons 2013] T. J. Simons, P. C. Howlett, A. A. J. Torriero, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 2662-2669.
- \*[Souquet 1996] J.-L. Souquet, M. Duclot, M. Levy, *Solid State Ionics* 85 (1996) 149 - 157.
- \*[Sun 2012] I.-W. Sun, Y. C. Lin, B. K. Chen, C. W. Kuo, C. C. Chen, S. G. Su, P. R. Chen, T. Y. Wu, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 7206 - 7224.
- \*[Tokuda 2006] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 2833-2839.
- \*[Vranes 2012] M. Vranes, S. Dozic, V. Djeric, S. Gadzuric, *Journal of Chemical & Engineering Data* 57 (2012) 1072-1077.
- \*[Wang 2014] X. Wang, Y. Chi, T. Mu, *Journal of Molecular Liquids* 193 (2014) 262 - 266.
- \*[Wooster 2006] T. J. Wooster, K. M. Johanson, K. J. Fraser, D. R. MacFarlane, J. L. Scott, *Green Chemistry* 8 (2006) 691-696.
- \*[Wu 2012] T. Y. Wu, L. Hao, C. W. Kuo, Y. C. Lin, S. G. Su, P. L. Kuo, I. W. Sun, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 2047 - 2064.
- \*[Zhao 2009] H. Zhao, Z.-C. Liang, F. Li, *Journal of Molecular Liquids* 149 (2009) 55-59.
- \*[Zoski 2007] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry* (2007) Elsevier.



# **Chapitre IV : Etude du mécanisme de réduction et de l'électrodéposition de tantale dans le liquide ionique [BMPyr][TFSI]**

Après avoir étudié les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte dans le chapitre précédent, ce chapitre sera consacré à notre travail sur l'électrodéposition du tantale.

Dans la première partie nous étudierons le mécanisme de réduction du pentafluorure de tantale  $TaF_5$  dans le liquide ionique [BMPyr][TFSI] et l'effet de l'ajout du fluorure de lithium (LiF) par voltampérométrie cyclique et par couplage de cette technique avec une microbalance à quartz.

Ensuite, nous étudierons dans la deuxième partie la cinétique de la réaction de réduction du  $TaF_5$ .

Enfin, dans la troisième partie, nous présenterons les résultats de l'étude de la morphologie et l'adhérence du dépôt en fonction de la nature du substrat, de la température du bain électrolytique et en fonction de la durée et du mode d'électrolyse.



## IV.1 - Etude des mécanismes de réduction

La voltampérométrie cyclique (Figure IV. 1) de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TaF}_5$  dans le liquide ionique [BMPyr][TFSI] a été réalisée entre  $-3,75\text{V}$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) comme borne cathodique et  $2,2 \text{ V}$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) comme borne anodique et montre plusieurs pics de réduction et d'oxydation. Nous allons étudier dans ce qui suit la corrélation des différents pics et leur réversibilité au sens électrochimique et physique. Nous rappelons que le sel de tantale est instable à l'atmosphère ambiante à cause de l'humidité. Pour cette raison, les expériences de voltampérométrie cyclique et de la microbalance à quartz ont été réalisées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte.

### IV.1.1 - Corrélation des pics

L'étude du mécanisme de réduction consiste en un premier temps à étudier les corrélations des pics en oxydation et en réduction en calculant le rapport de la charge des pics qui nous permet de déterminer la quantité de matière réduite par rapport à celle oxydée d'un couple oxydant / réducteur. Selon la position en potentiel des pics cathodiques et anodiques ainsi que selon leurs charges faradiques respectives, nous analysons la réversibilité des couples oxydo-réducteurs au sens électrochimique (cinétique) et physique (charge faradique).

Sur la figure IV. 1 est représentée le second cycle de la voltampérométrie cyclique réalisée sur une électrode de platine. La voltampérométrie montre 4 pics de réduction nommés R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> et 4 pics d'oxydation nommés O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, P et P\*. Les potentiels correspondant à ces pics sont donnés dans le Tableau IV. 1. Notons tout d'abord que le nombre de pics et leur position en potentiel est analogue à ceux enregistrés sur électrode d'or par Borisenko [Borisenko 2009] (voir Chapitre I). Nous avons remarqué cependant que la présence de ces pics est influencée par la nature de l'électrode de travail (Tableau IV. 1 et Figure IV. 2). A titre d'exemple, le pic de réduction R<sub>1</sub> (Figure IV. 2) existe uniquement lors de l'utilisation d'une électrode en platine et d'or alors qu'il est inexistant lorsqu'on utilise une électrode en carbone vitreux, en cuivre ou en nickel.

La présence du pic R<sub>1</sub> ne dépend pas de la vitesse de balayage ; nous avons en effet vérifié la présence du pic R<sub>1</sub> pour une vitesse de balayage de  $5\text{mV/s}$ .

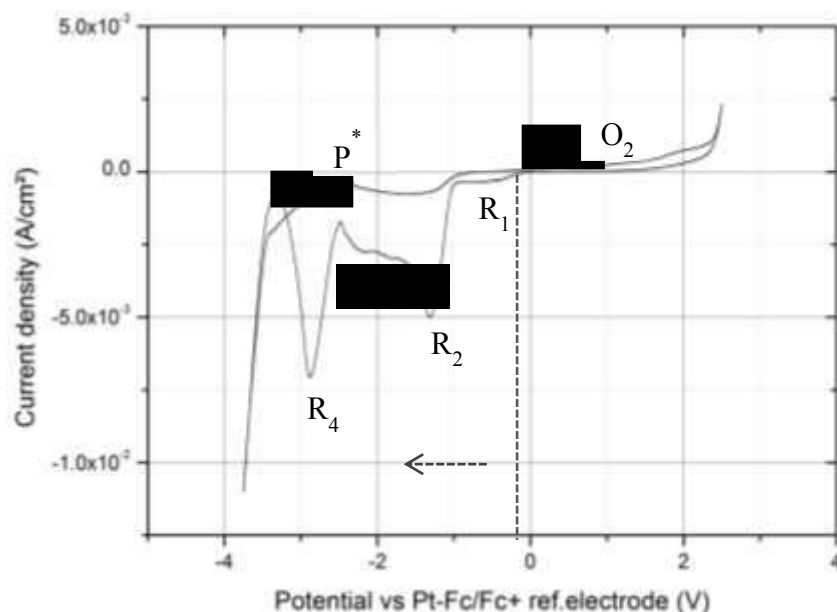


Figure IV. 1 Voltampérométrie cyclique de  $\text{TaF}_5$  0,5 mol/L dans  $[\text{BMPyr}][\text{TFSI}]$  sur une électrode de travail en platine de 2 mm de diamètre. La vitesse de balayage est de 50 mV/s. Le balayage en potentiel va du potentiel d'abandon à  $-0,23\text{V}$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) vers la borne cathodique à  $-3,75\text{V}$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) ensuite vers la borne anodique à  $2,2\text{V}$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) avant un retour au potentiel d'abandon.

Nature	R <sub>1</sub> 0 → -0,8	R <sub>2</sub> -0,9 → -2	R <sub>3</sub> -2,1 → -2,4	R <sub>4</sub> -2,5 → -3,3	P -3,5 → -2,9	P* -2,6 → -2,3	O <sub>2</sub> 0,1 → 0,6	O <sub>1</sub> 1 → 2
Pt	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Au	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
GC	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ni	-	✓	✓	✓	-	-	-	-
Cu	-	✓	✓	✓	-	-	-	-

Tableau IV. 1 Tableau récapitulatif de l'existence de pics de réduction et d'oxydation dans l'électrolyte à base de  $\text{TaF}_5$  0,5M dans  $[\text{BMPyr}][\text{TaF}_5]$  en fonction de différentes natures d'électrode de travail.

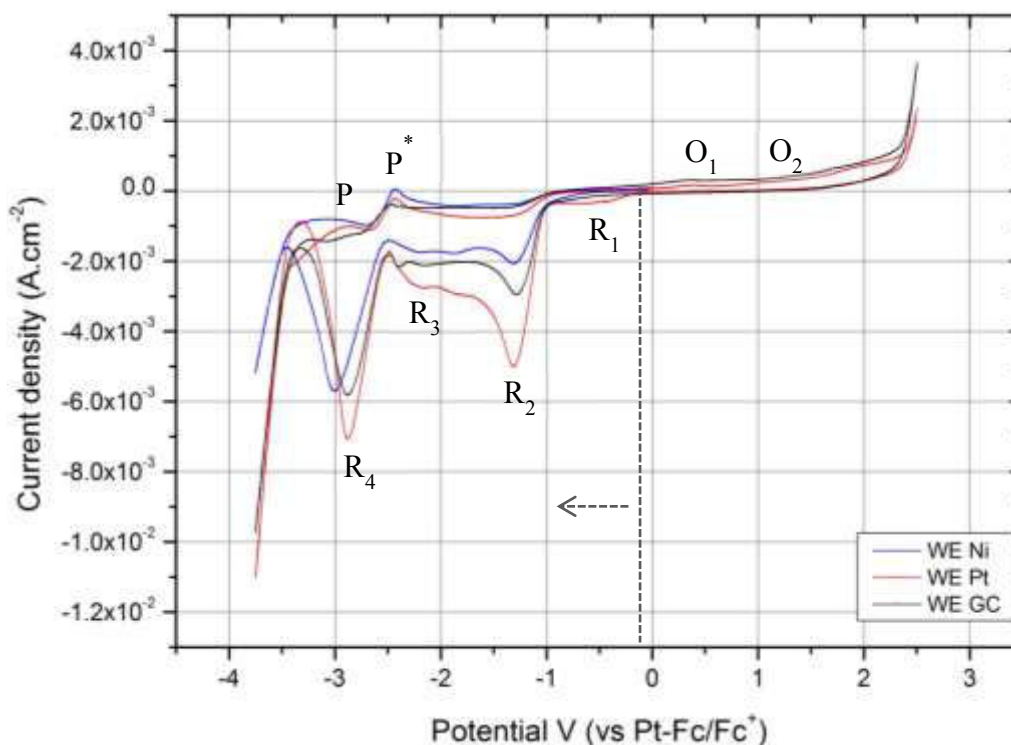
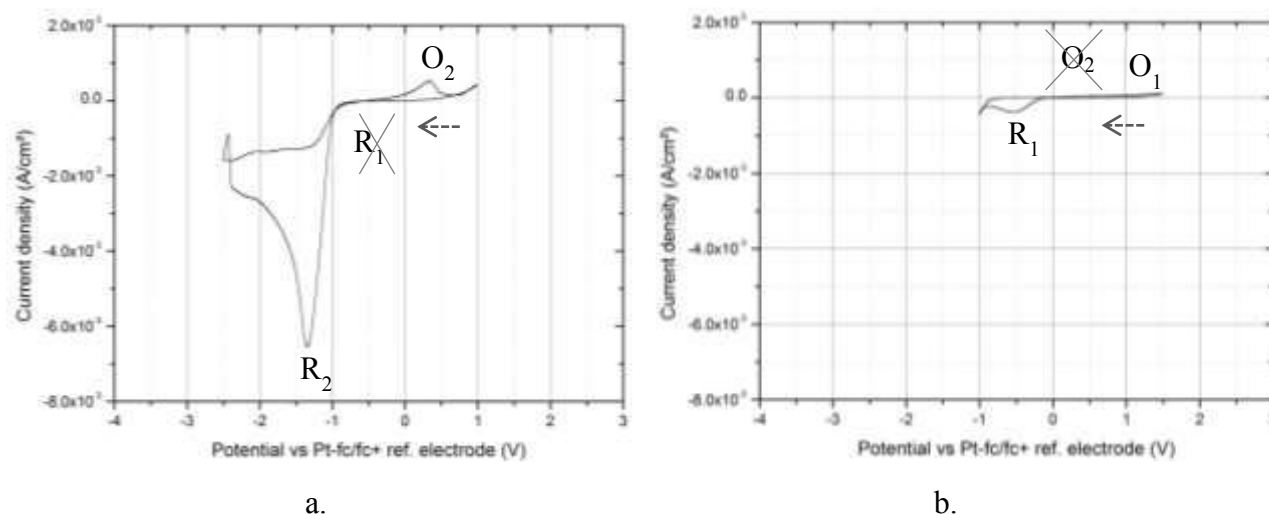


Figure IV. 2 Trois voltampérogrammes cycliques de la réduction du sel de tantale  $\text{TaF}_5$  ( $[\text{TaF}_5]= 0,5\text{M}$ ) dans le liquide ionique  $[\text{BMPyr}][\text{TFSI}]$  sur trois électrodes de travail différentes : platine, cuivre et nickel. La vitesse de balayage est de  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Pour vérifier la corrélation des pics anodiques et cathodiques, nous avons réalisé des balayages en potentiel avec des bornes cathodiques et anodiques variables comme sur la Figure IV. 3. a qui illustre un voltampérogramme réalisé avec un balayage en potentiel entre  $-2,5\text{V}$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) et  $1\text{V}$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>), c'est-à-dire dans la zone de potentiel couvrant  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{O}_2$ . Les pics  $\text{R}_2$  et  $\text{O}_2$  sont corrélés alors que le pic  $\text{R}_1$  est absent du premier cycle du balayage représenté sur la Figure IV. 1. a. A partir du deuxième cycle de balayage, le pic  $\text{R}_1$  apparaît ce qui démontre que le pic  $\text{R}_1$  est corrélé aux produits de l'oxydation du tantale et / ou de l'oxydation conjointe du tantale et de l'anion de l'électrolyte. La Figure IV. 3. b montre la corrélation du pic  $\text{R}_1$  avec le pic d'oxydation  $\text{O}_1$ . Dès qu'on s'éloigne en balayage anodique au-delà du pic  $\text{O}_2$ , c'est-à-dire vers des potentiels supérieurs à  $1\text{V}$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>), le pic  $\text{R}_1$  apparaît alors en repassant en cathodique.





**Figure IV. 3 Voltampéromégramme cyclique démontrant la corrélation des pics de couples d'oxydo - réduction  $O_1/R_1$  et  $O_2/R_2$ . En a., premier cycle de balayage en potentiel entre  $-2,5V$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) et  $1V$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) en partant du potentiel d'abandon et en b. la borne de balayage du côté cathodique est réduite à  $-1V$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>). L'électrode de travail est une électrode de platine de 2mm de diamètre. La vitesse de balayage est de  $50mV.s^{-1}$ .**

Nous avons représenté dans le premier chapitre les différents mécanismes de réduction de sels de tantale dans les liquides ioniques discutés dans la littérature. Dans les travaux de l'équipe Endres *et al.* [Zein-El-Abedin 2005; Borisenko 2009], le pic de réduction  $R_1$  est nommé  $C_1$  et est situé entre  $-0.5V$  et  $-1V$  par rapport à une quasi électrode de référence en platine. Ce pic a été attribué à une première étape de réduction du Ta(V) en Ta(III) ; quant au pic  $C_2$  nommé dans nos travaux  $R_2$ , il est situé entre  $-1.2V$  et  $-2.5V$  par rapport à la quasi électrode de référence en platine ; il est celui de la deuxième étape de réduction durant laquelle le Ta(III) se réduit en Ta(0) et correspond donc à la formation de tantale métallique comme nous avons pu le constater. La réduction de Ta(V) en tantale métallique serait ainsi liée à un mécanisme en deux étapes selon ces auteurs.

D'après ce que nous avons analysé, le pic  $R_1$  est lié seulement à l'oxydation qui a lieu au-delà de  $1V$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) sur une électrode de platine ce qui démontre l'absence de corrélation avec la réduction de Ta(V) en une espèce de degré d'oxydation intermédiaire. Il est par ailleurs absent pour les voltampérométries cycliques réalisées sur une électrode en carbone vitreux (Tableau IV. 1) : sur les bases de l'interprétation de l'équipe d'Endres, il faudrait ainsi

que la surtension de réduction Ta(V) en Ta(III) soit très importante sur certaines natures de substrats. Nous ajoutons à ces deux arguments, qu'un pic en réduction existe entre 0V et 0,5V (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) sur le voltampérogramme cyclique du liquide ionique seul indiquant une réduction en absence du sel TaF<sub>5</sub>. Sur la Figure IV. 4, nous représentons une superposition de la voltampérométrie cyclique entre les bornes -3.5V (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) et 2.5V (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) du liquide ionique seul [BMPyr][TFSI] et du mélange avec 0,5M TaF<sub>5</sub>. Nous avons corrélé le pic existant sur la voltampérométrie du [BMPyr][TFSI] à la présence d'impuretés résiduelles non identifiées dans le liquide ionique même après l'étape de séchage comme il a été expliqué dans le Chapitre III.

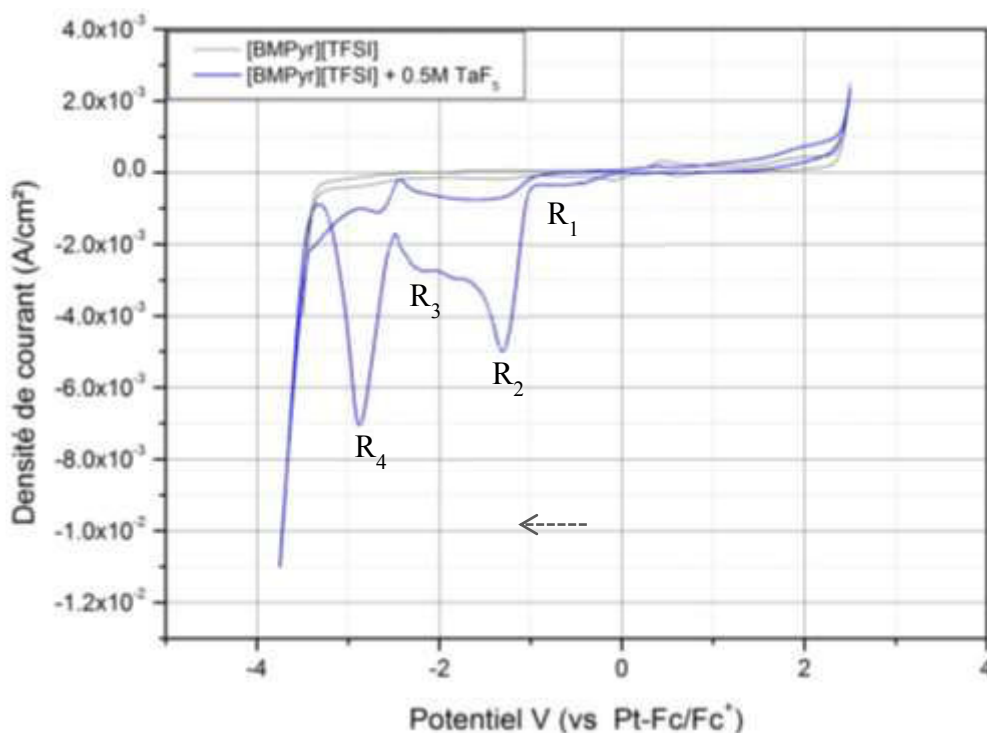


Figure IV. 4 Superposition de deux voltampérogrammes cycliques : en noir, le liquide ionique [BMPyr][TFSI] et en bleu celui du mélange avec [TaF<sub>5</sub>]=0,5M. Les deux expériences sont réalisées à 40°C sur une électrode de travail en platine. La référence est un fil de platine immergé dans un compartiment poreux contenant le couple Fc/Fc<sup>+</sup> solubilisé dans [BMPyr][TFSI]. La vitesse de balayage est de 50mV.s<sup>-1</sup>.

Le pic de réduction existant pour le liquide ionique [BMPyr][TFSI] et le pic R<sub>1</sub> observé dans le mélange avec 0.5M TaF<sub>5</sub> pourraient être liés à une oxydation préalable de l'anion TFSI du liquide ionique ou à la désorption des anions de la surface.

Le pic R<sub>3</sub>, n'a pas donné lieu à une interprétation très précise dans la littérature. Quand au pic R<sub>4</sub>, il serait lié, selon Endres, à la réduction d'espèces TaF<sub>x</sub> en tantale métallique, les espèces TaF<sub>x</sub> étant produites par la complexation de TaF<sub>5</sub> suite à la libération de fluorures libres à la surface de l'électrode.

En conclusion, les différents pics de réduction et d'oxydation représentés dans la Figure IV. 1 sont corrélés de la manière suivante :

- la réduction en R<sub>1</sub> est corrélée avec l'oxydation en O<sub>1</sub>,
- la réduction en R<sub>2</sub> est corrélée avec l'oxydation en O<sub>2</sub>,
- la réduction en R<sub>3</sub> n'est corrélée avec aucun des pics d'oxydation repérés,
- la réduction en R<sub>4</sub> est corrélée avec l'oxydation en P\*.

#### IV.1.2 - Réversibilité des réactions

Nous avons étudié la réversibilité des réactions d'oxydo-réduction selon deux approches : une approche électrochimique qui est liée à la cinétique d'oxydo-réduction du couple étudié et une approche physique qui est traduite par le rapport entre la quantité de matière oxydée donnée par la charge faradique et celle qui est réduite ou inversement.

La réversibilité électrochimique n'est pas atteinte dans le cas des deux pics O<sub>2</sub> et R<sub>2</sub>. Ils sont en effet séparés de 1.8V ce qui traduit un mécanisme totalement irréversible conformément à ce qui est décrit au chapitre II.

La réversibilité physique des réactions d'oxydo - réduction consiste à calculer le rapport des charges correspondant à chacun des pics. La charge de chacun est la différence de charge accumulée entre la fin du pic de réduction ou d'oxydation et celle qui a été accumulée avant cette réduction ou oxydation. Ainsi, le rapport de la charge d'oxydation sur la charge de réduction qui correspond à une réaction d'oxydo-réduction donne le rendement de la réaction.

Dans le cas d'une réaction réversible le rapport :  $\frac{Q(Ox)}{Q(Réd)} = 1$

traduisant le fait que la quantité de matière qui a été réduite lors du balayage cathodique, est totalement ré-oxydée lors du balayage anodique.

Dans le cas d'une réaction irréversible le rapport :  $\frac{Q(Ox)}{Q(Réd)} \neq 1$

D'après le calcul du rapport des charges du couple  $R_1/O_1$ , nous avons trouvé qu'il est toujours supérieur à 1. Il varie entre 2 et 4.5 pour le premier cycle de balayage en anodique et entre 1 et 2.7V pour le second cycle de balayage. Les valeurs sont calculées à différentes vitesses de balayage de la voltampérométrie cyclique sur une électrode en platine et pour une température de l'électrolyte à 40°C. Dans tous les cas la charge accumulée à l'oxydation est supérieure à celle de la réduction. Effectivement la réduction en  $R_1$  est la réduction partielle d'une espèce formée lors de l'oxydation en  $O_1$ .

Quant aux deux couples  $O_2/R_2$  au deuxième cycle de balayage, le rapport de la charge l'espèce oxydée par rapport à la charge de l'espèce réduite est toujours inférieur à 1. Il est compris entre 0.02 et 0.08 pour  $Q(O_2)/Q(R_2)$ . Dans les deux cas la réversibilité physique des espèces n'est pas atteinte. Les espèces réduites sont partiellement oxydées.

Pour la réduction au niveau du pic  $R_4$ , le dépôt est pulvérulent et se décroche dans la solution.

### IV.1.3 - Mécanisme proposé

Pour définir la nature des espèces formées et en déduire le mécanisme de formation, nous avons couplé la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie à une microbalance à cristal de quartz. La corrélation des résultats de ces deux techniques permet de déterminer le nombre d'électrons échangés à chaque étape de réduction et / ou d'oxydation ainsi que de déterminer les potentiels auxquels il se produit un électrodépôt ou bien une désorption des espèces de la surface de l'électrode. Ces résultats seront complétés par des analyses d'imagerie de surface et des analyses élémentaires en fluorescence de rayons X, en diffraction des rayons X et en XPS.

Comme la première étape de réduction est inexistante dans les expériences de voltampérométrie cyclique lors de l'utilisation d'électrodes de travail en carbone vitreux, en cuivre et en nickel, on exclut donc que  $TaF_5$  soit réduit sous la forme d'espèces de degré d'oxydation intermédiaire au potentiel de  $R_1$ . Le pic  $R_1$  est seulement présent lors de l'utilisation d'électrodes de travail en platine et en or. Sur ces dernières, il apparaît à partir du

second cycle de balayage. Cette étape est le résultat de la réduction d'une impureté qui a été oxydée lors du premier cycle. Elle n'est donc pas due à la réduction du Ta(V) en Ta(III) contrairement à ce qui a été interprété [Zein-El-Abedin 2005; Borisenko 2009].

La réduction au pic  $R_2$  est corrélée à l'oxydation en  $O_2$ . Effectivement, à ce potentiel s'effectue la réduction de Ta(V) en Ta métallique. Cette réaction est totalement irréversible. Effectivement, nous pouvons aisément comprendre que l'oxydation du tantale métallique au degré 5 soit cinétiquement lente car elle demande la présence de cinq moles de fluorures libres par mole de tantale pour reformer l'espèce  $TaF_5$  ce qui n'est possible que si les fluorures libérés lors de la réduction ne réagissent pas chimiquement avec d'autres espèces du milieu [Zein-El-Abedin 2005].

Au pic de réduction  $R_4$ , un dépôt noir se forme à la surface de l'électrode de travail indépendamment de la nature de cette dernière. Le dépôt est rugueux et peu adhérent, d'aspect poudreux comme nous l'observons à l'œil nu.

Cet aspect du dépôt peut être dû à la formation d'espèces  $TaF_x$  non nécessairement stœchiométriques à la surface de l'électrode qui se réduisent en tantale métallique en même temps que Ta(V) [Zein-El-Abedin 2005]. La complexation sous la forme de  $TaF_6^-$ , voire  $TaF_7^{2-}$  déplace la réduction de ces espèces fluorées de tantale vers des potentiels beaucoup plus cathodiques ; malheureusement, nous n'avons pas pu trouver de référence bibliographique sur la complexation de ces formes fluorées de tantale au degré 5 et, par voie de conséquence, pu évaluer la surtension induite par cette complexation. Pour comprendre toutefois la formation de poudres de tantale sur l'électrode, il convient de reprendre l'approche faite par Winand [Winand 1994] sur la morphologie des dépôts en fonction de la densité de courant (surtension) et la présence d'additifs : dans tous les cas, une forte surtension peut induire la formation de poudre métallique suite à la très forte nucléation sans aucune relation épitaxiale avec le substrat. Dans notre cas, la formation de complexes fluorés très forts qui déplacent le potentiel de réduction du Ta(V) de près de 2V permettrait de comprendre la formation d'un dépôt de tantale de type "brûlé".

Pour approfondir les mécanismes de réduction du fluorure de tantale dans le milieu liquide ionique, nous avons choisi de mettre en œuvre des expériences avec une microbalance à quartz placée dans une cellule mise dans une boîte à gants.

#### IV.1.4 - Analyse de la cinétique de dépôt par électrogravimétrie

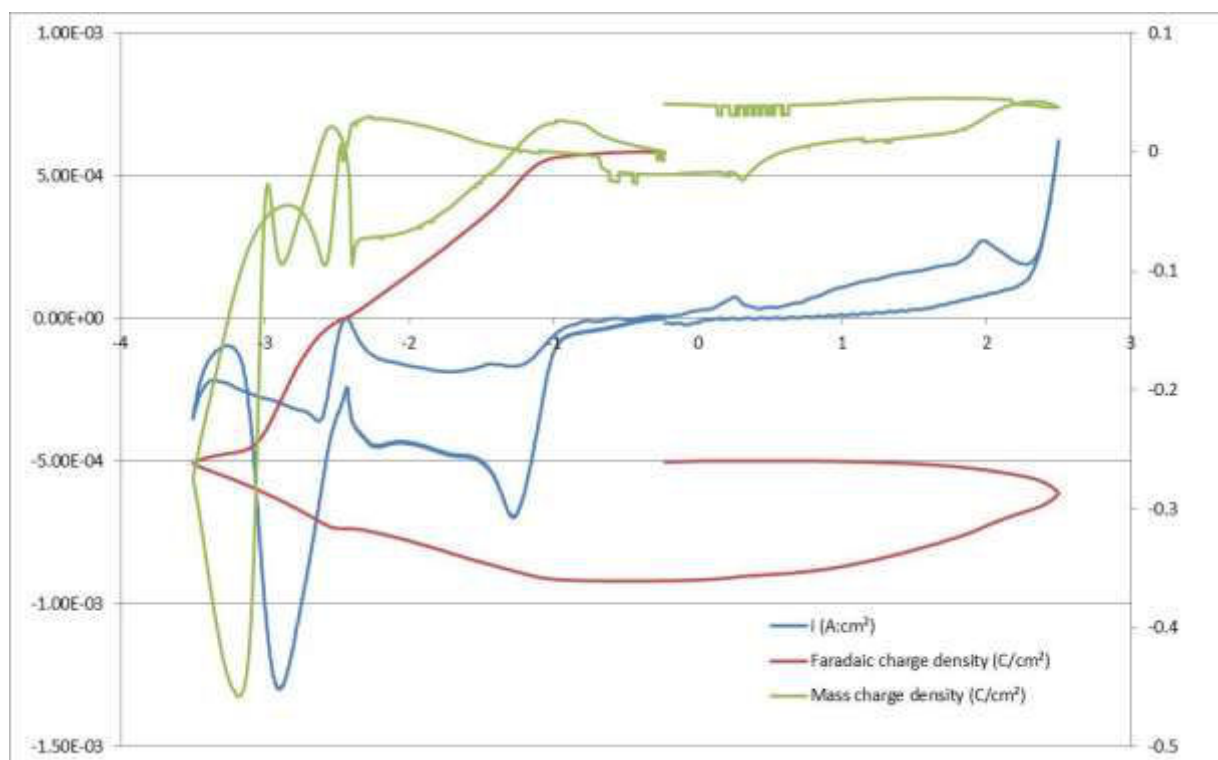
La microbalance à quartz permet de déterminer les variations de la masse correspondant à la variation de fréquence en fonction du potentiel lorsqu'elle est couplée à la voltampérométrie cyclique qui donne la variation de la densité de courant en fonction du potentiel. On peut ainsi calculer la variation de la charge faradique et la comparer à la variation de la charge massique calculée à partir de la variation de masse. La densité de charge faradique est l'intégrale de la densité de courant et est exprimée en  $C.cm^{-2}$ . La densité de charge massique est calculée à partir de la variation de fréquence  $\Delta f$  qui correspond à une variation de la masse déposée ; la charge massique est la charge pour réduire la masse déposée et est aussi exprimée en  $C.cm^{-2}$ .

La formule de Sauerbrey [*Bard 1991*] (équation II. 20), permet de calculer la variation de la masse  $\Delta m$  par unité de surface à partir de la variation de fréquence  $\Delta f$  du quartz enregistrée et suppose la connaissance du paramètre  $C_f$  qui dépend du type de monocristal de quartz utilisé, de son orientation cristalline (coupe AT, vibration du quartz en mode de cisaillement) et de son épaisseur qui détermine sa fréquence de résonance (ici 5MHz). La densité de charge massique correspond alors à  $Q_m = \frac{nF\Delta m}{\rho}$  dans laquelle  $n$  est le nombre de moles d'électrons échangées par mole de Ta(V) et  $\rho$  la masse volumique du dépôt.

Sur la Figure IV. 5, est représenté un cycle voltampérométrique (en couleur bleu), la densité de charge faradique correspondante (en couleur rouge) et la densité de charge massique (en couleur verte). On remarque en premier lieu que la densité de charge faradique après un cycle complet de balayage en potentiel est très négative ; ceci traduit clairement que pour le bilan de l'ensemble des processus est globalement très irréversible comme nous l'avons analysé à partir de chaque pic d'oxydo-réduction. Du point de vue de la densité de charge massique, le bilan global après un cycle est positif : il y a moins de masse sur l'électrode après un cycle que sur l'électrode avant dépôt. On peut imaginer aisément que le tantale s'oxyde complètement mais cette interprétation est contraire au bilan faradique. On voit clairement au niveau de la densité

de charge massique qu'il peut y avoir des chutes de dépôt lors des balayages dans les zones cathodiques. Toutefois, une masse plus faible en fin de cycle n'explique pas ce phénomène.

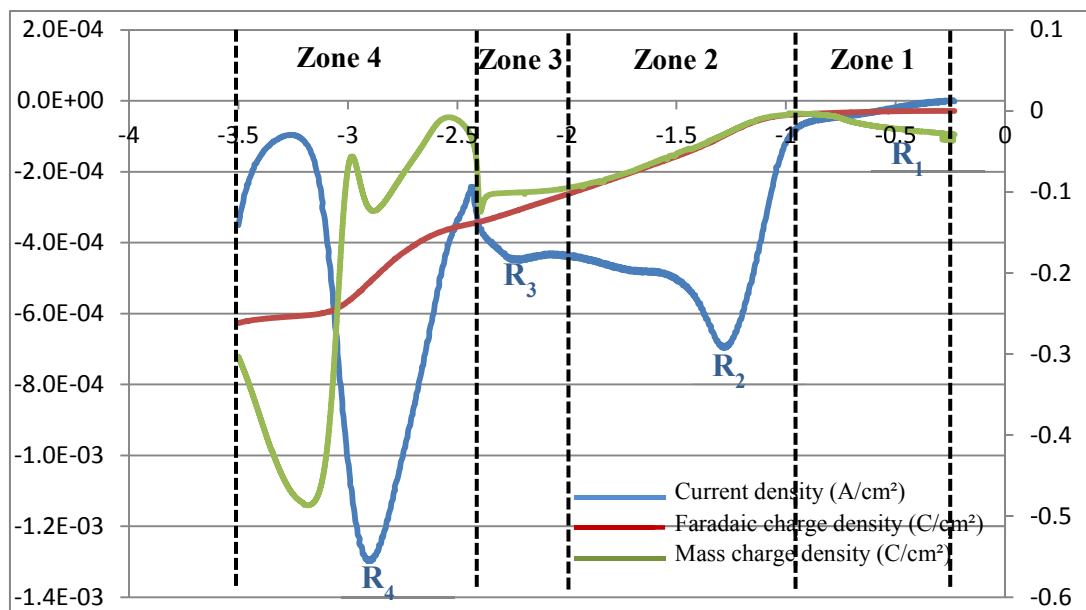
Par ailleurs, lors du retour au potentiel d'abandon sur la gamme de potentiel autour de 2,5 V (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>), le fait que la charge massique ne varie pas démontre que le substrat d'or ne s'oxyde pas dans cet électrolyte tout au moins dans la gamme de potentiel étudiée.



**Figure IV. 5** Cycle voltampérométrique à partir de [BMPyr][TFSI] + [TaF<sub>5</sub>] = 0,5M, à une vitesse de balayage de 5mV.s<sup>-1</sup>.

Pour analyser les phénomènes plus finement, nous avons choisi de pratiquer des essais avec un démarrage du cycle dans le sens cathodique et un autre dans le sens anodique. Sur les Figure IV. 6 et Figure IV. 7. sont représentées la variation de la densité de courant, la variation de la densité de charge faradique et la variation de la densité de charge massique en fonction du potentiel. A noter dans ce cas que la courbe de la densité de charge massique à été ajustée pour la superposer à la densité de charge faradique à -1 V (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>). Les deux

expériences ont été réalisées sur l'électrode en quartz recouverte d'or avec une surface géométrique de  $1,37\text{cm}^2$  et la vitesse de balayage est de  $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

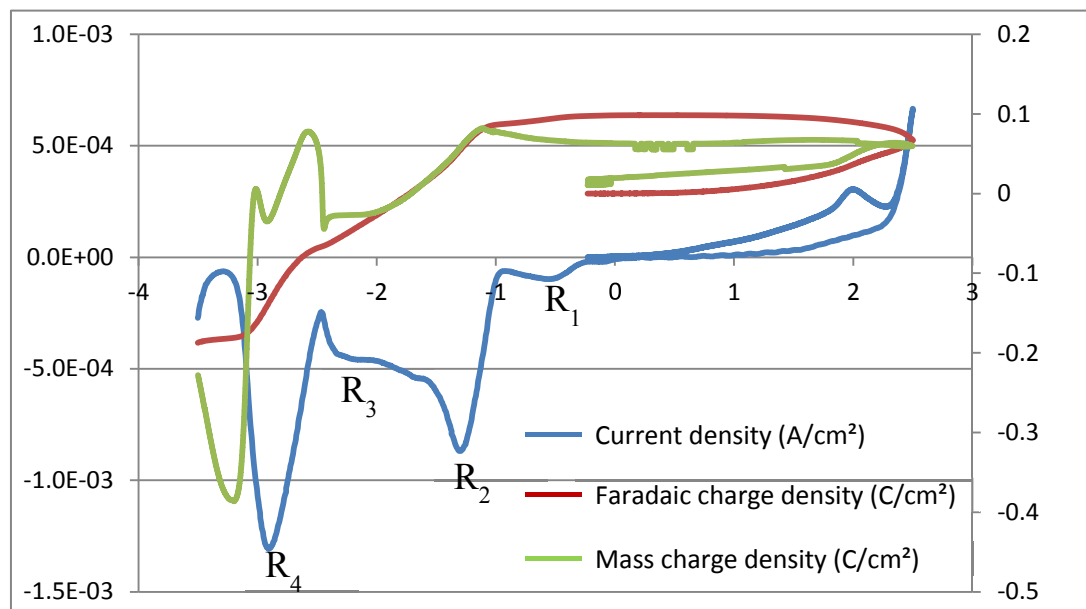


**Figure IV. 6** Superposition des voltampérogrammes en fonction du potentiel de la densité de courant enregistrée (en bleu), de la densité de charge faradique (en rouge) et de la densité de charge massique (en vert) calculée à partir de la formule de Sauerbrey suite aux variations de fréquence enregistrées par la microbalance à quartz. L'électrolyte est [BMPyr][TFSI] + [TaF<sub>5</sub>] = 0,5M sur une électrode en or de  $1,37\text{cm}^2$  d'aire. Le balayage est réalisé depuis le potentiel d'abandon jusqu'à  $-3,5\text{V}$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) à une vitesse de  $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Sur le graphique du balayage cathodique (Figure IV. 6.) sont représentées quatre zones selon les zones de potentiels où quatre pics de réduction sont détectés. Dans la zone 1 entre le potentiel d'abandon et  $-0,9\text{V}$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>), la variation de la fréquence augmente indiquant qu'une masse s'enlève de la surface de l'électrode. Le balayage anodique (Figure IV. 7), montre un changement de fréquence du potentiel d'abandon jusqu'à  $2,2\text{V}$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) alors qu'aucun changement en fréquence n'est enregistré lors du balayage inverse jusqu'à  $0\text{V}$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>). En dessous de  $0\text{V}$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) et jusqu'à  $-1\text{V}$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>), la charge massique indique une désorption. La variation de la masse par unité de surface enregistrée entre ces deux potentiels et sur plusieurs voltampérogrammes pour différentes valeurs de la vitesse de balayage est sensiblement constante, comprise entre  $7,5$  et  $10\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$  : elle peut



donc correspondre à la désorption de l'anion TFSI de la surface de l'électrode en dessous de 0 V (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>). C'est à ce potentiel que l'équipe Endres *et al.* [Borisenko 2009] a considéré la réalisation d'une première étape de réduction de TaF<sub>5</sub> en Ta(III) par perte de 2 e<sup>-</sup>.



**Figure IV. 7** Superposition en fonction du potentiel de la densité de courant enregistrée par voltampérométrie cyclique (en bleu), de la densité de charge faradique (en rouge) et de la densité de charge massique (en vert) calculée par la formule de Sauerbrey. L'électrolyte est 0,5M TaF<sub>5</sub> dans [BMPyr][TFSI] sur une électrode en or de surface de 1,37cm<sup>2</sup>. Le balayage est réalisé depuis le potentiel d'abandon jusqu'à la borne anodique à 2,5V (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) ensuite vers la borne cathodique à -3,5V (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) à une vitesse de 5mV.s<sup>-1</sup>.

Dans la zone 2 de la figure IV. 6 entre -0,9V (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) et -2V (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>), nous avons remarqué la formation d'un dépôt noir comme déjà mentionné d'après la voltampérométrie cyclique. Nous avons fait correspondre la charge faradique à la charge massique et nous avons fait varier le nombre d'électrons échangés pour superposer les deux courbes correspondantes. Pour corréliser les charges massiques et faradiques, le nombre d'électrons échangés est de 4,2 électrons. Si nous supposons que 5 e<sup>-</sup> sont échangés lors de la réduction de Ta(V) en Ta métallique dans cette gamme de potentiels, nous devons considérer que la masse volumique de l'espèce déposée est supérieure à celle du tantale. La masse supplémentaire correspond à la masse d'au moins deux atomes de fluor pouvant provenir des

ions fluorures libérés résultant de la réduction de  $TaF_5$ , atomes de fluor qui restent à la surface de l'électrode. L'électrolyte visqueux peut freiner la diffusion rapide des ions fluorures de la surface de l'électrode vers l'électrolyte et conduire à une masse molaire apparente du dépôt supérieure à celle du tantale. Une deuxième hypothèse qui peut être retenue dans la gamme de potentiel du pic  $R_2$ , est liée au fait que le dépôt de tantale métallique au cours de sa formation présente une certaine rugosité. Compte tenu de la viscosité élevée à basse température, le frottement de l'électrolyte sur le dépôt vibrant modifie la masse apparente de ce dernier.

Dans la zone 3, entre  $-2V$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) et  $-2,5V$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>), le dépôt s'arrête de croître selon la variation de la charge massique. Quant à la charge faradique, sa variation prouve que la réduction des espèces tantale se poursuit avec une vitesse légèrement inférieure. L'hypothèse faite par l'équipe d'Endres [Borisenko 2009; Ispas 2009] semble être confirmée : les fluorures libérés par l'électrolyse de  $TaF_5$  conduisent à la formation d'une espèce anionique de type  $TaF_x$ , qui peut être  $TaF_6^-$ , voire  $TaF_7^{2-}$ . Cette espèce formée au voisinage de la surface ne peut pas se réduire compte tenu du potentiel pas suffisamment cathodique mais peut se désorber. A noter que tout  $TaF_5$  arrivant par diffusion sur la surface n'est pas chimiquement transformé ce qui explique que la charge faradique continue de croître. Le même phénomène est enregistré quelque soit le sens du balayage au démarrage du cycle.

La zone 4 est définie entre  $-2,5V$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) et  $-3,5V$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>). Au-delà de  $-2,5V$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>), l'augmentation soudaine de  $\Delta f$  indique que le dépôt chute dans la solution : pour une vitesse plus rapide (50mV/s), la chute du dépôt n'est pas observée ce qui tend à démontrer que des contraintes internes liées à l'épaisseur pourraient être à l'origine du phénomène observé. Ensuite entre  $-2,65V$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) et  $-3V$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>), la charge faradique augmente plus rapidement que précédemment ce qui semble indiquer une augmentation de la concentration des espèces réductibles et la charge massique indique à nouveau la formation d'un dépôt. Enfin la charge faradique en dessous de  $-3V$  (vs. Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) change de pente indiquant une diminution de la cinétique de réduction : dans un premier temps, l'augmentation en ions fluorures sur la surface a provoqué une augmentation en espèces complexées du tantale mais la cinétique diminue à nouveau une fois ces dernières consommées. La charge massique indique la formation d'un dépôt qui croît dans un premier temps avant de rediminuer. Visuellement, nous avons constaté que toute réduction en dessous

de -2V (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) forme un composé non adhérent à la surface de l'électrode et insoluble dans l'électrolyte. A forte surtension de dépôt, des contraintes internes apparaissent dans le dépôt et la forte germination à sa surface conduit à la formation d'une poudre, ce qui est en accord avec les approches morphologiques des dépôts décrites par Winand [Winand 1994].

En conclusion, la formation d'un dépôt démarre en dessous de -1V (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) en potentiel et ce dépôt se poursuit jusqu'à -2V (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>). Au niveau des pics R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> un composé non adhérent à la surface de l'électrode et non soluble dans l'électrolyte est formé et qui semble être de la poudre de tantale formée par la réduction pour une part de TaF<sub>5</sub> à forte surtension. Par ailleurs, lors de la réduction du sel de tantale TaF<sub>5</sub> en tantale métallique, 5 moles d'ions fluorures sont libérées par mole de tantale, ces ions par complexation avec TaF<sub>5</sub> conduisent à la formation des ions TaF<sub>6</sub><sup>-</sup> et TaF<sub>7</sub><sup>2-</sup> par les réactions suivantes :



Les ions TaF<sub>6</sub><sup>-</sup> et TaF<sub>7</sub><sup>2-</sup> sont réduits en tantale métallique à des potentiels inférieurs à celui de TaF<sub>5</sub>. Ces réductions se traduisent par les pics R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> et forment une poudre non adhérente à la surface des électrodes

#### **IV.1.5 - Effet de l'ajout de fluorures**

Nous avons précédemment expliqué que les réductions au niveau des pics R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont liées à la réduction d'espèces résultantes de la complexation de TaF<sub>5</sub> et des fluorures libérés en solution. Pour mettre en évidence l'effet des ions fluorures en solution, nous avons ajouté à l'électrolyte une source d'ions fluorures sous la forme LiF. Le sel de lithium LiF a tendance à se dissocier donnant des ions Li<sup>+</sup> et des ions F<sup>-</sup>. Les ions Li<sup>+</sup> sont susceptibles de se lier avec l'anion TFSI du liquide ionique pour former LiTFSI. En comparant les voltampérométries cycliques en présence et en absence de LiF dans l'électrolyte (Figure IV. 8), nous constatons que les pics de réduction aux potentiels de R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> disparaissent et qu'uniquement les réductions en R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> existent ce qui confirme les

hypothèses prises sur les étapes de réduction de  $TaF_5$ . Avec  $LiF$ , le pic  $R_2$  est décalé et présente une faible amplitude alors que les deux réductions en  $R_3$  et  $R_4$  sont plus importantes. L'espèce  $TaF_5$  se complexe en  $TaF_6^-$  avec  $TaF_5$  en solution avec les fluorures. La concentration en  $TaF_5$  libre diminue d'où la diminution du pic  $R_2$ . La complexation produit une quantité importante de  $TaF_6^-$  d'où une augmentation du pic de réduction en  $R_3$  ; il en est de même pour le pic  $R_4$ .

Quant à la réduction du lithium, elle commence à partir de  $-3,5V$  (vs  $Pt-Fc/Fc^+$ ) juste avant la limite cathodique du liquide ionique [Lane 2010]. Ce potentiel ne peut être dépassé car le lithium est susceptible de s'insérer dans le matériau d'électrode.

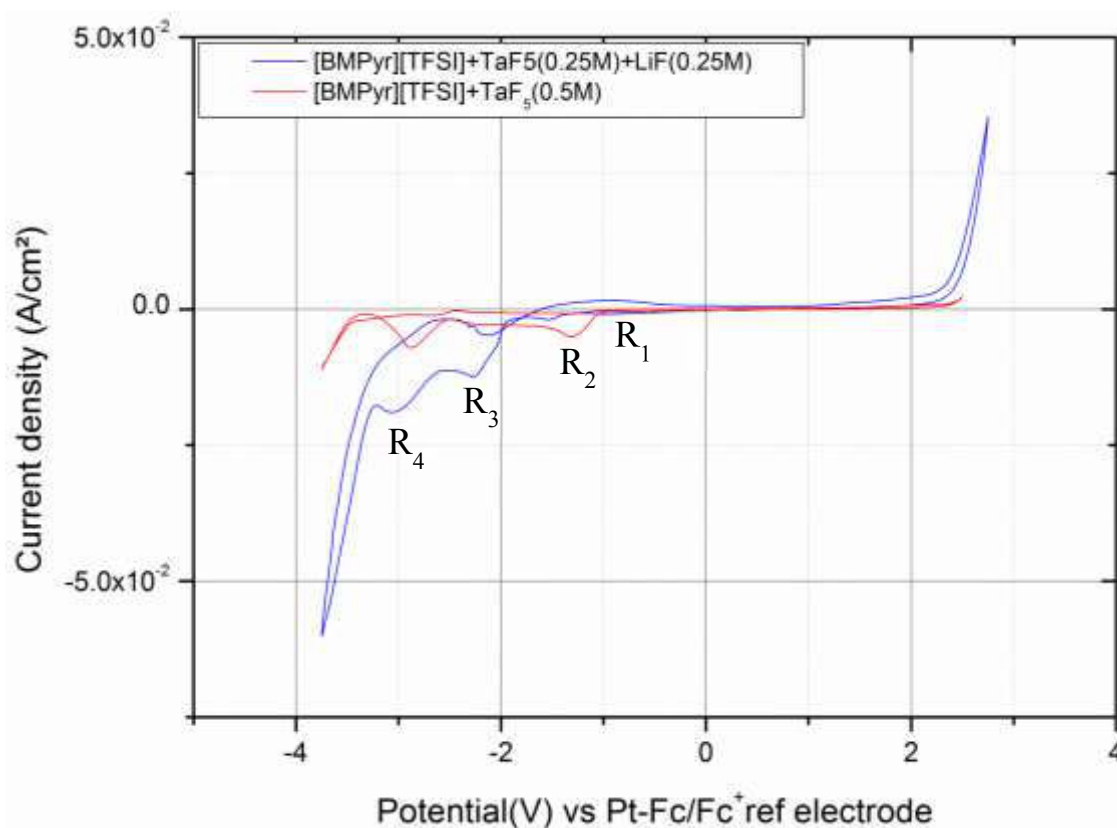


Figure IV. 8 En rouge, voltampérométrie cyclique de  $TaF_5$  pour lequel il existe 3 pics de réduction. En bleu, voltampérométrie cyclique de la solution contenant des concentrations égales de  $TaF_5$  et de  $LiF$ .

## IV.2 - Cinétique de réduction du fluorure de tantale

La vitesse de réduction des espèces électroactives résulte de plusieurs paramètres : la cinétique propre qui dépend de la nature des espèces (ici TaF<sub>5</sub>), de la température et du transport de matière (convection naturelle, convection forcée). Le transport de matière au sein de l'électrolyte est conditionné par la diffusion, la migration et la convection comme il a été souligné au chapitre II (équation de Nernst-Planck). Cependant, la présence d'impuretés ou d'additifs peut modifier de manière importante le transport de matière par la modification de la conductivité et de la viscosité. La présence d'eau par exemple agit directement sur la largeur et les limites de la fenêtre électrochimique et indirectement sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. Les traces d'eau induisent une diminution de la viscosité du liquide ionique et, par voie de conséquence, une augmentation du coefficient de diffusion (Wadtwan 2000) [Seddon 2000]. La comparaison des coefficients de diffusion des espèces étudiées en milieux aqueux et en milieux liquides ioniques montre que la valeur du coefficient de diffusion de ces espèces, le ferrocène par exemple, est deux fois plus faible que la valeur du coefficient de ces espèces dans les solvants organiques [Barrosse-Antle 2009; Vorotyntsev 2009; Waligora 2009]. Les analyses électrochimiques développées avec la voltampérométrie cyclique permettent de discerner les paramètres importants responsables de la vitesse d'une réaction électrochimique tant en régime de convection naturelle qu'en régime de convection forcée notamment en régime laminaire.

### IV.2.1 - Cinétique de réduction en régime de convection naturelle

Nous allons dans cette partie déterminer la valeur du coefficient de diffusion au travers d'une étude de la variation du courant en fonction de la vitesse de balayage. L'expérience électrochimique mise en œuvre est la voltampérométrie cyclique dont l'approche a été présentée au chapitre II.

Nous avons vu au début de ce chapitre que les dépôts qui apparaissent à partir du pic de réduction R<sub>2</sub> situé en dessous de -1V (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) obéissent à un mécanisme de réaction électrochimique totalement irréversible. Pour ce cas, le courant de pic I<sub>p</sub> est lié à la vitesse de balayage par l'équation Randles-Sevcik suivante [Bard 1983; Zoski 2007] :

**équation IV. 3** 
$$I_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n)^{1/2} A C_0^* D_0^{1/2} v^{1/2}$$

dans laquelle nous supposons un échange de 5 moles d'électrons par mole de TaF<sub>5</sub>, α est le coefficient de transfert anodique déterminé par la loi de Tafel et v est la vitesse de balayage. Le courant de pic I<sub>p</sub> (en ampères) est proportionnel à la concentration en espèces électroactives et à la racine carrée de la vitesse de balayage. Nous calculons donc le coefficient de diffusion à partir de la pente de la droite de variation du courant de pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Nous avons calculés le coefficient de diffusion pour deux températures d'expérience 27°C et 38°C pour des vitesses de balayage de 5 mV/s, 50 mV/s et 500 mV/s. Conformément aux équations des réactions électrochimiques irréversibles, le potentiel de pic dépend de la vitesse de balayage en potentiel. Nous devons souligner que cette méthode de détermination des coefficients de diffusion est peu précise car, compte tenu de la viscosité à faible température, les intensités de courant peuvent comprendre une composante capacitive de charge de l'interface électrochimique.

Les valeurs de coefficients de diffusion sont présentées dans le Tableau IV. 2. Les valeurs de l'expérience à 38°C sont plus fiables que celles à 27°C.

Température : T (°C)	Coefficient de diffusion D (cm <sup>2</sup> /s)
27	9,91*10 <sup>-10</sup>
38	1,29*10 <sup>-7</sup>

**Tableau IV. 2 Valeurs du coefficient de diffusion calculées à partir de l'équation de Randles-Sevcik pour un processus totalement irréversible.**

Le manque de précision de cette méthode nous a conduit à utiliser une électrode à disque tournant afin d'évaluer le coefficient de diffusion de TaF<sub>5</sub> en fonction de la température.

### IV.2.2 - Cinétique de réduction en régime de convection forcée

D'après l'équation de Levich [Bard 1983], nous pouvons déterminer le coefficient de diffusion à partir de la pente de la droite de variation du courant limite  $I_l$  au niveau du pic  $R_2$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode  $\omega^{1/2}$  pour différentes températures.

**équation IV. 4** 
$$I_l = 0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^*$$

La viscosité cinématique intervient dans l'équation de Levich. Elle est égale, comme déjà expliqué précédemment, au rapport de la viscosité dynamique et de la masse volumique pour une température donnée. Nous n'avons pas pu effectuer les analyses de la masse volumique en fonction de la température et nous n'avons de références bibliographiques que pour le liquide ionique [BMPyr][TFSI] pur. Pour cette raison, nous avons négligé la concentration du sel de tantale dans les électrolytes analysés : nous supposons que la masse volumique de l'électrolyte reste à peu près constante malgré l'ajout du sel de tantale et varie uniquement en fonction de la température. Nous avons donc utilisé les valeurs bibliographiques de la masse volumique du liquide ionique seul [Pereiro 2009] pour le calcul de la viscosité cinématique à différentes températures.

Température : T (°C)	Coefficient de diffusion : D (cm <sup>2</sup> /s)
40	2,68*10 <sup>-8</sup>
60	4,84*10 <sup>-8</sup>
80	8,20*10 <sup>-8</sup>
100	1,19*10 <sup>-7</sup>
120	1,51*10 <sup>-7</sup>

**Tableau IV. 3 Coefficients de diffusion déterminés à partir de la loi de Levich pour différentes températures.**

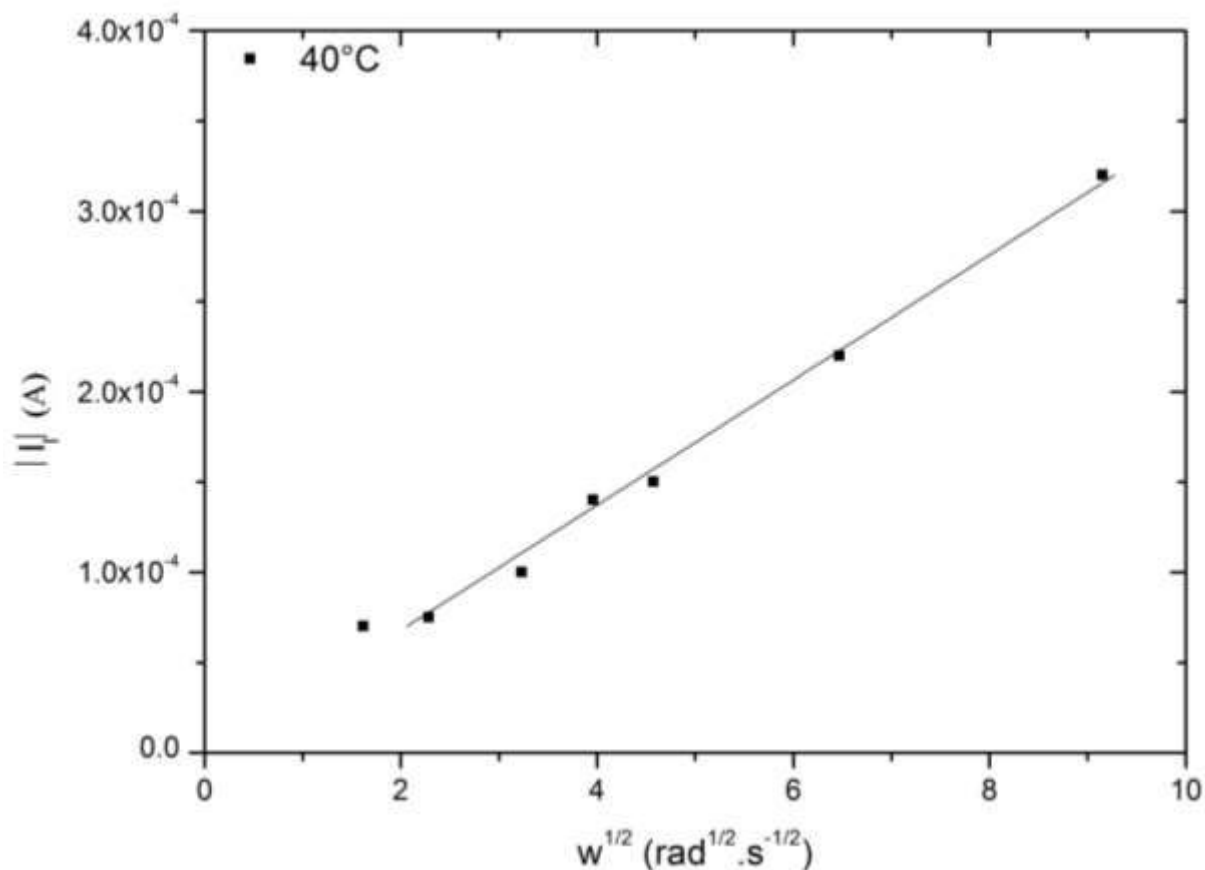
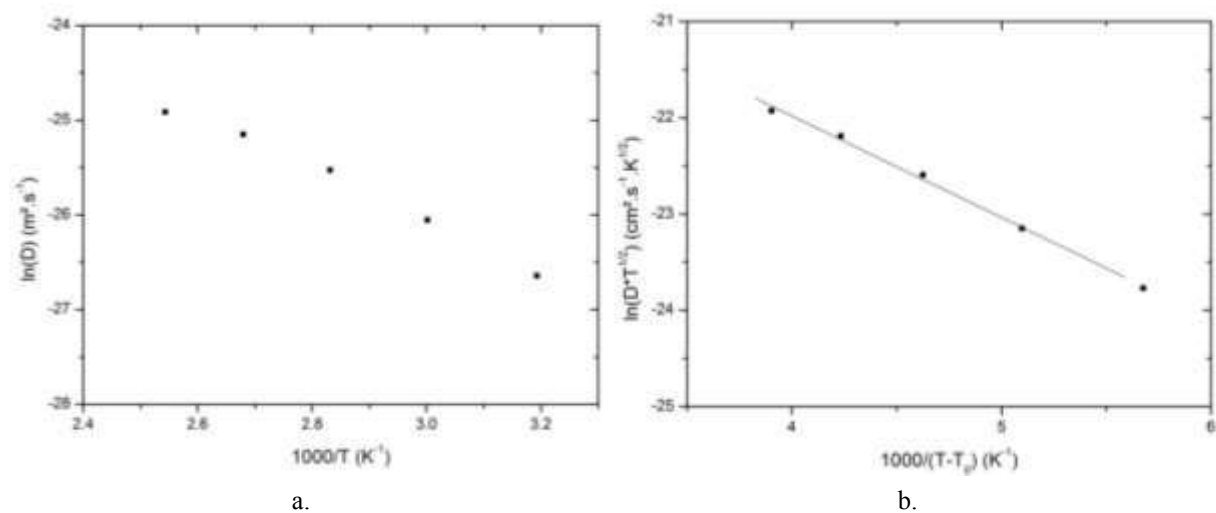


Figure IV. 9 Variation de la valeur absolue du courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode tournante à 40°C.

La Figure IV. 9 présente la variation du courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode à 40°C. D'autres courbes ont été tracées à différentes températures : 60°C, 80°C, 100°C et 120°C. Les coefficients de diffusion calculés à partir des pentes des droites sont rassemblés dans le Tableau IV. 3.

Nos valeurs de coefficient de diffusion sont proches de celles rencontrées dans le même liquide ionique que nous utilisons ([BMPyr][TFSI]) [Kanatani 2011] pour  $\text{NbF}_6^-$ ,  $\text{WF}_7^-$  et  $\text{VOF}_4^-$ . Ils ont le même ordre de grandeur que ceux de ces espèces moléculaires qui ont des volumes comparables au volume de la molécule  $\text{TaF}_5$ .





**Figure IV. 10** Variation du coefficient de diffusion calculé à partir de la loi de Levich selon la loi d'Arrhenius (en a.) et selon la loi VTF (en b.)

La variation du coefficient de diffusion en fonction de la température montre une corrélation de ces résultats avec les résultats de la viscosité et de la conductivité. Effectivement, la variation du coefficient de diffusion en fonction de la température obéit à la loi VTF qui donne une régression linéaire avec une meilleure adéquation qu'avec une loi d'Arrhenius.

Généralement l'énergie d'activation de la diffusion est une constante et elle est indépendante de la température [Bockris 1970]. Par contre, elle est caractéristique des électrolytes liquides. La dépendance de l'énergie d'activation pour l'autodiffusion par rapport à la température de fusion selon la nature des sels fondus a été expérimentalement vérifiée et elle est exprimée par une forme simplifiée sous l'expression suivante :

**équation IV. 5** 
$$E_a = 3.74 \cdot R \cdot T_f$$

avec :

$T_f$  : température de fusion.

La **Figure IV. 11** représente cette corrélation expérimentale de la variation de l'énergie d'activation de la diffusion et de la température de fusion pour divers électrolytes. Il y a toutefois une dispersion non négligeable des valeurs selon les électrolytes testés autour de la droite de dépendance.

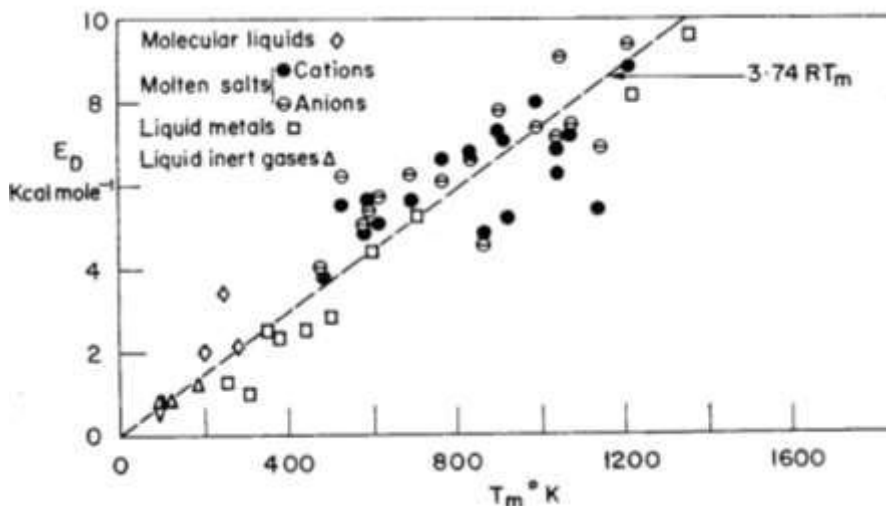


Figure IV. 11 Corrélation entre l'énergie d'activation et la température de fusion [Bockris 1970].

D'après la pente de la variation du coefficient de diffusion en fonction de la température selon la loi VTF, nous avons déterminé une valeur d'énergie d'activation de  $7,85 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

La température de fusion calculée à partir de la formule reliant  $E_a$  et  $T_f$  est de  $-20,59^\circ\text{C}$ . En comparaison, la température de fusion mesurée à l'aide de la DSC est de  $-22,54^\circ\text{C}$ . Ces deux valeurs sont assez proches et correspondent à un excellent accord compte tenu de la précision de la détermination de l'énergie d'activation à partir de la mesure du courant limite de diffusion de l'espèce  $\text{TaF}_5$  à différentes températures.

### IV.2.3 - Discussion des résultats sur la base des espèces en solution

#### IV.2.3.1 - Relation de Stokes-Einstein

La relation de Stokes-Einstein fait le lien entre la viscosité dynamique et le coefficient de diffusion.

En utilisant la première loi de Fick, le flux de diffusion  $J$  est proportionnel au gradient de concentration et l'équation du flux des espèces est :

équation IV. 6 
$$J = -D \text{ grad } C$$

Durant le mouvement lié à la diffusion [Bockris 1970], les espèces électroactives subissent à leur mise en mouvement une accélération, des collisions avec d'autres espèces voire des arrêts ce qui produit une trajectoire non linéaire de ces espèces diffusante au sein de l'électrolyte. L'ensemble de ces mouvements se fait de manière aléatoire en fonction des événements rencontrés sur leur parcours. Lorsqu'une particule se déplace, elle est nécessairement affectée par son environnement, en particulier la force de frottement liée à la viscosité du liquide, donnée par la relation de Stokes :

**équation IV. 7** 
$$F = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v$$

avec :

$r$  : rayon hydrodynamique de la molécule en mouvement (proportionnel à la masse moléculaire),

$\eta$  : viscosité dynamique du milieu,

$v$  : vitesse de l'ion ou bien de la particule en déplacement.

Le déplacement d'une molécule dans un liquide stagnant formé de molécules de plus faibles tailles aussi nommé mouvement Brownien [Miller 1924] a été décrit par Einstein en considérant une géométrie sphérique de la molécule qui se déplace dans le liquide. La relation dite de Stokes - Einstein relie le coefficient de diffusion  $D$  à la viscosité  $\eta$  (unité en Pa.s) du liquide et est la suivante [Bockris 1970; Cappelezzo 2007] :

**équation IV. 8** 
$$D = \frac{k_b \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta}$$

avec :

$k_b$  : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ).

### IV.2.3.2 - Discussions

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement des espèces formant l'électrolyte (le liquide ionique [BMPyr][TFSI] et le sel de tantale TaF<sub>5</sub>) de l'un par rapport à l'autre. Cette étude est basée sur les résultats précédents obtenus sur la viscosité et la conductivité en

fonction de la température et de la concentration en sel et aussi sur des données bibliographiques des espèces en solution.

Sur la base de la relation de Stokes-Einstein, nous pouvons déterminer le rayon hydrodynamique de l'espèce diffusante, c'est-à-dire  $TaF_5$  dans notre cas. Cette relation fait intervenir le coefficient de diffusion des espèces en solution calculé par la loi de Levich ainsi que la viscosité. A noter que la structure de  $TaF_5$  peut aisément être assimilée à une sphère ; le rayon hydrodynamique donné par la loi de Stokes-Einstein pourra ainsi être comparé à la distance Ta-F et connaître éventuellement l'importance d'une sphère de solvation.

Dans la bibliographie, cette formule a été utilisée pour le calcul des rayons des molécules ioniques de  $NbF_6^-$ ,  $WF_7^-$  et  $VOF_4^-$  dans  $[BMPyr][TFSI]$  [Kanatani 2011]. Le rayon de  $NbF_6^-$  calculé est de 0,22nm.

La distance Ta-F qui correspond au rayon de la molécule  $TaF_5$  a été obtenue par des analyses en diffraction de rayons X [Biswal 2013] du sel de tantale à l'état solide et est comprise entre 1.797 Å et 2.090 Å selon le site de tantale considéré. La valeur moyenne de l'ensemble des distances Ta-F trouvées est de l'ordre de 1,83 Å (Figure IV. 12). Ces mesures correspondent aux distances Ta-F dans le réseau cristallin  $Ta_4F_{20}$ . En effet, le sel de tantale  $TaF_5$  sous sa forme solide existe sous la forme d'une maille cristalline complexe, cette dernière étant formée de 4 molécules de  $TaF_5$ .

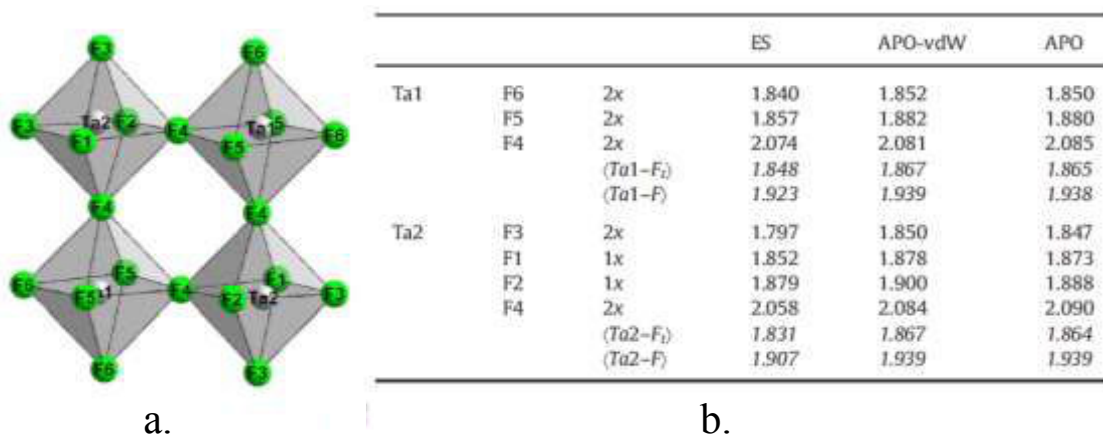


Figure IV. 12 a. Représentation de la maille cristalline de  $Ta_4F_{20}$  (les atomes de tantale sont annotés Ta1 et Ta2 et ceux du fluor de F1 à F6 pour distinguer les différentes longueurs de liaison covalentes Ta-F) b. Tableau de valeurs de la distance entre les atomes de tantale et de fluor exprimées en Angström [Biswal 2013].

Dans le cas de notre étude, le rayon hydrodynamique calculé à 40°C à l'aide de la loi de Stokes-Einstein est de 1,83 Å, valeur qui correspond à la distance de la liaison covalente Ta-F. Puisque nous trouvons par cette relation la longueur correspondante à une seule liaison covalente Ta-F, nous pouvons conclure que le sel de tantale est solubilisé au sein du liquide ionique. Il passe de sa forme cristalline avec une maille Ta<sub>4</sub>F<sub>20</sub> en molécules TaF<sub>5</sub> solubilisées dans l'électrolyte sous la forme moléculaire TaF<sub>5</sub>. Par ailleurs, TaF<sub>5</sub> n'est pas solvaté par des molécules du liquide ionique : TaF<sub>5</sub> est une espèce neutre qui diffuse sans cortège ionique.

Le volume ( $V$ ) de l'espèce diffusante est alors :

**équation IV. 9** 
$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

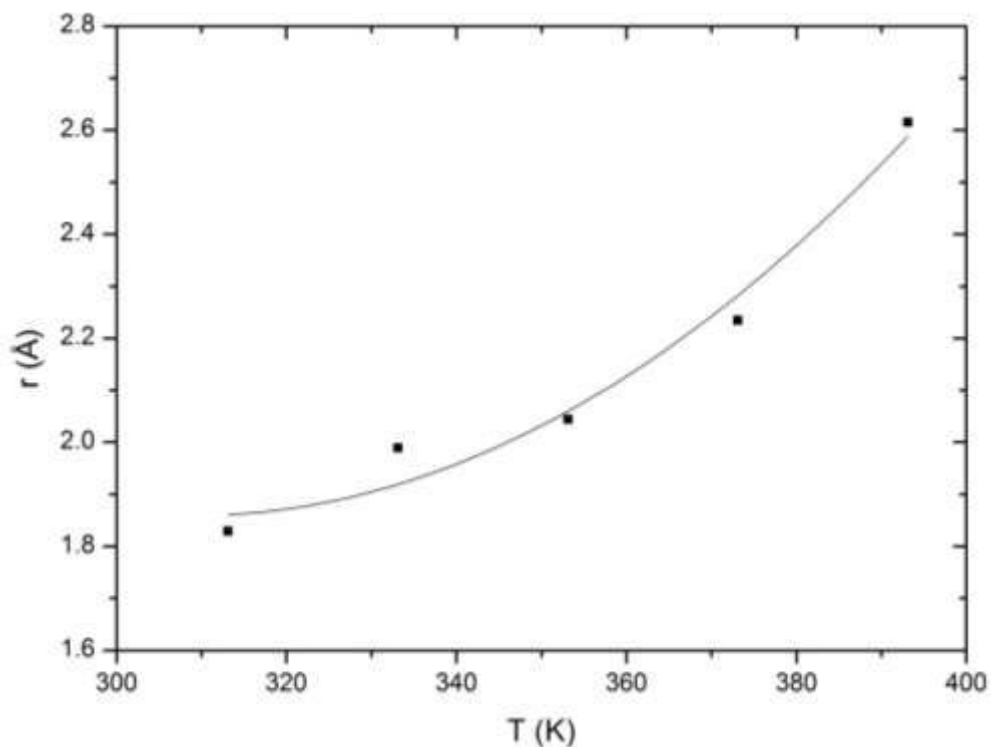
avec :

$r$  : distance Ta-F considérée comme le rayon de la molécule sphérique TaF<sub>5</sub>.

Nous constatons que les valeurs de la liaison Ta-F augmentent en fonction de la température (Tableau IV. 4 et Figure IV. 13). Cette augmentation est due à une légère dilatation des distances interatomiques liées à l'augmentation de la température. Il résulte de l'augmentation du rayon une augmentation du volume occupé par la molécule TaF<sub>5</sub> en fonction de la température.

T (°C)	r (Å)	V(Å <sup>3</sup> )
40	1,83	25,63
60	1,99	32,94
80	2,04	35,77
100	2,23	46,72
120	2,61	74,93

**Tableau IV. 4** Valeur de la longueur de la liaison Ta-F et du volume de la molécule TaF<sub>5</sub> solubilisé dans le liquide ionique. La longueur de la liaison Ta-F correspond au rayon de la molécule en diffusion calculé à partir de la relation Stokes-Einstein pour différentes températures.



**Figure IV. 13** Variation de la longueur de la liaison covalente Ta-F calculée à partir de la relation Stokes-Einstein en fonction de la variation de la température.

Le liquide ionique est formé de deux molécules chargées le cation et l'anion. Ces deux entités sont en général dissociées mais s'associent partiellement en fonction de la température comme déjà vu dans le diagramme de Walden. Pour calculer le volume moléculaire de liquide ionique, nous allons considérer que le cation et l'anion occupent chacun un volume de forme sphérique et que le volume occupé par une molécule de liquide ionique est la somme des volumes des deux sphères. Ce calcul donne le volume occupé par la matière sans volume libre dans un modèle de sphères dures, volume qui peut être comparé au volume occupé par TaF<sub>5</sub> (Tableau IV. 5).

Nous pouvons de même considérer que la molécule du liquide ionique est une sphère dont le rayon est la somme du rayon du cation et de l'anion. Le volume ainsi calculé correspond à un

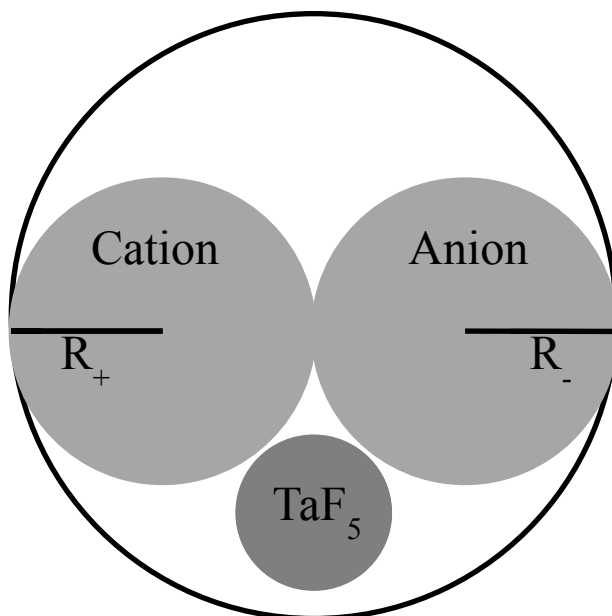
volume molaire comprenant une part de volume libre. La différence entre les deux calculs permet la détermination du volume libre.

Données et références bibliographiques	Rayons et volumes des sphères dures calculés à partir des données bibliographiques	Rapport : $V(\text{TaF}_5)/V(\text{LI})$
$R([\text{BMPyr}]) = 3,3 \text{ (Å)}$ $R([\text{TFSI}]) = 3,65 \text{ (Å)}$ (à 30°C) <i>[Appetecchi 2009]</i>	$V([\text{BMPyr}]) = 150,53 \text{ (Å}^3\text{)}$ $V([\text{TFSI}]) = 203,69 \text{ (Å}^3\text{)}$ $V_{\text{sd}}([\text{BMPyr}][\text{TFSI}]) = 353,22 \text{ (Å}^3\text{)}$	0,072
$V_{\text{m}}([\text{BMPyr}]) = 130,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ $V_{\text{m}}([\text{TFSI}]) = 128,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ <i>[Johansson 2010]</i>	$R([\text{BMPyr}]) = 3,73 \text{ (Å)}$ $R([\text{TFSI}]) = 3,70 \text{ (Å)}$ $V([\text{BMPyr}]) = 217,36 \text{ (Å}^3\text{)}$ $V([\text{TFSI}]) = 212,71 \text{ (Å}^3\text{)}$ $V_{\text{sd}}([\text{BMPyr}][\text{TFSI}]) = 430,07 \text{ (Å}^3\text{)}$	0,059
$V([\text{BMPyr}]) = 0,2144 \text{ nm}^3$ $V([\text{TFSI}]) = 0,2226 \text{ nm}^3$ <i>[Eiden 2011]</i>	$R([\text{BMPyr}]) = 3,71 \text{ (Å)}$ $R([\text{TFSI}]) = 3,76 \text{ (Å)}$ $V_{\text{sd}}([\text{BMPyr}][\text{TFSI}]) = 437 \text{ (Å}^3\text{)}$	0,059
$^*V_{\text{m}}([\text{BMPyr}][\text{TFSI}]) = 300 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (à 20°C) <i>[MacFarlane 1999]</i>	$R([\text{BMPyr}][\text{TFSI}]) = 4,19 \text{ (Å)}$ $V_{\text{sd}}([\text{BMPyr}][\text{TFSI}]) = 498,16 \text{ (Å}^3\text{)}$	0,051

**Tableau IV. 5** Tableau résumant les valeurs bibliographiques du rayon et du volume du cation [BMPyr] et de l'anion TFSI et nos calculs du volume en l'absence de volume libre en se basant sur ces données. Le rapport du  $V(\text{TaF}_5)/V(\text{LI})$  est aussi donné pour chaque référence.  $V(\text{TaF}_5) = 25,63 \text{ (Å}^3\text{)}$  à 40°C. (\*) $V_{\text{m}}$  est le volume molaire, (\*\*) LI pour le liquide ionique [BMPyr][TFSI].

Le rapport du volume du sel de tantale  $\text{TaF}_5$  et du volume du liquide ionique ([BMPyr][TFSI]) varie entre 0,051 et 0,072 d'après nos calculs et les références citées dans le Tableau IV. 5. Ce rapport est faible dans tous les cas, le volume de  $\text{TaF}_5$  constituant en moyenne 6% par rapport

au volume du liquide dans l'électrolyte pour un mélange 1:1. Etant une molécule neutre et de faible volume par rapport au liquide ionique, on comprend aisément que TaF<sub>5</sub> ne doit pas beaucoup influencer sur la conductivité au sein de l'électrolyte sur les seules bases géométriques prises en compte ici.



**Figure IV. 14** Représentation schématique de la distribution d'une molécule de liquide ionique (un cation et un anion) dans son volume molaire. Elle montre l'espace occupé par une molécule de TaF<sub>5</sub> par rapport à celui occupé par le liquide ionique. Le volume non occupé du grand cercle constitue le volume libre du liquide ionique.

Le volume moléculaire moyen ( $V_m$ ) du liquide ionique est calculé en supposant que le volume est défini par une sphère :

**équation IV. 10** 
$$V_m = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{2R_+ + 2R_-}{2} \right)^3 = \frac{4}{3} \pi (R_+ + R_-)^3$$

avec :

$R_+$  : rayon du cation

$R_-$  : rayon de l'anion

Si les valeurs des rayons du cation et de l'anion sont proches ( $R_+ \approx R_-$ ), dans ce cas, le volume molaire du liquide ionique est donné par :



**équation IV. 11** 
$$V_m \cong \frac{32}{3} \pi R_+^3$$

Le volume réellement occupé par les 2 « sphères dures » ( $V_{sd}$ ) est égal à :

**équation IV. 12** 
$$V_{sd} = \frac{4}{3} \pi R_+^3 + \frac{4}{3} \pi R_-^3 = V_+ + V_-$$

avec :

$V_+$  : volume du cation

$V_-$  : volume de l'anion

Si  $R_+ \approx R_-$ , dans ce cas

$$V_{sd} \cong \frac{8}{3} \pi R_+^3 = 2 V_+$$

Le volume libre ( $V_l$ ) étant le volume non occupé par le cation et l'anion dans le volume moléculaire

**équation IV. 13** 
$$V_l = V_m - V_{sd} = \frac{24}{3} \pi R_+^3 = 6V_+ \cong 3(V_+ + V_-)$$

avec :

$6V_+$  : grand volume libre

$3(V_+ + V_-)$  : 3 molécules de liquide ionique

D'après ce raisonnement, seulement un quart de  $V_m$  est occupé par le cation et l'anion du liquide ionique.

La molécule TaF<sub>5</sub> solubilisée dans le liquide ionique est une sphère de rayon 1,83Å. On arrive à mettre deux volumes TaF<sub>5</sub> par volume  $V_+$ .

Par rapport au volume libre, si on met dans l'électrolyte une molécule TaF<sub>5</sub> pour une molécule [BMPyr][TFSI] (mélange 1 : 1), la molécule de TaF<sub>5</sub> entre dans le volume molaire  $V_m$  sans modifier le rayon de ce dernier. Expérimentalement, on n'observe aucune modification de la conductivité du liquide ionique en mélange à faible température. L'insertion de TaF<sub>5</sub> jusqu'à 1 : 1 ne modifie pas en conséquence ni le volume molaire, ni le nombre de porteurs de charge dans le liquide ionique, ni leur mobilité ionique.

Expérimentalement, la conductivité ne varie pratiquement pas : ceci prouve indirectement que le sel de tantale n'interagit pas ni avec le cation ni avec l'anion du liquide ionique. L'espèce  $TaF_5$  semble rester avec une charge totale nulle et n'est pas solvatée bien qu'elle se dissolve dans le milieu. Le sel de tantale  $TaF_5$ , au moins jusqu'à un mélange 1 : 1, n'a pas d'effet sur la mobilité à basse température des espèces cationiques et anioniques du liquide ionique.

A haute température, même si le volume moléculaire du liquide ionique se « dilate », la conductivité du mélange diminue par rapport à celle du liquide ionique seul. En effet, même si la mobilité des ions augmente avec la température, les espèces neutres  $TaF_5$  gênent toutefois le déplacement des espèces ioniques.

### **IV.3 - Etude du dépôt électrochimique du tantale à tension fixée**

Cette partie est dédiée à l'étude de la morphologie du dépôt en fonction de différentes conditions opératoires. Nous rappelons que le but du travail est de déposer par voie électrochimique des couches minces de tantale métallique. Le dépôt recherché doit être un dépôt homogène en épaisseur (pouvoir de répartition), lisse (peu de rugosité), dense et pur. L'électrolyte est formé de 0,5M [ $TaF_5$ ] dans le liquide ionique [BMPyr][TFSI]. Les potentiels d'électrodéposition appliqués sont compris entre -1V (vs.Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) et -2V (vs.Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>).

Nous avons remarqué rapidement que la nature du substrat jouait un rôle important sur l'adhérence du dépôt. Pour pallier ce problème, nous avons réalisé des essais sur différentes natures d'électrodes et nous avons effectué un traitement thermique préalable la surface de certains supports avant la réalisation du dépôt. L'épaisseur devant aussi être maîtrisée, nous avons fait varier les paramètres de température de l'électrolyte pour accélérer la cinétique de croissance et de la durée de l'électrolyse.

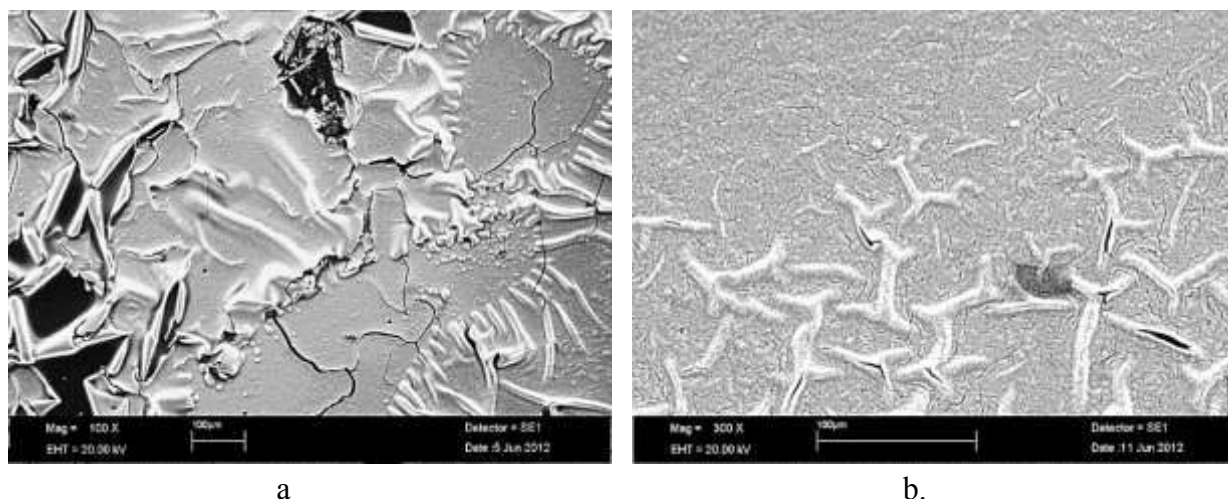
La morphologie microscopique est aussi importante : le dépôt doit être lisse, de couverture continue et homogène sur la totalité de la surface de l'électrode. Quant à la composition chimique, nous cherchons un dépôt formé de tantale métallique comme indiqué précédemment, d'où l'importance de l'étude préalable du mécanisme de la réaction de réduction du tantale, pour déterminer le potentiel auquel nous obtenons le métal dans les meilleures conditions.

Le tantale métallique étant très réactif avec l'oxygène et l'humidité, il s'oxyde rapidement sous forme de  $Ta_2O_5$  en extrême surface. Compte tenu de la réactivité du sel  $TaF_5$  avec l'humidité, les dépôts ont été réalisés dans une boîte à gants et nous avons conservé les échantillons sous une atmosphère inerte jusqu'à l'étape d'analyse.

#### IV.3.1 - Adhérence

L'adhérence du métal sur le substrat dans le cas de notre étude est liée à la nature des deux métaux. Les dépôts de tantale qui ont été étudiés en bibliographie ont été réalisés sur du platine, sur de l'or monocristallin et polycristallin et sur du nickel-titane (NiTi) [Zein-El-Abedin 2005; Zein-El-Abedin 2005; Borisenko 2009]. Ces substrats sont le plus souvent des électrodes pour réaliser des analyses électrochimiques, chimiques ou physiques des dépôts et ne sont pas nécessairement destinés à des applications pour lesquelles l'adhérence est un paramètre important.

Quant à nos expériences, nous avons réalisé tout d'abord des dépôts sur du carbone vitreux afin de pouvoir étudier la cinétique électrochimique sans craindre l'oxydation du matériau du substrat. L'adhérence du dépôt n'était pas optimale sur ce type de substrat car le carbone vitreux est un substrat amorphe et présente une surface lisse. Il n'y a donc ni rugosité ni relation d'épitaxie voire de possibilité d'interdiffusion à l'interface électrode-dépôt. Il possède ainsi moins de possibilités que des substrats métalliques par exemple pour faciliter l'adhérence qu'elle soit mécanique (rugosité), physique (relation cristallographique) ou chimique (interdiffusion avec formation d'alliages à l'interface). Le dépôt chute de la surface de l'électrode à partir d'une demi-heure d'électrolyse. Tout d'abord, lorsque l'épaisseur du dépôt s'accroît sa masse augmente. Le dépôt présente aussi des enroulements (Figure IV. 15. a) qui résultent des contraintes internes ; ces dernières se développent au-delà d'une certaine épaisseur et peuvent aussi être responsables du décrochage mécanique du dépôt. Le carbone vitreux pourrait donc être un avantage pour une utilisation comme le recyclage du tantale grâce à sa faible adhérence mais n'est pas particulièrement bien adapté à un objectif de traitement de surface. Le dépôt obtenu sur du carbone vitreux n'est pas homogène sur la totalité de la surface de l'électrode. L'épaisseur moyenne est calculée à partir du bilan faradique sur la base d'un rendement de 100% et d'une masse volumique égale au tantale massif.



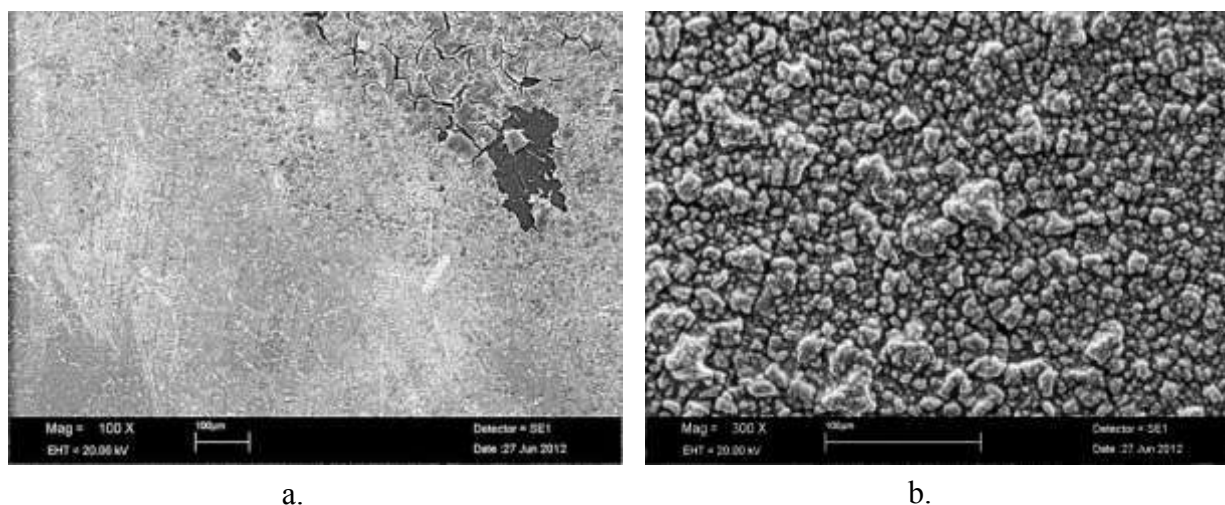
**Figure IV. 15** Clichés MEB agrandissement X100. Dépôts de tantale sur carbone vitreux réalisés par chronoampérométrie au potentiel de demi-vague du pic  $R_2$  pendant une heure. a) La température du bain électrolytique est de 40°C. L'épaisseur du dépôt calculée est de 0,3 $\mu$ m. b) Image MEB agrandissement X300. La température du bain électrolytique est de 80°C. L'épaisseur du dépôt calculée est de 0,6 $\mu$ m.

Le dépôt de tantale réalisé à 80°C sur un substrat en carbone vitreux (Figure IV. 15. b) est sous forme d'une couche fine, homogène et d'une épaisseur moyenne de 0,6  $\mu$ m. L'adhérence est meilleure que celle obtenue sur le carbone vitreux à 40°C. Les crêtes qui existaient sur le dépôt réalisé sur carbone vitreux ont disparu en augmentant la température qui permet une relaxation des contraintes internes bien qu'il reste toujours des tensions qui se manifestent par des craquelures dans le dépôt plus épais dans ce cas.

Pour permettre une amélioration de l'adhérence, nous avons choisi des substrats métalliques qui peuvent présenter l'avantage d'être plus proches du monde applicatif d'une part et peuvent favoriser une croissance de type épitaxiale (relation cristallographique du dépôt selon la nature du substrat) : le cuivre et le nickel polycristallins ont ainsi été retenus..

Le dépôt de tantale réalisé à 40°C sur un substrat en cuivre (Figure IV. 16. a) se présente sous la forme d'une couche fine, homogène et d'une épaisseur de 0,8 $\mu$ m. L'adhérence est meilleure que celle obtenue sur le carbone vitreux. Les crêtes qui existaient sur le dépôt

réalisé sur carbone vitreux ont disparu en utilisant le cuivre même s'il demeure des contraintes internes dans le dépôt qui se manifestent par des craquelures.



**Figure IV. 16 Clichés MEB agrandissement X100. Dépôts de tantale sur cuivre réalisés par chronoampérométrie au potentiel de demi-vague du pic  $R_2$  pendant une heure. a) La température du bain électrolytique est de  $40^{\circ}\text{C}$ . L'épaisseur du dépôt calculée est de  $0,8\mu\text{m}$ . b). Image MEB agrandissement 100X. Dépôt de tantale sur cuivre réalisé par chronoampérométrie au potentiel de demi-vague du pic  $R_2$  pendant une heure. La température du bain électrolytique est de  $80^{\circ}\text{C}$ . L'épaisseur du dépôt calculée est de  $2\mu\text{m}$ .**

Les dépôts réalisés à  $80^{\circ}\text{C}$  sur du cuivre (Figure IV. 16. b) montrent de même que le dépôt adhère mieux à la surface du cuivre tout en étant plus épais ce qui fait apparaître une croissance nodulaire. Lorsque la première couche de dépôt est homogène et adhérente, la croissance des couches suivantes demeure homogène et il y aura moins de contraintes internes pour obtenir un dépôt épais.

Le Tableau IV. 6 donne les structures cristallines de métaux avec leur paramètre de maille cristalline comparativement au tantale. Pour envisager des relations épitaxiales, il s'agit de trouver des orientations cristallines de substrats qui puissent être en accord avec la structure du tantale quelle que soit son orientation. Pour une orientation de type (100) et (110), la valeur de la maille cristalline du tantale est plus proche de celle du nickel que celle du cuivre, du platine et de l'or. Le fait que le paramètre de maille du nickel soit de près de 7% plus grand

que celui du tantale pour ces deux orientations devrait permettre une adaptation plus facile qu'avec les autres métaux même si on favorise, du point de vue purement géométrique, des contraintes interfaciales qui seront en tension. Cette différence de paramètre de maille est toutefois en valeur à la limite de ce qui est habituellement accepté pour une relation épitaxiale. L'adhérence devrait ainsi être améliorée dans l'ordre suivant : or < platine < cuivre < nickel. A noter que d'autres orientations cristallines ont aussi été calculées comme par exemple une orientation (111) du substrat pour une croissance d'orientation (110) du dépôt. Pour le nickel, les ordres de grandeur d'adaptation du paramètre de maille sont du même ordre de grandeur même si on devrait plutôt favoriser des tensions interfaciales en compression pour ce cas.

Métal	Structure cristalline	Valeur du paramètre de la maille cristalline (Å)
Tantale	cc <sup>(1)</sup>	3,30
Cuivre	cfc <sup>(2)</sup>	3,61
Nickel	cfc <sup>(2)</sup>	3,52
Platine	cfc <sup>(2)</sup>	3,92
Or	cfc <sup>(2)</sup>	4,08

**Tableau IV. 6 Structure cristalline de métaux comparativement au tantale et paramètre de la maille cristalline. (1) cc : cubique centré, (2) cfc : cubique à faces centrées [Kittel 1983].**

Dans la suite de notre étude, nous avons choisi des électrodes en nickel polycristallin puisque ce métal possède le paramètre de maille le plus proche de celui du tantale pour différentes orientations cristallines de ses grains.

### IV.3.2 - Epaisseur

L'épaisseur du dépôt est liée en premier lieu à la réussite de l'adhérence. Comme il a été mentionné précédemment, lorsque les premières couches de dépôt sont adhérentes, la croissance qui se poursuit se réalise de manière homogène sur la totalité de la surface de l'électrode.

Pour modifier l'épaisseur de dépôt, les facteurs essentiels que nous faisons varier sont la durée de l'électrolyse et la température. Un dépôt réalisé sur du nickel à 120°C pendant 3 minutes présente une épaisseur de 0,4 µm, celui réalisé pendant 30 minutes a une épaisseur de 4 µm et celui réalisé pendant 2 heures a une épaisseur de 12,5 µm. L'épaisseur du dépôt n'est donc pas la seule fonction de la durée de l'électrolyse.

Nous avons observé au chapitre III que la viscosité du liquide ionique diminue en fonction de l'augmentation de la température et que la conductivité ionique augmente. Le transport de matière de l'électrolyte jusqu'à la surface de l'électrode sera plus facile lorsqu'on augmente la température d'autant que, comme nous l'avons mis en évidence au début de ce chapitre, le coefficient de diffusion de TaF<sub>5</sub> croît et devrait, par voie de conséquence, favoriser la formation de dépôts épais. Les épaisseurs obtenues sur du nickel polycristallin pendant 30 minutes à des températures différentes sont reportées dans le tableau suivant :

Température (°C)	Epaisseur (µm)
40	0,25
80	1,9
120	4,9
150	8,9

**Tableau IV. 7 Epaisseur du dépôt de tantale sur nickel obtenu à différentes températures d'expérience.**

Le passage de 40°C à 150°C permet d'augmenter l'épaisseur de 35 fois pour les 30 minutes fixées. La vitesse de dépôt est donc fortement activée par l'augmentation de température de manière exponentielle.

### **IV.3.3 - Mécanisme de croissance**

Quant à la croissance du dépôt, des dépôts ont été réalisés sur un substrat de nickel pour des durées différentes à une température de 120°C pour suivre l'évolution de la morphologie durant la croissance du dépôt en fonction du temps de l'expérience (clichés MEB Figure IV. 17). Le dépôt réalisé pendant 3 minutes montrent des nodules dispersés, c'est le début de la formation d'une croissance nodulaire de tantale. Le dépôt réalisé pendant 30 minutes est

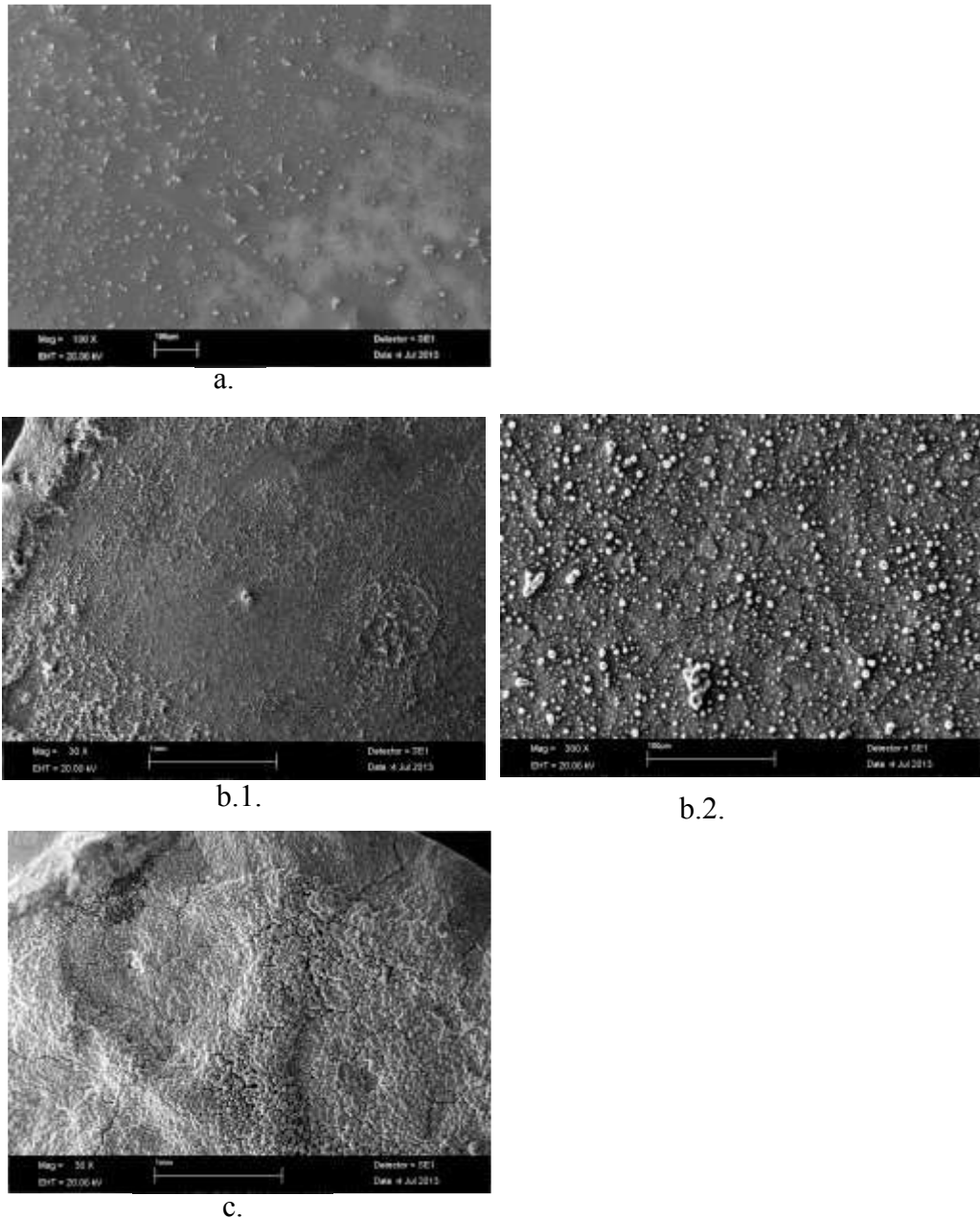


homogène sur la totalité de la surface de l'électrode et des nodules de petits volumes ont pris naissance. Le mécanisme de cette croissance est au plan macroscopique la formation d'une couche 2D avec quelques nodules 3D. La surtension de dépôt n'étant pas très importante, on obtient un dépôt relativement homogène même si, compte tenu de la faible conductivité du milieu ionique en comparaison de ce qui existe en milieux aqueux et sels fondus, on devrait favoriser la formation d'excroissances. La formation de petits nodules et leur croissance à la surface est expliquée par le fait que la formation de germes qui se font tout au long de l'expérience et ne se réalisent pas de manière spontanée pendant les premières secondes de réduction du sel de tantale en métal. La formation de nouveaux germes se fait au fur et à mesure de la formation du dépôt et correspond à une germination de type 3D progressive dans la mesure où la surtension de dépôt peut être estimée à plus de 500mV. Le dépôt réalisé pendant 2 heures est épais et homogène sans dendrites y compris sur les bords de l'électrode.

La couche fine constitue la croissance macroscopique 2D que nous supposons être en tantale métallique. Elle s'apparente à un mécanisme d'électrodéposition de type Stranski – Krastanov où une croissance en 2D est suivie par une croissance en 3D.

Comme nous l'avons souligné, la réduction du sel de tantale pentafluoré en tantale métallique libère 5 ions fluorures à proximité de la surface de l'électrode. L'éloignement de ces ions fluorures de la surface de l'électrode est lent, ce qui produit la formation de complexes à partir des molécules  $TaF_5$ . Les complexes possibles sont de type  $Ta_xF_y$  ; au potentiel de l'expérience, ces espèces ne peuvent pas se réduire car le dépôt est effectué à plus de 1V au-dessus du pic  $R_3$ .





**Figure IV. 17** a) Image MEB agrandissement X100. Dépôts de tantale sur nickel réalisés par chronoampérométrie au potentiel de  $-1,5V$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) pendant 3 minutes à une température de  $120^{\circ}C$ . L'épaisseur du dépôt calculée est de  $0,5\mu m$ . b) Images MEB agrandissement X30 pour b.1. et X300 pour b.2. Dépôt de tantale sur nickel pendant 30 minutes à une température de  $120^{\circ}C$ . L'épaisseur du dépôt calculée est de  $4\mu m$ . c) Image MEB agrandissement X30. Dépôt de tantale sur nickel pendant 2 heures à  $120^{\circ}C$ . L'épaisseur du dépôt calculée est de  $12,5\mu m$ .

#### IV.3.4 - Cristallinité du dépôt

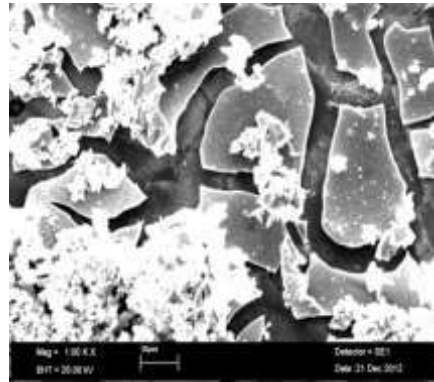
Les analyses par diffraction de rayons X pour les dépôts réalisés sur les différents substrats et à différentes températures n'ont donné aucun signal du tantale métallique ni d'autres espèces cristallisées contenant l'élément tantale de type  $Ta_xF_y$ .

L'épaisseur du dépôt de tantale est dans tous les cas supérieure à  $0,3\mu\text{m}$ . Elle est largement supérieure à la limite de détection de l'appareillage de diffraction X. Aussi, si le dépôt est amorphe aucun signal ne peut être détecté en DRX. Une autre raison possible est liée à l'oxydation du tantale métallique. Les échantillons comme il a été déjà mentionné, ont été conservés sous atmosphère inerte depuis la réalisation du dépôt électrochimique mais l'appareil d'analyse de DRX travaille sous atmosphère non contrôlée. Les échantillons peuvent être oxydés lors de la préparation des échantillons pour les analyses DRX et aussi en cours d'analyse.

Pour tenter d'améliorer la cristallinité du dépôt, nous avons ajouté une étape de recuit après la réalisation de l'électrodéposition. Le recuit sert à augmenter la taille des germes du dépôt. Il a été réalisé dans un four fonctionnant entre  $30^\circ\text{C}$  et  $3000^\circ\text{C}$ , sous vide ou sous hydrogène à débit contrôlé. Les résultats de la littérature ont montré une amélioration des résultats en diffraction des rayons X quand les dépôts ont été recuits à hautes températures (de  $400^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ ), sous vide ou bien en présence d'un gaz réducteur ou inerte.

Nous avons testé des échantillons déposés sur des substrats de cuivre et de nickel. L'électrodéposition de ces échantillons a été réalisée à différentes températures pour une durée d'une heure.

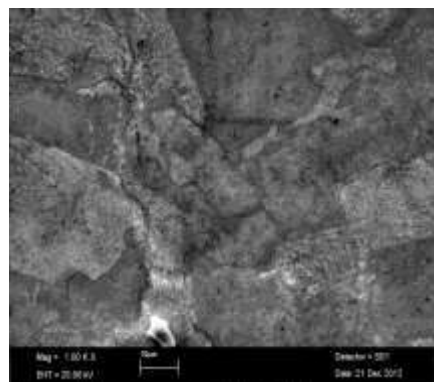
Nous avons mis au point les conditions de recuit : la durée et la rampe de montée en température. Le recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5h étant relativement violent pour le dépôt, il a causé un détachement du dépôt de la surface du substrat (Figure IV. 18).



**Figure IV. 18** Cliché MEB du dépôt de tantale sur nickel réalisé à 120°C pendant une heure suivi d'un recuit au four sous vide à 800°C.

La température élevée crée aussi des changements de la surface du substrat. Nous observons que, pendant le recuit, la taille des grains de cuivre et de nickel augmente. Les changements de la cristallinité du substrat sont une raison supplémentaire pour expliquer le détachement du dépôt de la surface du substrat.

Pour surmonter cette difficulté, nous avons procédé dans un premier temps à un recuit du substrat vierge. Le substrat (Figure IV. 19) a été soumis aux mêmes conditions de recuit que celles de l'échantillon avant de réaliser le dépôt. Le substrat, dans ce cas, n'a plus de variation de sa taille de grain avant et après le recuit du dépôt. Un avantage est aussi de produire de gros grains sur la surface et de rechercher à voir l'effet de l'orientation cristalline sur la croissance.

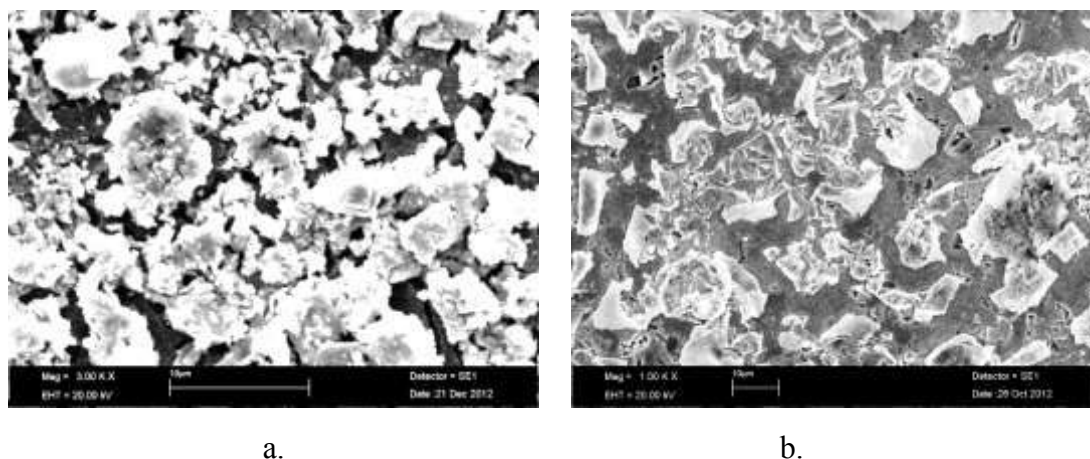


**Figure IV. 19** Image MEB d'un substrat en nickel après recuit à 800°C sous vide.

Trois autres procédures de recuit ont été testées : la première consiste à ralentir la vitesse de montée en température du four pour ne pas provoquer un choc thermique au dépôt ainsi que

de diminuer le temps de recuit. La seconde consiste à réaliser le recuit sous gaz à débit contrôlé : les recuits sont réalisés à 600°C sous hydrogène. La troisième procédure est de réaliser le recuit à 400°C pendant une heure sous argon.

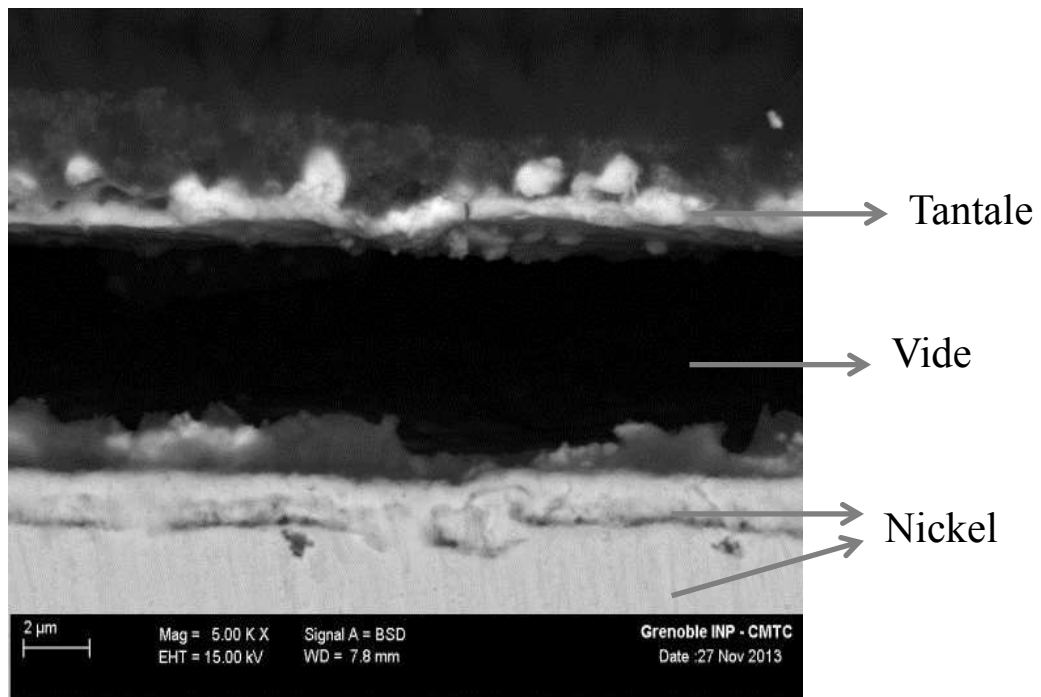
Toutes ces procédures ont donné des morphologies différentes du dépôt (vérifiées par MEB) mais aucune n'a amélioré le résultat de la DRX : le dépôt reste totalement amorphe quelque soit le substrat. Nous remarquons que le dépôt perd sa compacité après recuit (Figure IV. 20) et qu'il est formé de deux couches bien définies. Une couche fine (en 2D) détachée du substrat et cassée en morceaux, sur laquelle s'installe d'autres couches de dépôt (en 3D). Cette structure a de même été remarquée avant le recuit mais les germes qui ont fait leur croissance en 3D ont une géométrie différente. Avant le recuit, ils étaient sous forme de nodules arrondis et de tailles différentes. Après le recuit, ils ont des arrêtes droites.



**Figure IV. 20** En a., dépôt de tantale sur cuivre réalisé à 120°C pendant une heure et recuit sous vide à 800°C. En b., dépôt de tantale sur Cu réalisé dans les mêmes conditions avec un recuit sous H<sub>2</sub> à 600°C.

Des analyses de coupes transversales des échantillons des dépôts de tantale sur du nickel (Figure IV. 21) ont montré le même aspect avec la présence de deux couches. Les analyses en MEB du degré de réflexion de couleurs et les analyses élémentaires des deux couches par fluorescence X ont montré que la couche fine est du nickel au contraire de ce que nous avons

supposé. Visiblement, nous avons recherché à produire un dépôt de tantale adhérence ce qui semble vérifié. Toutefois, il contient un grand nombre de contraintes internes que se libèrent lors du recuit, même avec une rampe de montée en température modérément rapide. Le tantale semble donc décoller une couche de nickel. Nous n'avons pas pris toutefois soin d'analyser les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux.



**Figure IV. 21 Image MEB d'une coupe transversale du dépôt de tantale sur nickel réalisé pendant 3 minutes à -1,5V (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>).**

Le dépôt qui est réalisé en 30 minutes (Figure IV. 22) a montré une intercouche contenant du nickel, du tantale et les autres éléments du liquide ionique tel que le fluor et le soufre.

A noter par ailleurs, que si le nickel était passivé en surface, son épaisseur serait proche 50nm. Dans nos observations, la couche décollée est plus épaisse.

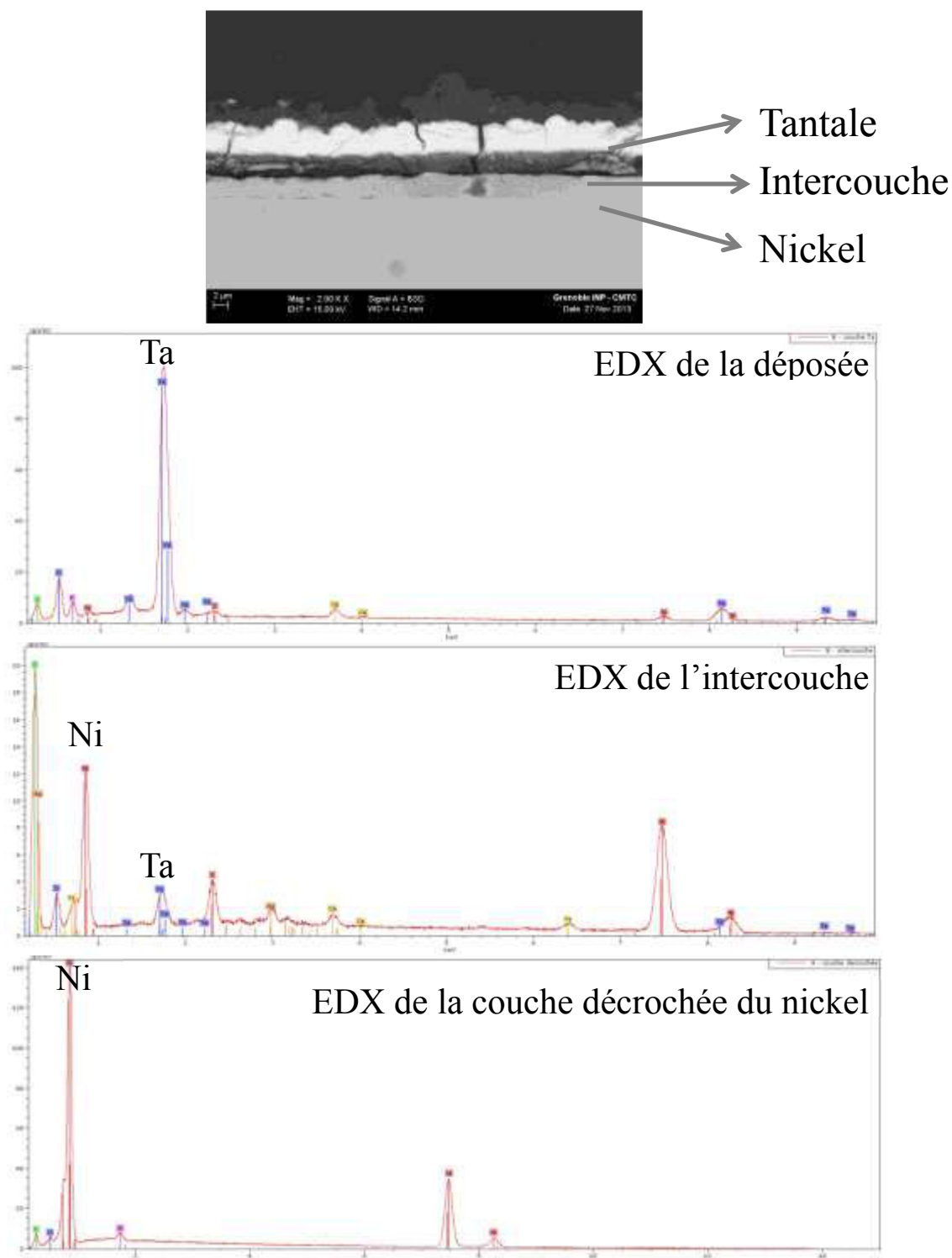
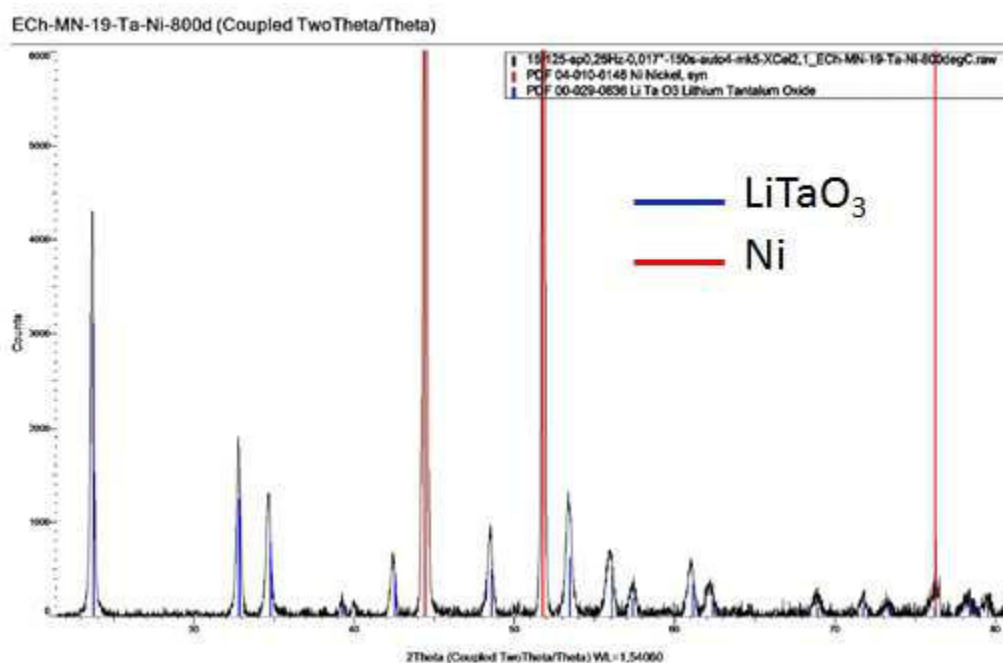


Figure IV. 22 Image MEB d'une coupe transversale d'un dépôt de tantale sur nickel réalisé pendant 30 minutes à  $-1,5V$  (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>). Les graphiques montrent les analyses en EDX du dépôt, du substrat et de la couche intermédiaire.



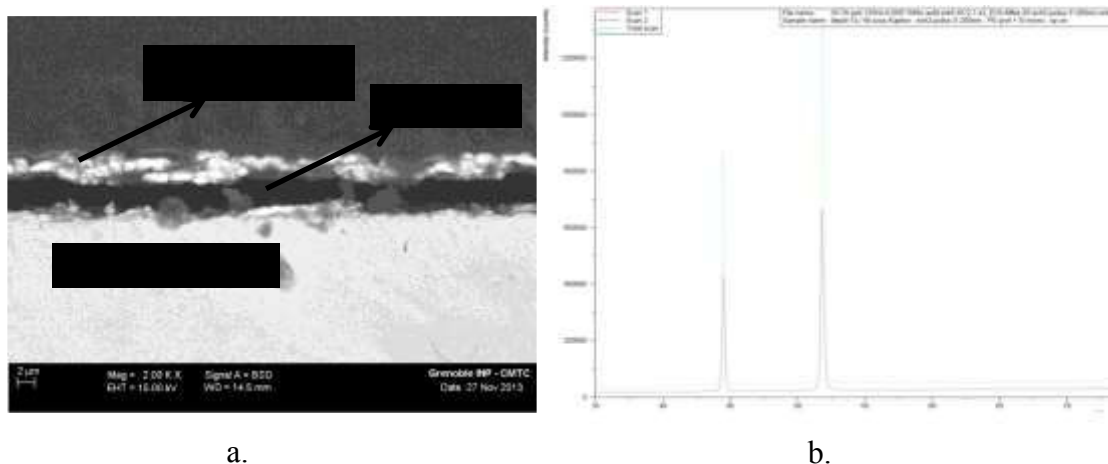
Il a été impossible de détecter du tantale cristallin dans les dépôts que nous avons réalisés à partir de l'électrolyte formé de 0.5M de  $TaF_5$  dans le liquide ionique [BMPyr][TFSI]. Comme des améliorations ont été signalées en littérature quant à l'ajout de LiF et après recuit [Zein-El-Abedin 2005], nous avons réalisé des dépôts dans le cadre de notre étude à partir de l'électrolyte formé de 0.25M de  $TaF_5$  et 0.25M de LiF dans le liquide ionique [BMPyr][TFSI]. On forme, comme nous l'avons vu, un complexe anionique fluoré. Le résultat obtenu en DRX [Gitmans 1995] est le composé  $LiTaO_3$ . Du point de vue bibliographique, cet oxyde est par ailleurs facilement formé à partir d'un mélange de pentachlorure de tantale ( $TaCl_5$ ) et de tétrahydrofurane (THF) suivi d'un traitement à des températures élevés (773K) [Chun-Hsiung Chien 2006].



**Figure IV. 23** Spectre de diffraction de rayons X du dépôt de  $LiTaO_3$  sur nickel réalisé à partir du mélange de 0.25M  $TaF_5$  et 0.25M LiF dans [BMPyr][TFSI]. Le dépôt est réalisé à 120°C.

### IV.3.5 – Dépôt électrolytique du tantale par tension pulsée

Nous avons conclu d'après l'étude du mécanisme d'électrodéposition que les fluorures qui se libèrent après la réduction du sel de tantale s'éloignent lentement de la surface de l'électrode. Le dépôt électrolytique par pulsation permet d'alterner un temps de dépôt et un temps de repos durant lequel une quantité plus importante d'ions fluorures s'éloigne vers l'électrolyte. Dans la Figure IV. 24, nous représentons un cliché MEB d'une coupe transversale d'un dépôt de tantale sur un substrat nickel. Les conditions consistent à choisir deux potentiels, un potentiels de réduction ( $-1.6V$  (vs ref  $Fc/Fc^+$ )) et un potentiel de repos ( $-0.9V$  (vs ref  $Fc/Fc^+$ )) et de les alterner pendant 3 minutes. La morphologie du dépôt et son épaisseur sont comparables à celles des dépôts réalisés en courant continu pendant 3 minutes ; il est de même pour les analyses en diffraction de rayons X où le tantale cristallin n'a pas été détecté.

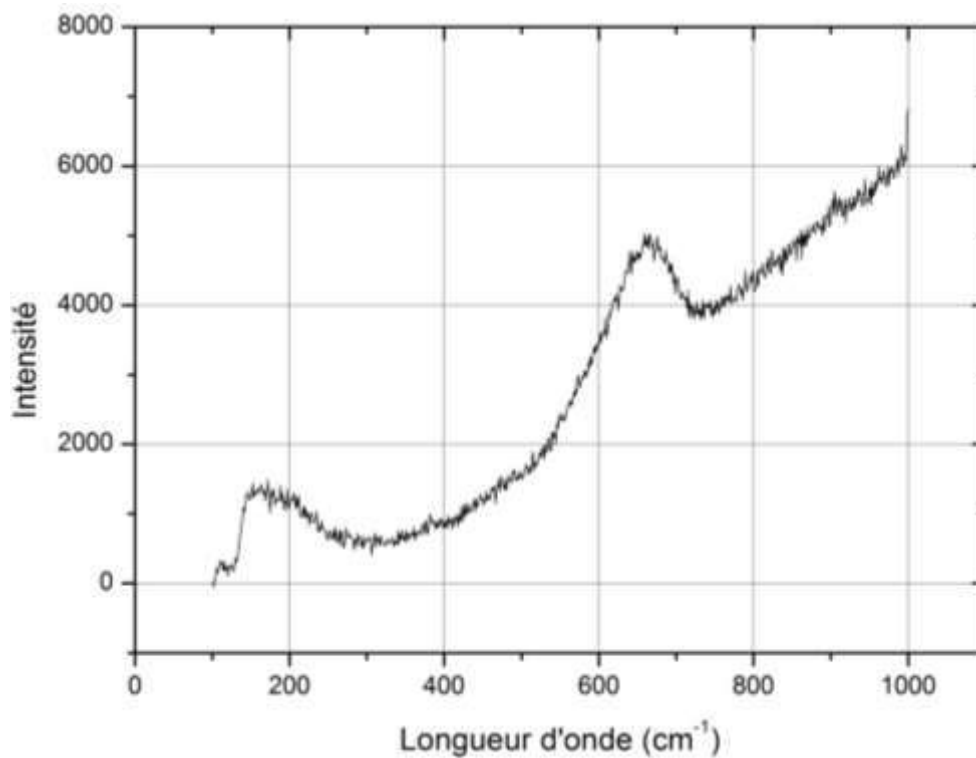


**Figure IV. 24** En a. cliché MEB d'une coupe transversale d'un dépôt électrolytique de tantale réalisé sous tensions pulsées sur une électrode de nickel: 20s à  $-0.9V$  (vs ref  $Fc/Fc^+$ ) suivi de 20s à  $-1.6V$  (vs ref  $Fc/Fc^+$ ). En b. spectre DRX montrant uniquement la présence du substrat de nickel. La température de l'électrolyte est de  $120^{\circ}C$ .



### IV.3.6 - Analyse du dépôt en spectroscopie Raman

Le dépôt réalisé au potentiel de réduction de  $R_2$  n'a pas donné de réponse sur la présence de tantale cristallin en DRX. Le tantale semble être amorphe comme nous en avons discuté précédemment. Les analyses réalisées en spectroscopie Raman (Figure IV. 25) indiquent la présence de  $Ta_2O_5$  [Joseph 2012] à la surface du dépôt. Comme il n'y a pas d'espèces oxygénées dans le bain d'électrolyse et que l'électrolyse est réalisée en boîte à gants, la formation de  $Ta_2O_5$  ne peut être que le fruit de sa réactivité à l'air.



**Figure IV. 25 Spectre Raman du dépôt réalisé sur nickel pendant 30 minutes à 120°C montrant les raies de l'oxyde de tantale  $Ta_2O_5$  et non pas celles du tantale métallique.**

### IV.3.7 - Analyse du dépôt par XPS

La technique XPS consiste à analyser l'extrême surface des échantillons et porte généralement sur quelques plans atomiques. Cette technique est réalisée sous ultra-vide ; dans le cas présent, une boîte à gants est reliée au sas d'introduction de l'enceinte afin que la surface de l'échantillon ne subisse pas la pollution atmosphérique. Après bombardement par des ions  $\text{Ar}^+$  (ions produits par un plasma) pour abraser la surface de l'échantillon, cette technique nous permet d'analyser les couches au cœur du dépôt. Les détails de la technique d'analyse ont été donnés au chapitre II. Le spectre représenté Figure IV. 26 montre une superposition de trois résultats d'analyse en fonction du temps d'abrasion dans la fourchette d'énergie de liaison entre 15eV et 45 eV. Cette partie du spectre correspond à la réponse des niveaux 4f du tantale [Kerrec 1998] et démontre différents degrés d'oxydation. A noter que les deux pics observés avant abrasion correspondent aux transitions  $\text{Ta}4f_{7/2}$  et  $\text{Ta}4f_{5/2}$ .

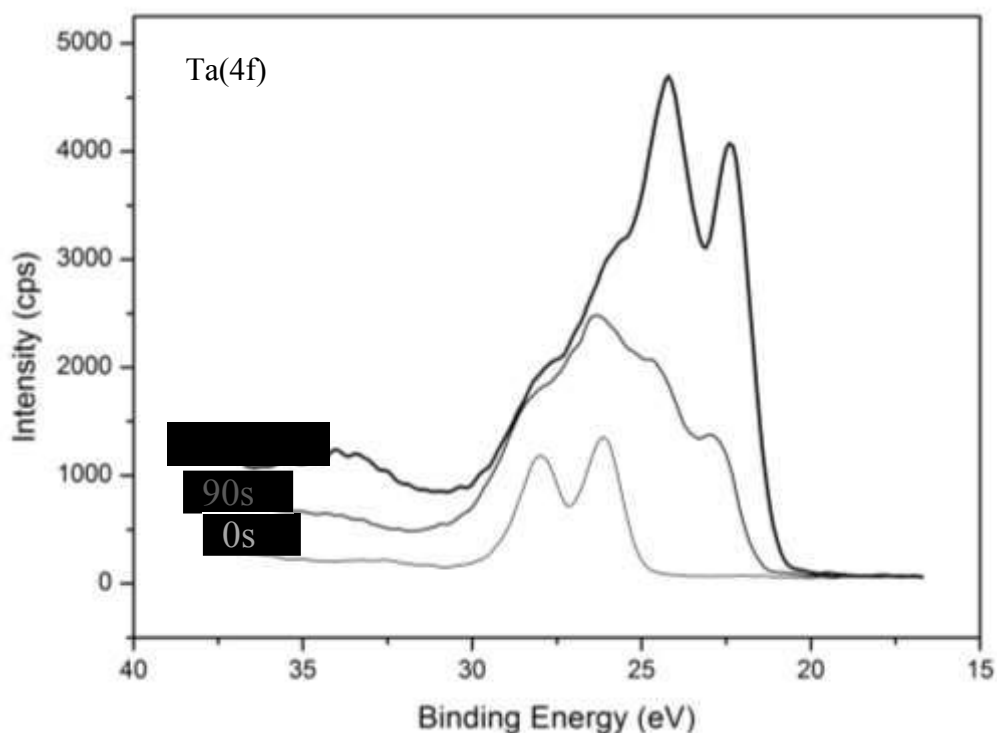
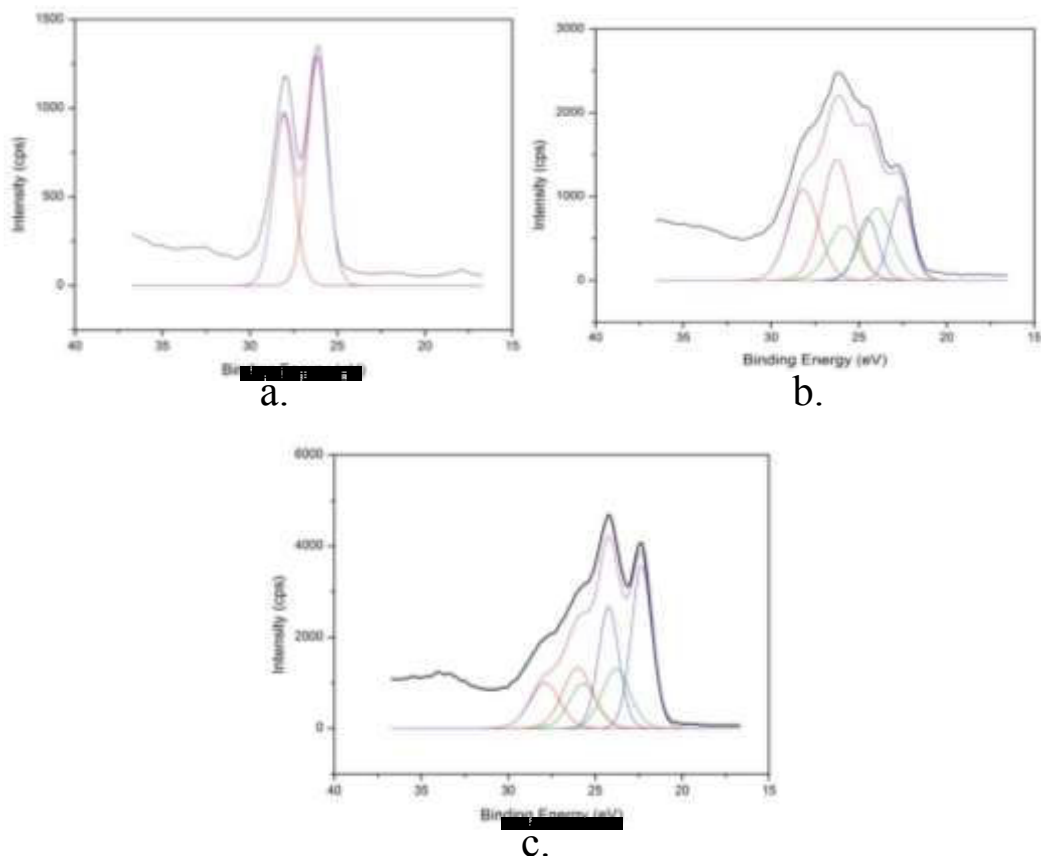


Figure IV. 26 Spectres XPS du dépôt de tantale sur nickel réalisé à 120°C pendant une heure. Le temps 0s indique le spectre avant bombardement avec  $\text{Ar}^+$ , les deux autres sont les spectres après une abrasion pendant 90 secondes et 690 secondes

L'analyse en surface avant abrasion indique la présence du Ta(V) (Figure IV. 27. a) sous la forme du dioxyde de tantale  $Ta_2O_5$ . Ces résultats sont corrélés avec les résultats de la spectroscopie Raman qui ont aussi prouvé la présence de  $Ta_2O_5$  à la surface du dépôt. Toutefois, la présence d'espèces  $TaF_6^-$  et  $TaF_7^{2-}$  peut être à l'origine des pics de Ta(V), d'autant que le fluor est aussi détecté par XPS. Effectivement, il existe une forte probabilité de la formation de ces espèces après la réduction de  $TaF_5$  qui va libérer des ions  $F^-$  à la surface de l'électrode. Ces ions  $F^-$  peuvent complexer  $TaF_5$  comme il a été démontré précédemment. De même, malgré un rinçage à l'éthanol pur, des espèces fluorées provenant de l'électrolyte peuvent être restées adsorbées sur la surface ou dans les aspérités du dépôt. Soulignons ici qu'à cause de la très faible tension de vapeur du liquide ionique, l'analyse sous ultra-vide ne permet pas de désorber les molécules du liquide ionique éventuellement adsorbé.

Le bombardement pendant 90 secondes (Figure IV. 27. b) montre une diminution de l'intensité du pic de Ta(V) et l'apparition de deux autres degrés d'oxydation du tantale : Ta(I) et Ta(0). D'ailleurs, la composition des couches internes du dépôt est différente de la composition de la couche superficielle. Les couches profondes contiennent du tantale métallique et une espèce tantale de degré d'oxydation 1.

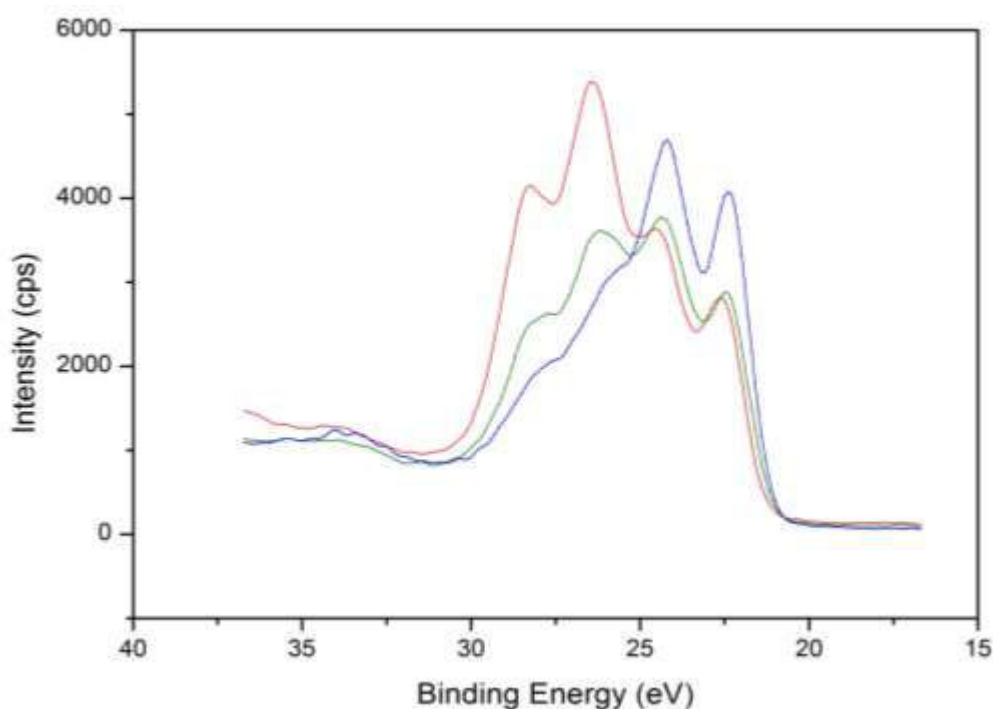
Le bombardement plus long, pendant 690 secondes (Figure IV. 27. c), donne un pic plus important de Ta(0) par rapport au pic obtenu pour le bombardement de 90secondes. L'intensité de Ta(I) est indépendante de la durée du bombardement. Même s'il peut exister un phénomène de re-déposition des espèces lors du bombardement ionique pouvant expliquer éventuellement la présence d'une espèce Ta-F, nous devons rappeler ici que l'analyse faite par électrogravimétrie (microbalance à quartz) nous a conduit à prendre l'hypothèse d'une masse volumique plus importante que celle du tantale pur pour l'ajustement de la charge massique à la charge faradique avec un nombre d'électrons échangés passant de 4.2 à 5.



**Figure IV. 27 Spectres XPS du tantale et leur déconvolution. En a. le spectre du dépôt avant bombardement, la déconvolution montre que seul Ta(V) est détecté. En b. le spectre après 90 secondes d'abrasion avec des ions  $\text{Ar}^+$ , la déconvolution montre que trois état d'oxydation du tantale existent, en rouge Ta(V), en vert Ta(I) et en bleu Ta(0). En c. le spectre après 690 secondes d'abrasion avec des ions  $\text{Ar}^+$ . Trois états d'oxydation existent, en rouge Ta(V), en vert Ta(I) et en bleu Ta(0).**

Pour déterminer les meilleures conditions expérimentales d'obtention du tantale métallique, nous avons comparé trois échantillons dont le dépôt a été réalisé à trois températures différentes :  $40^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ . Ces trois échantillons montrent la présence de Ta(V) uniquement avant bombardement par  $\text{Ar}^+$ , prouvant une pollution par l'oxygène. Après bombardement par les ions  $\text{Ar}^+$  pendant 690 secondes (Figure IV. 28), le dépôt réalisé à  $40^\circ\text{C}$  donne une intensité du pic de Ta(V) plus importante que celle de Ta(0). Quant à celui réalisé à

120°C, l'intensité du pic de Ta(0) est plus importante que celle de Ta(V) résiduelle. Dans tous les cas, du tantale métallique apparaît après abrasion ionique du dépôt mais il demeure des résidus correspondant à du tantale au degré V. Ces résidus peuvent provenir d'espèces adsorbées dans les microcavités malgré un rinçage à l'éthanol pur comme le montre les pics Auger de l'oxygène et du fluor, ou les pics XPS du fluor, du carbone et du soufre. Ces pics prouvent la présence des molécules du liquide ionique sur la surface analysée ou dans les cavités ou "joints de grain" du dépôt.



**Figure IV. 28 Spectres XPS du tantale de trois dépôts à trois températures différentes après 690 secondes de bombardement avec  $\text{Ar}^+$ . En rouge  $T=40^\circ\text{C}$ , en bleu  $T=120^\circ\text{C}$  et en vert,  $T=150^\circ\text{C}$**

#### IV.4 - Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les étapes du dépôt de tantale à partir de l'électrolyte analysé au chapitre III. Il ressort des études menées avec la voltampérométrie cyclique et avec la microgravimétrie couplée que 4 pics de réduction peuvent apparaître dans la fenêtre de stabilité électrochimique du liquide ionique. Le premier pic de réduction apparaît suite à l'oxydation d'espèces de l'électrolyte est n'est pas relié à une réduction partielle du tantale sous la forme d'une espèce complexée de degré d'oxydation intermédiaire. Dans la région du pic  $R_1$  l'électrogravimétrie prouve qu'il y a une désorption d'espèces que nous interprétons comme la désorption des anions du liquide ionique. A un potentiel plus cathodique, les espèces Ta(V) sont réduites en tantale métallique avec un mécanisme réactionnel en une seule étape électrochimique. Toutefois, la réduction de  $TaF_5$  en solution conduit à la libération d'ions fluorures qui peuvent complexer l'espèce  $TaF_5$  sous la forme  $TaF_6^-$  ou  $TaF_7^{2-}$ . Il apparaît alors d'autres pics de réduction à des potentiels plus cathodiques. La microgravimétrie montre que le dépôt peut se rompre au-delà du pic  $R_3$ . A forte surtension, le dépôt est sous forme de poudre qui n'adhère pas sur la surface de l'électrode. Les meilleures conditions pour réaliser un dépôt se situent donc au niveau du pic  $R_2$  qui correspond à une surtension peu élevée avec une germination 3D suffisante pour faire croître un dépôt uniforme et compact.

L'analyse du coefficient de diffusion des espèces Ta(V) a démontré que le tantale se solubilise sous la forme  $TaF_5$ , forme moléculaire neutre, mais qui n'est pas pour autant solvatée par les ions du liquide ionique dont la taille est beaucoup plus importante.  $TaF_5$  peut s'insérer dans le volume libre du liquide ionique sans modification importante des propriétés physico-chimiques de ce dernier.

Pour la réalisation de dépôts, des substrats spécifiques ont été recherchés afin de minimiser l'influence des contraintes internes présentes dans le tantale tout en recherchant à améliorer l'adhérence des dépôts. Malgré les efforts déployés, le dépôt de tantale réalisé n'est pas cristallisé même après un recuit. Les analyses en Raman en XPS ont montré la présence d'oxyde de tantale provenant de la réactivité superficielle des couches formées. L'analyse XPS a toutefois démontré la présence de tantale métallique au cœur de la couche élaborée.

### Références bibliographiques

- \*[Appetecchi 2009] G. B. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1325-1332.
- \*[Bard 1983] A. J. Bard, *Electrochimie : principes, méthodes et applications* (1983) Masson.
- \*[Bard 1991] A. J. Bard, *Electroanalytical chemistry* (1991) Marcel Dekker - New York.
- \*[Barrosse-Antle 2009] L. E. Barrosse-Antle, L. Aldous, C. Hardacre, A. M. Bond, R. G. Compton, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 7750-7754.
- \*[Biswal 2013] M. Biswal, M. Body, C. Legein, A. Sadoc, F. Boucher, *Journal of Solid State Chemistry* 207 (2013) 208-217.
- \*[Bockris 1970] J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry* (1970) Plenum Press.
- \*[Borisenko 2009] N. Borisenko, A. Isaps, E. Zschippang, Q. Liu, S. Z. E. Abedin, A. Bund, F. Endres, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1519-1528.
- \*[Cappelazzo 2007] M. Cappelazzo, C. A. Capellari, S. H. Pezzin, L. A. F. Coelho, *The Journal of Chemical Physics* 126 (2007) 224516-1 - 224516-5.
- \*[Chun-Hsiung Chien 2006] Y.-H. C. Chun-Hsiung Chien, Chih-Pin Tsai, Chih-Wei Peng, Lung-Shen Wang, Pei-Sun Sheng, Chi-Young Lee, Hsin-Tien Chiu, *Journal of the Chinese Chemical Society* 53 (2006) 287 - 292.
- \*[Eiden 2011] P. Eiden, *Chemistry in ionic liquids and prediction of their transport properties* Doctorat (2011) Albert-Ludwigs Universität Freiburg.
- \*[Gitmans 1995] F. Gitmans, Z. Sitar, P. Günter, *Vacuum* 46 (1995) 939-942.
- \*[Ispas 2009] A. Ispas, A. Bund, F. Endres, *ECS Transactions* 16 (2009) 411-420.
- \*[Johansson 2010] P. Johansson, L. E. Fast, A. Matic, G. B. Appetecchi, S. Passerini, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2074-2076.
- \*[Joseph 2012] C. Joseph, P. Bourson, M. D. Fontana, *Journal of Raman Spectroscopy* 43 (2012) 1146-1150.
- \*[Kanatani 2011] T. Kanatani, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *Journal of Fluorine Chemistry* 132 (2011) 673-678.

- \*[Kerrec 1998] O. Kerrec, D. Devilliers, H. Groult, P. Marcus, *Materials Science and Engineering B* 55 (1998) 134-142.
- \*[Kittel 1983] C. Kittel, *Physique de l'état solide* (1983) Dunod Université
- \*[Lane 2010] G. H. Lane, A. S. Best, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. M. Bayley, A. F. Hollenkamp, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8947-8952.
- \*[MacFarlane 1999] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 4164-4170.
- \*[Miller 1924] C. Miller, *Proceedings of The Royal Society A* 106 (1924) 724 - 749.
- \*[Pereiro 2009] A. B. Pereiro, H. I. M. Veiga, J. M. S. S. Esperança, A. Rodríguez, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 41 (2009) 1419-1423.
- \*[Seddon 2000] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, *Pure and Applied Chemistry* 72 (2000) 2275 - 2287.
- \*[Vorotyntsev 2009] M. A. Vorotyntsev, V. A. Zinovyeva, D. V. Konev, M. Picquet, L. Gaillon, C. Rizzi, *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009) 1085-1099.
- \*[Waligora 2009] L. Waligora, A. Lewandowski, G. Gritzner, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1414-1419.
- \*[Winand 1994] R. Winand, *Journal de Physique IV* 4 (1994) C1-55 C51-73.
- \*[Zein-El-Abedin 2005] S. Zein-El-Abedin, H. K. Farag, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann, F. Endres, *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005) 2333-2339.
- \*[Zein-El-Abedin 2005] S. Zein-El-Abedin, U. Welz-Biermann, F. Endres, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 941-946.
- \*[Zoski 2007] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry* (2007) Elsevier.





## **Conclusion et perspectives**



## Conclusion et perspectives

Le dépôt électrolytique du tantale est une voie d'élaboration prometteuse pour diverses applications, intéressant notamment les domaines du biomédical, de l'ondologie, de l'électronique et de la microélectronique. Cet intérêt dans ces secteurs technologiques est lié à ses propriétés de résistance à la corrosion, de dureté, mais aussi son rôle de barrière à la diffusion du cuivre dans les circuits intégrés. Le travail de recherche au cours de cette thèse ouvre par ailleurs une voie nouvelle sur le cycle de vie (recyclage) des métaux réfractaires.

Le choix des liquides ioniques comme solvants électrolytes pour l'électrodéposition du tantale est lié à la stabilité chimique des sels de tantale dans ces milieux et de leurs fenêtres électrochimiques larges (de 3 à 6 V) contrairement à celle des électrolytes aqueux. Leur température de fusion est inférieure à 100°C et ils appartiennent à la famille des sels fondus, électrolytes dans lesquels l'électrochimie des métaux réfractaires a été étudiée mais qui nécessitent des températures d'expériences supérieures à 600°C. Les recherches mentionnées dans la littérature scientifique sur l'électrodéposition du tantale à partir du sel  $K_2TaF_7$  dans les électrolytes sels fondus et des sels  $TaF_5$  et  $TaCl_5$  dans les électrolytes liquides ioniques ont conduit à des mécanismes de réduction différents et peu de résultats ont été publiés sur la morphologie, la structure cristalline et la texture des dépôts de tantale.

Le premier objectif de ce travail intéresse l'étude de l'électrolyte décrit au troisième chapitre. L'étude est précédée par une étude bibliographique au premier chapitre sur le choix du liquide ionique et du sel de tantale. Le choix du liquide ionique [BMPyr][TFSI] est lié pour une part à son caractère hydrophobe, le sel de tantale  $TaF_5$  réagissant rapidement avec l'eau. En plus, [BMPyr][TFSI] a une large fenêtre de stabilité électrochimique de 5,75V qui rend possible la réduction du  $TaF_5$ , voire d'autres complexes fluorés. Le second objectif est la réalisation de dépôts d'épaisseurs variables sur la base des connaissances établies sur l'électrolyte.

L'étude des propriétés thermiques montrent que l'ajout du sel de tantale conduit le mélange à un état de surfusion : le mélange est alors un liquide supercritique. Nous supposons que l'arrangement moléculaire change en fonction de la nature du sel ajouté. Quant à la température de transition vitreuse, elle dépend de l'ajout du sel mais pas de sa concentration (dans la gamme de concentration testée). Des analyses de la composition élémentaire en spectroscopies infrarouge et Raman ont montré une seule liaison supplémentaire par rapport aux spectres d'analyses du liquide ionique seul.

L'inconvénient majeur de l'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes est leurs viscosités élevées qui a pour conséquence le ralentissement du phénomène de transport de matière. La viscosité diminue en fonction de la température et augmente avec la concentration en sel. Quant à la conductivité, elle augmente avec l'augmentation de la température et diminue en fonction de l'ajout de sels. Tant la viscosité que la conductivité en fonction de la température obéissent à la modélisation VTF qui traduit un mécanisme de transport de matière à travers des volumes libres existant dans l'électrolyte. L'analyse du sel de tantale solubilisé montre que l'espèce tantale pentavalent s'insère dans le volume libre moléculaire du liquide ionique et qu'il ne subit pas de solvatation ce qui n'accroît pas sa taille et permet une diffusion plus rapide au sein de l'électrolyte.

Pour ce qui intéresse les dépôts, le mécanisme de réduction du sel de tantale pentavalent en tantale métallique se réalise en une seule étape entre -1V (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>) et -2V (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>). Le dépôt obtenu est noir, est formé du tantale métallique amorphe et s'oxyde en surface au contact de l'air. Il contient aussi des résidus du liquide ionique dans ses pores. La réduction du sel de tantale produit des ions fluorures qui se complexent avec le sel de tantale en solution donnant TaF<sub>6</sub><sup>-</sup> et TaF<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Ces derniers se réduisent en dessous de -2V (vs Pt-Fc/Fc<sup>+</sup>), forment une poudre non adhérente à l'électrode et insoluble dans l'électrolyte.

Du point de vue des perspectives de ce travail de recherche sur l'électrolyse du tantale à basse température, la réduction de TaF<sub>5</sub> libérant des fluorures libres, des premiers essais ont été menés en utilisant des tensions pulsées afin de permettre la diffusion de ces ions au sein de l'électrolyte tout en recherchant à diminuer les contraintes internes dans le dépôt métallique. L'électrodéposition du tantale en milieu liquide ionique est aussi intéressante pour des

applications de dépôt sur des isolants (dépôts electroless). Les dépôts electroless requièrent un réducteur fort qui demeure en solution. Pour la réduction du tantale, le cobaltocène  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  est un choix potentiel car il possède un potentiel de d'oxydo-réduction de  $-2\text{V}$  pour le couple  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+ / \text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . Une solution intéressante pourrait ainsi être recherchée pour l'élaboration de couches minces intéressant la microélectronique ainsi que les condensateurs céramiques utilisés en électronique.







**Résumé**

Le tantale est un métal à utilisation stratégique notamment dans le domaine de l'électronique et des implants biomédicaux, domaines qui requièrent la réalisation de dépôts de tantale en couches minces. L'objectif de cette thèse est de déposer par voie électrochimique et à température ambiante du tantale métallique à partir d'un sel de tantale solubilisé dans un électrolyte liquide ionique qui possède à la fois les propriétés d'un solvant et d'un électrolyte. Ils ont une fenêtre électrochimique large qui les rend prometteurs pour l'électrodéposition des matériaux réfractaires comme le tantale. Nous avons établis au cours de cette thèse de nouvelles connaissances sur les propriétés physico-chimiques et de transport de l'électrolyte formé du sel de tantale  $TaF_5$  et du liquide ionique [BMPyr][TFSI]. Ces études corrélées à des analyses électrochimiques et des analyses de la morphologie et de la composition élémentaire du dépôt ont conduit à proposer un mécanisme de réduction du sel de tantale pentavalent en tantale métallique. Du tantale métallique sous une forme amorphe existe dans les couches profondes du dépôt accompagné de résidus du liquide ionique enfermé dans les pores des couches déposées.

*Mots clés : tantale, liquides ioniques, propriétés de transport, mécanisme de réduction, électrodéposition.*

**Abstract**

Tantalum is a metal of strategic uses such as in the field of electronics and biomedical implants. These fields require the deposition of thin metallic tantalum films on different substrates. The aim of this thesis is to perform tantalum electrodeposition from tantalum salt at room temperature using room temperature ionic liquids as electrolytes. Tantalum electrodeposition is impossible in aqueous solutions; therefore ionic liquids are the best choice for this application because of their large electrochemical window. Room temperature ionic liquids accomplish both the roles of a solvent and an electrolyte. Their perspectives are encouraging for the electrodeposition of refractory metals as tantalum. We have established in this thesis new knowledge about the physicochemical and transport properties of the electrolyte formed by tantalum salt  $TaF_5$  and the room temperature ionic liquid [BMPyr][TFSI]. These studies correlated with electrochemical analysis, morphology and elemental composition analysis of the layers deposited served us in the understanding of the reduction mechanism of tantalum salt into its metallic form. An amorphous metallic form of tantalum exists in deeper layers of the deposit in addition to residues of the ionic liquid trapped in the pores of the layers.

*Keywords: tantalum, ionic liquids, transport properties, reduction mechanism, electrodeposition.*

