



HAL
open science

Electrodéposition de couches minces bismuth-manganèse en milieux eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvents) pour l'élaboration de la phase magnétique **LTP-BiMn**

Youcef Karar

► **To cite this version:**

Youcef Karar. Electrodéposition de couches minces bismuth-manganèse en milieux eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvents) pour l'élaboration de la phase magnétique LTP-BiMn. Chimie organique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALI045 . tel-03847724

HAL Id: tel-03847724

<https://theses.hal.science/tel-03847724>

Submitted on 10 Nov 2022

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 GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,
Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Youcef KARAR

Thèse dirigée par **Eric CHAINET**, Directeur de recherche,
Université Grenoble Alpes
et codirigée par **Nassima BENBRAHIM**, UMMTO

préparée au sein du **Laboratoire Laboratoire d'Electrochimie et
de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces**,
dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux,
Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés,
Production**

**Electrodéposition de couches minces bismuth-
manganèse en milieux eutectiques profonds
(Deep Eutectic Solvents) pour l'élaboration de la
phase magnétique LTP-BiMn**

**Electrodeposition of bismuth-manganese thin
films in Deep Eutectic Solvents for the
elaboration of the magnetic phase LTP-BiMn**

Thèse soutenue publiquement le **10 mai 2022**,
devant le jury composé de :

Madame Mireille TURMINE

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Sorbonne Université, Rapporteur

Monsieur Amor AZIZI

PROFESSEUR, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Rapporteur

Monsieur Yves WOUTERS

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes,
Président

Monsieur Mourad MECHOUET

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Mouloud Mammeri de Tizi
Ouzou, Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre les laboratoires LEPMI et LPCM. En premier lieu, je voudrai exprimer ma totale reconnaissance envers mon directeur de thèse Éric Chaînet, sans qui ce travail n'aurait jamais vu le jour : vous m'avez accueilli au LEPMI et avez mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour mener à bien mes expériences. Malgré toutes les difficultés que j'ai rencontrées sur le chemin de mon doctorat, vous avez toujours su me motiver pour continuer. Vous m'avez permis de profiter pleinement de votre expérience et de votre savoir-faire et j'ai beaucoup appris grâce à vous ; du fond du cœur, merci Éric !

Je remercie également ma co-directrice de thèse Nassima Benbrahim pour avoir initié cette collaboration et pour son aide tout au long de mon parcours.

Je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté de lire et d'évaluer cette thèse : Prof Yves Wouters, Prof Amor Azizi, Dr. Mireille Turmine et Dr. Mourad Mechouet.

Je remercie également Dr. Laurent Cagnon de l'institut Néel pour toute l'aide qu'il m'a fournie durant la thèse en sa qualité de membre de mon comité de suivi individuel et pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour les mesures d'aimantation et la métallisation de mes échantillons.

Marian, je voudrais que tu saches que je te serai éternellement reconnaissant de m'avoir tendu la main au moment où j'en avais le plus besoin ; tu as une dimension humaine sans égale, j'admire ta grandeur !

Mes remerciements vont également, à tous les autres membres permanents de l'équipe, Frédéric, Laetitia, Éric. S., Lenka et Vincent. Un merci particulier à Isabelle pour ta rigueur et pour toutes les fois où tu as pris le temps de répondre à mes questions avec les petits cours improvisés sur le tableau de ton bureau.

Je n'oublie pas de remercier les amis du laboratoire avec lesquels j'ai partagé ce bout de chemin : Sédik, Vivien, Delphine, Marie, Estelle, Fabien, François, Guillaume, Raphaël, Huong et Ricardo pour l'ambiance conviviale et amicale qui règne grâce à vous au labo et pour toutes les sorties et les soirées qu'on a partagé en dehors du travail. Je remercie également ceux qui sont arrivés un peu plus tard, Waverson, Keyla, Quentin, Théo, Parfait, Mathilde, Mathieu et enfin Julien avec qui je partage le bureau. Merci pour ta bonne humeur quotidienne.

Un clin d'œil aux copains de la Kitchen party : Kavita, Eris, Raph et Ugo pour votre bienveillance et pour absolument tous les restes 😊. J'espère que notre amitié va perdurer.

Alleeeeez laaaaa !

Mes sincères remerciements au personnel administratif, Claire Girardi, Claire Benoit, Yasmine Bouhadjar et Corinne Meunier pour votre professionnalisme et pour toute l'aide que vous m'avez apporté.

Je dois aussi remercier la magnifique équipe du CMTC pour leur support technique : Frédéric Charlot, Francine Roussel et Rachel Martin pour la microscopie, Thierry Encinas et Stéphane Coindeau pour la diffraction des rayons X et enfin Joëlle Masson pour la préparation des échantillons.

À mon cher ami M'hand, merci pour l'amitié et le soutien que tu m'apportes depuis des années, ton courage et ton dévouement te mèneront à la réussite, j'en suis certain.

Tout cela n'aura jamais été possible sans le soutien sans faille de mes parents tout au long de ma scolarité. Vous avez toujours cru en moi ; cette thèse vous est dédiée.

A mes sœurs Hayet et Yasmine, merci pour la complicité que nous partageons depuis toujours.

À mon unique frère et bras droit Sofiane, merci pour ton soutien constant. J'espère que la vie te réserve les plus belles choses.

Last but not least, à Lydia, mon havre de paix et mon refuge. Malgré toutes les péripéties, tu es là, tu as fait de moi l'homme que je suis devenu. *Tin uyur tcubađ ħsu kem mazal d tlul.*

À mes grands-parents

Table des matières

Abréviations & symboles.....	vii
Introduction et contexte de l'étude	1
Références	3
Chapitre I : Bases théoriques et état de l'art	
I Généralités sur les matériaux magnétiques	7
I.1 Matériaux magnétiques doux	9
I.2 Matériaux magnétiques durs	9
II Le manganèse	13
III Le bismuth	15
IV L'alliage BiMn	16
IV.1 Historique.....	16
IV.2 Propriétés de l'alliage BiMn	16
V Techniques de préparation de BiMn.....	18
V.1 Synthèse par les voies métallurgiques	19
V.2 Synthèse par voies physiques (PVD, MBE, PLD).....	22
V.3 Synthèse par voie électrochimique	23
VI Généralités sur les milieux ioniques	24
VI.1 Les sels fondus	24
VI.2 Les liquides ioniques (LIs).....	25
VI.3 Les solvants eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvents, DESs)	25
VI.3.1 Définition.....	25
VI.3.2 Classification des DESs :	27
a. DES de type 1	27
b. DES de type 2	28
c. DES de type 3	28
d. DES de type 4	29
VI.3.3 Propriétés physico-chimiques des DESs	30
a. Point de fusion.....	30
b. Viscosité	32
c. Conductivité	33
d. Masse volumique.....	34
e. La polarité.....	35
VII Choix de l'électrolyte pour la thèse.....	36
Références	37

Chapitre II : Techniques et procédures expérimentales

I	Introduction	47
II	Conditions opératoires et montage électrochimique	47
III	La cellule électrochimique.....	47
III.1	L'électrode de travail	48
III.2	La contre électrode.....	48
III.3	L'électrode de référence	49
IV	Techniques électrochimiques	49
IV.1	Voltammétrie cyclique.....	49
IV.1.1	Processus réversible	51
IV.1.2	Processus irréversible	52
IV.1.3	Processus quasi-réversible.....	52
IV.2	Chronoampérométrie	53
IV.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	55
V	Caractérisations physico-chimiques de l'électrolyte	56
V.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	56
V.2	Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	57
V.3	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	58
V.4	Titration Karl Fischer (KF).....	59
VI	Caractérisation des couches minces	60
VI.1	Microscopie électronique à balayage.....	60
VI.2	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).....	61
VI.3	Diffraction des rayons X (DRX).....	61
VI.4	Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).....	63
VI.5	VSM (Vibrating Sample Magnetometer).....	64
	Références	65

Chapitre III : Électrodéposition du bismuth en milieu DES

I	Introduction	69
II	L'électrodéposition.....	69
II.1	Electrocristallisation	71
II.1.1	Cinétique de nucléation	71
II.1.2	Nucléation et croissance : analyse par chronoampérométrie	72
III	Electrodéposition de métaux à partir de DESs	74
IV	Caractérisations physico-chimiques du DES utilisé.....	75
IV.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	77
IV.2	Analyses thermiques	78
IV.3	Teneur en eau	81
IV.4	Conductivité ionique.....	82
V	Electrodéposition du bismuth	83
V.1	Introduction.....	83

V.2	Cinétique et rendement de dépôt du bismuth.....	84
V.2.1	Voltammétrie cyclique	84
IV.2.1.1.	Effet de la concentration en chlorure d'ammonium	86
V.	Effet de la température.....	87
V.2.2	Chronoampérométrie.....	89
V.2.3	Coefficient de diffusion des espèces Bi(III) : discussion	91
V.3	Morphologie et structure des dépôts de bismuth	91
VI	Conclusion.....	95
	Références	96
Chapitre IV : Électrodéposition du manganèse en milieu DES		
I.	Introduction	104
II.	Etude potentiodynamique	105
III.	Etude potentiostatique	107
III.1.	En l'absence de chlorure d'ammonium, aux temps courts et aux faibles surtensions 107	
III.2.	En l'absence de chlorure d'ammonium, pour des temps plus longs et surtensions plus élevées	111
III.3.	En présence de chlorure d'ammonium	113
IV.	Mécanisme proposé pour la réduction de Mn (II).....	117
V.	Morphologie et structure des dépôts de manganèse	118
VI.	Conclusion.....	121
VII.	Références	122
Chapitre V : Électrodéposition de LTP-BiMn en milieu DES		
I.	Introduction	127
II.	Bains purement à base de chlorures	127
III.	Autres bains.....	133
III.1	Chlorure de bismuth/ Sulfate de manganèse monohydraté.....	133
III.2	Nitrates de bismuth/ Sulfate de manganèse	136
IV.	Propriétés magnétiques	142
V.	Conclusion.....	145
	Références	146
	Conclusion générale et perspectives.....	149

$(BH)_{\max}$: Densité d'énergie magnétique maximale emmagasinée dans un aimant

A : Aire de la surface de l'électrode

Å : Ångström

ATG : Analyse thermogravimétrique

B_r : Induction rémanente

C_0 : Concentration en ions métalliques

ChCl : Chlorure de choline

CMR : Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique

D : Coefficient de diffusion

DES : Deep Eutectic Solvent

DSC : Differential Scanning Calorimetry

E : Potentiel

E° : Potentiel thermodynamique standard

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy

EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy

ENH : Electrode Normale à Hydrogène

f : Fréquence

F : Constante de Faraday

FT-IR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GC : Carbone vitreux (Glassy Carbon)

HBA : Hydrogen Bond Acceptor

Abréviations & symboles

HBD : Hydrogen Bond Donor

H_c : Champ coercitif

HTP : High Temperature Phase

ICDD : International Center for Diffraction Data

j_m : Densité de courant maximum

J_{pc} : Courant du pic cathodique

k : Constante de vitesse

k_B : Constante de Boltzmann

KF : Karl Fischer

LI : Liquides ioniques

LTP : Low Temperature Phase

M : Masse molaire

MBE : Molecular Beam Epitaxy

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

M_s : Aimantation à saturation

n : Nombre de moles

O_e : Oersted

PLD : Pulsed Laser Deposition

PVD : Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)

Q_a : Quantité de charges anodiques

Qc : Quantité de charges cathodiques

R : Constante des gaz parfaits

RTIL : Room Temperature Ionic Liquid

SAQ : Sel d'Ammonium Quaternaire

T : Tesla

Tc : Température de Curie

EDTA : Éthylènediaminetétraacétique

UHV : Ultravide (Ultra High Vacuum)

UPD : Underpotential Deposition

v : Vitesse de balayage

VSM : Vibrating Sample Magnetometer

VTF : Vogel-Tammann-Fulcher

XPS : Spectroscopie photoélectronique à rayons X

λ : Longueur d'onde

ρ : Masse volumique

Introduction et contexte de l'étude

L'histoire des aimants permanents débute dans l'antiquité (VIème siècle avant JC) avec la « pierre d'aimant » qui est une variété de la magnétite Fe_3O_4 . Celle-ci a été utilisée pour fabriquer des boussoles grâce à l'aimantation par contact des aiguilles en fer. Toutefois, ce n'est qu'au XXème siècle que commence réellement la fabrication d'aimants grâce à l'élaboration de matériaux beaucoup plus élaborés : alliages d'Heusler, aciers au carbone avec différents éléments d'addition, le développement industriel des Alnico à partir des années 30 et des ferrites dans les années 50. Enfin, l'avancée la plus récente à partir des années 1960 est l'introduction d'une nouvelle catégorie d'aimants basés sur les terres rares à base de samarium puis, dans les années 1980, des aimants à base de néodyme. Aujourd'hui, seuls les Alnico, les ferrites dures et les composés de métaux de transition avec des terres rares constituent l'essentiel du marché.

Les aimants permanents sont intégrés dans de nombreux domaines des technologies modernes ; en effet, ils sont utilisés dans le cadre des énergies renouvelables (les éoliennes et les véhicules électriques, ...), des communications et télécommunications (smartphones, haut-parleurs, microphones, disques durs, ...) et de plusieurs autres équipements électroniques et de loisirs (relais, moteurs, ...) [1]. Actuellement, les aimants permanents à base de terres rares, comme le $Nd_2Fe_{14}B$, sont utilisés dans certaines de ces applications qui demandent de forts champs magnétiques permanents dans un faible volume disponible. Cependant, leur température de Curie relativement basse (585 K dans le cas de Nd-Fe-B) [2] compromet leurs performances pour des applications à haute température. Par ailleurs, les enjeux dans l'utilisation des terres rares sont non seulement environnementaux (l'exploitation des terres rares est difficile et pose des problèmes de pollution), mais aussi géopolitiques (97 % des ressources mondiales en terres rares sont détenues par la Chine [3]). Par conséquent, il existe une demande croissante pour la synthèse d'aimants permanents exempts de terres rares [1, 3]. Ces derniers doivent posséder une densité d'énergie élevée, une forte anisotropie et une stabilité à des températures de travail élevées [4]. Dans ce contexte, les phases intermétalliques à base de manganèse présentent une anisotropie magnétique perpendiculaire K_u élevée et une haute température de Curie T_c ce qui les rend intéressantes pour une large gamme d'applications non seulement comme aimants permanents mais aussi en spintronique. La phase basse température de BiMn (LTP-BiMn) a récemment fait l'objet d'une grande attention en tant que composé ferromagnétique relativement peu coûteux [4–6]. LTP-BiMn est un composé intermétallique présentant une structure cristalline hexagonale de type NiAs (groupe d'espace $P6_3/mmc$) avec un axe de facile aimantation parallèle à l'axe c [7]. Les propriétés magnétiques prometteuses de LTP-BiMn telles que la grande anisotropie uniaxiale (K_u) d'environ 106 J/m^3 [8], la température de Curie

élevée (T_c) de 711 K (qui est limitée en pratique par sa température de transformation structurale (630 K) vers la phase haute température (HTP-BiMn), mais qui est toujours supérieure d'environ 40 K à celle de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) [9], et la coercivité (H_c) exceptionnellement élevée atteignant la valeur maximale de 25 kOe à 540 K font de BiMn l'un des candidats les plus intéressants pour être utilisé comme aimant permanent exempt de terres rares.

L'obtention de la phase LTP-BiMn est fortement influencée par les paramètres des différents processus de synthèse. De ce fait, la plupart des études ont porté sur des voies physiques de synthèse [4–6, 8]. L'élaboration de BiMn par voie électrochimique a été peu étudiée jusqu'à présent ; il n'existe, à notre connaissance, que quatre articles scientifiques qui traitent du sujet [10–13]. Dans leurs travaux, ces auteurs ont utilisé des électrolytes aqueux pour élaborer le matériau. Il faut noter que l'électrodéposition simultanée du couple Bi-Mn dans un électrolyte aqueux est un processus très délicat en raison d'une part de l'éloignement des deux potentiels thermodynamiques des deux couples redox Bi^{3+}/Bi et Mn^{2+}/Mn et d'autre part de la valeur très électro-négative du potentiel thermodynamique du couple Mn^{2+}/Mn ce qui induit un fort dégagement de dihydrogène lors de la réduction des ions manganoux.

Par conséquent, le présent travail consiste à explorer l'utilisation des électrolytes non aqueux : cette thèse porte sur l'élaboration de la phase LTP-BiMn par électrodéposition dans un solvant non aqueux dit *eutectique profond* (DES pour *Deep Eutectic Solvent*).

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Dans le chapitre I est donné un état de l'art détaillé sur le matériau BiMn et quelques bases théoriques de chimie physique sont rappelées. Les milieux ioniques en vue d'une élaboration électrochimique sont discutés et le choix des DES est justifié.

Le chapitre II regroupe les techniques et les procédures expérimentales utilisées tout au long de la thèse.

Dans la première partie du chapitre III sont définies les équations utilisées pour l'étude de l'électrocristallisation et la deuxième partie porte sur l'électrodéposition du bismuth en utilisant le mélange eutectique chlorure de choline : urée (1:2) comme électrolyte.

Le chapitre IV porte sur l'électrocristallisation et l'électrodéposition du manganèse. et un mécanisme de réduction du manganèse à plusieurs étapes est établi.

Enfin, le chapitre V est consacré à l'étude des conditions d'élaboration des couches minces BiMn et à l'étude de leurs propriétés structurales et magnétiques.

I Références

- [1] N. Poudyal, J. Ping Liu, Advances in nanostructured permanent magnets research, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 46 (2013) 043001.
- [2] M.J. Kramer, R.W. McCallum, I.A. Anderson, S. Constantinides, Prospects for non-rare earth permanent magnets for traction motors and generators, *Journal of Materials*. 64 (2012) 752–763.
- [3] Commodity Statistics and Information | U.S. Geological Survey, <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/commodity-statisticsand-information/>
- [4] V.V. Nguyen, N. Poudyal, X.B. Liu, J.P. Liu, K. Sun, M.J. Kramer, J. Cui, Novel processing of high-performance MnBi magnets, *Material Research Express*. 1 (2014) 036108.
- [5] S. Liu, J. Wang, F. Dong, A new bottom-up synthesis of MnBi particles with high magnetic performance, *Chemical Physics Letter* 691 (2018) 325–329.
- [6] J. Cui, J.P. Choi, G. Li, E. Polikarpov, J. Darsell, N. Overman, M. Olszta, D. Schreiber, M. Bowden, T. Droubay, M.J. Kramer, N.A. Zarkevich, L.L. Wang, D.D. Johnson, M. Marinescu, I. Takeuchi, Q.Z. Huang, H. Wu, H. Reeve, N.V. Vuong, J.P. Liu, Thermal stability of MnBi magnetic materials. 26 (2014) 064212.
- [7] B.W. Roberts, Neutron diffraction study of the structures and magnetic properties of manganese bismuthide, *Physical Review*. 104 (1956) 607–616.
- [8] X. Guo, A. Zaluska, Z. Altounian, J.O. Ström-Olsen, The formation of single-phase equiatomic MnBi by rapid solidification, *Journal of Materials Research* 5 (1990) 2646–2651.
- [9] C. Guillaud, Polymorphisme du composé défini Mn Bi aux températures de disparition et de réapparition de l'aimantation spontanée, *Journal de Physique et le Radium*. 12 (1951) 143–143.
- [10] B. Benfedda, N. Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, Electrodeposition and characterization of manganese–bismuth system from chloride based acidic bath, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 1275–1282.
- [11] B. Benfedda, N. Benbrahim, S. Boudinar, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, Y. Dahmane, L. Hamadou, Morphological, physicochemical and magnetic characterization of electrodeposited Mn-Bi and Mn-Bi/Bi thin films on Cu Substrate, *Electrochimica Acta*. 208 (2016) 80–91.

- [12] S. Boudinar, N. Benbrahim, B. Benfedda, A. Kadri, E. Chainet, L. Hamadou, Electrodeposition of Heterogeneous Mn-Bi Thin Films from a Sulfate-Nitrate Bath: Nucleation Mechanism and Morphology, *Journal of the Electrochemical Society* 161 (2014) D227–D234.

- [13] X. Qin, C. Sui, L. Di, L. Wang, X. Xu, Studies on preparation and properties of low temperature phase of MnBi prepared by electrodeposition, *Journal of Alloys and Compounds* 787 (2019) 1272–1279.

Chapitre I : Bases théoriques et état de l'art

I Généralités sur les matériaux magnétiques

Dans tous les matériaux, les atomes contiennent des électrons qui forment un nuage autour du noyau atomique et leur mouvement global peut créer un dipôle magnétique miniature. Ainsi, les moments magnétiques à l'échelle atomique et les interactions entre atomes sont à l'origine de la résultante qui est observée à l'échelle macroscopique des matériaux. Différentes classes de matériaux peuvent être distinguées :

- Les matériaux diamagnétiques qui ne présentent pas d'aimantation spontanée mais qui vont générer un champ magnétique opposé à un champ magnétique extérieur lorsque celui-ci leur est imposé. Une feuille de carbone peut ainsi être mise en lévitation suite à l'imposition d'un champ magnétique extérieur.
- Les matériaux paramagnétiques qui ne possèdent pas d'aimantation spontanée mais qui acquièrent une aimantation orientée dans le même sens lorsqu'un champ magnétique extérieur leur est imposé.
- Les matériaux ferromagnétiques qui sont caractérisés par une aimantation spontanée due à un alignement des domaines magnétiques atomiques dans la même direction. Après une première aimantation, ils conservent une partie importante de leur aimantation. Les métaux de transition avec une bande électronique d incomplète comme le fer, le nickel, le cobalt, leurs alliages et certaines terres rares (bande électronique f) sont parmi les plus communs appartenant à cette catégorie.
- Inversement, l'antiferromagnétisme correspond à la présence de domaines magnétiques alignés dans des directions opposées. L'interaction d'échange entre atomes voisins avec un alignement antiparallèle des moments magnétiques conduit à un moment magnétique nul à l'échelle du matériau.
- Enfin les matériaux ferrimagnétiques pour lesquels un alignement antiparallèle des domaines magnétiques (domaines de Weiss) avec des amplitudes différentes des moments magnétiques conduit à une aimantation permanente. Ils sont souvent considérés comme une sous-classe des matériaux ferromagnétiques.

L'état magnétique d'un matériau peut toutefois dépendre de différents paramètres comme la température, la pression ou d'un champ magnétique extérieur. Par exemple, la dépendance des matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques avec la température est similaire. L'aimantation du matériau est nulle au-delà d'une certaine température appelée température de

Chapitre I : Bases théoriques et état de l'art

Curie suite à l'orientation de façon aléatoire des domaines magnétiques ce qui annule le moment magnétique total. Au-delà de cette température, le matériau adopte alors un comportement paramagnétique.

Un aimant permanent est un matériau ferromagnétique dur qui, initialement aimanté avec un champ extérieur, crée ensuite son propre champ magnétique persistant dans un volume d'espace particulier sans avoir besoin d'une alimentation électrique continue et donc sans générer de chaleur. L'énergie magnétique stockée dans l'aimant n'est pas épuisée par son utilisation et reste en lui indéfiniment s'il est correctement fabriqué et manipulé [1]. Ainsi, un aimant permanent n'est rien d'autre qu'un dispositif de stockage d'énergie dont le mérite est son produit énergétique $(BH)_{\max}$ (densité d'énergie spécifique volumique maximale que peut fournir un aimant sous forme de travail). Un aimant permanent efficace consiste en un matériau présentant, entre autres, une induction rémanente élevée (B_r), une aimantation à saturation élevée (M_s) avec une forte coercitivité H_c (champ démagnétisant annulant l'induction). Il est caractérisé par un cycle d'hystérésis relativement carré (cf Figure I.1).

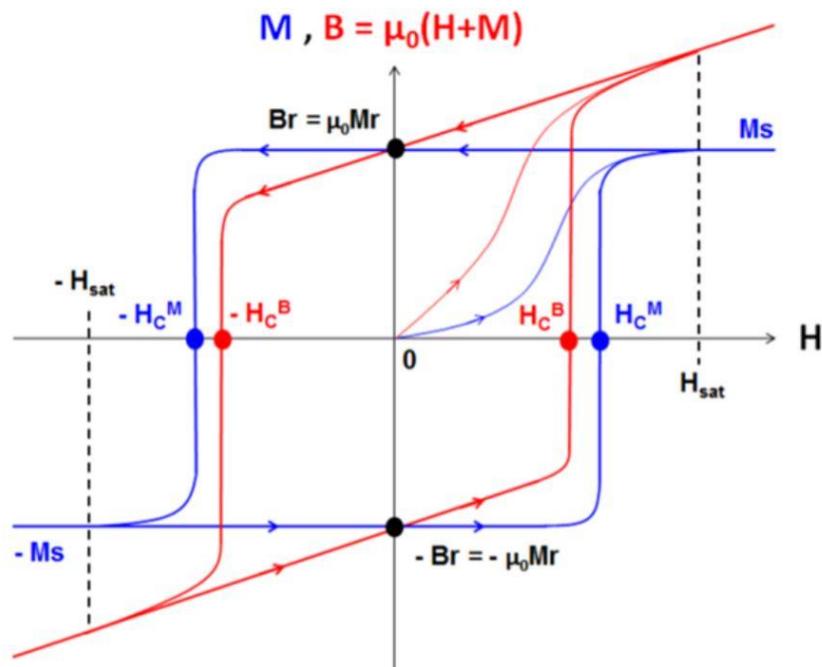


Figure I.1 : Cycle d'hystérésis de magnétisation (en bleu) et d'induction (en rouge). H_c^M , H_c^B : champs coercitifs, M_r , B_r : aimantation et induction rémanentes respectivement, M_s : aimantation à saturation [2].

Les matériaux ferromagnétiques sont représentés par les éléments de transition, les terres rares et leurs alliages. Les matériaux ferromagnétiques sont ainsi classés en deux catégories selon leur dureté magnétique ; les matériaux magnétiques doux et les matériaux magnétiques durs (Figure I.2).

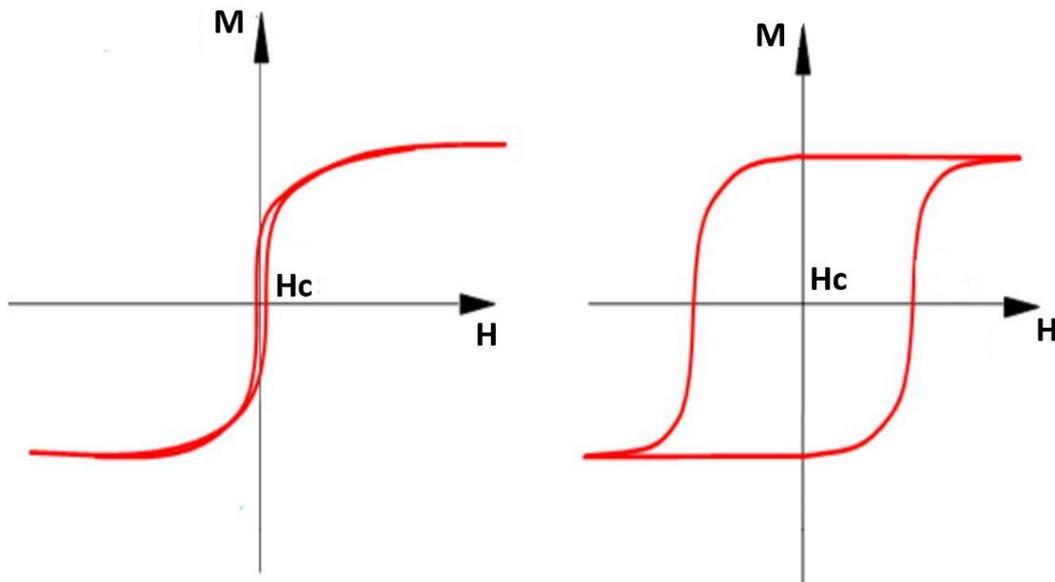


Figure I.2 : Cycles d'hystérésis magnétiques pour les matériaux ferromagnétiques doux et durs

I.1 Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiques dont la coercivité est inférieure à 1 mT sont considérés comme magnétiquement doux. Ces matériaux sont faciles à magnétiser et à démagnétiser tout en présentant une grande facilité de basculement de l'aimantation. Selon l'application et ses exigences, les matériaux magnétiques doux sont sélectionnés sur la base de leurs caractéristiques ; l'application la plus courante se trouve dans les transformateurs et les générateurs qui utilisent des alliages magnétiques doux de fer contenant 3 % de silicium en masse [3].

I.2 Matériaux magnétiques durs

Les matériaux ayant une coercivité élevée ($H_c > 10\text{mT}$) sont considérés comme des matériaux magnétiques durs [4]. En raison de cette coercivité élevée, un champ magnétique puissant est nécessaire pour magnétiser le matériau. Une fois que ces matériaux sont magnétisés, ils présentent et conservent une forte magnétisation nette sans champ externe. Ils sont utilisés pour les aimants permanents afin de générer des champs statiques puissants (jusqu'à environ 1T).

Les aimants sont utilisés pour différentes applications telles que la transformation de l'énergie d'une forme à une autre, c'est-à-dire la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique et vice versa : par exemple pour les générateurs, les moteurs, les microphones, les haut-parleurs, etc. L'acier Fe-carbone et les alliages spéciaux tels que Al-comax, Alnico et Ticonal, qui

Chapitre I : Bases théoriques et état de l'art

contiennent diverses quantités d'aluminium, de nickel, de cobalt et de cuivre, sont utilisés pour fabriquer des aimants permanents à faible coût. Les Alnico (alliages à base aluminium, nickel, cobalt avec du fer) sont apparus dans les années 1930. Toutefois compte tenu à la fois de leurs modestes propriétés magnétiques et du coût élevé du cobalt, ils représentent aujourd'hui une faible part du marché. Grâce à une excellente stabilité thermique, ils conservent cependant quelques rares applications dans le domaine des hautes températures et des appareils de mesures.

Les ferrites durs (principalement hexaferrites de baryum ou de strontium) ont été découverts dans les années 1950. Matériaux céramiques très stables, de très faible coût, aux propriétés magnétiques modestes, ils demeurent les aimants les plus utilisés aujourd'hui notamment pour les applications dynamiques [5]. Elles sont produites par voie chimique humide (sol-gel) et ensuite frittées à haute pression et haute température à partir de poudres [6, 7].

Les aimants permanents les plus puissants sont aujourd'hui des intermétalliques de terres rares à base de Sm-Co ou de Nd-Fe-B, produits par frittage [8]. Les samarium-cobalt (SmCo_5 et $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) ont été découverts dans les années 1960 ; bien que présentant des performances magnétiques très supérieures aux familles précédentes, leur coût constitue un inconvénient majeur : le cobalt et le samarium (une des terres rares les plus chères) sont des matériaux stratégiques onéreux. Relativement stables en température et résistants à la corrosion, ces aimants conservent d'importantes applications dans les domaines où les conditions d'utilisation sont difficiles (notamment les hautes températures). Les néodyme-fer-bore qui sont apparus plus tardivement (années 1980) présentent les meilleures performances magnétiques du marché et sont moins chers que les aimants de la famille samarium-cobalt. Très sensibles à la corrosion, ils doivent être protégés par des revêtements de surface et ne peuvent pas être utilisés à haute température. Les néodyme-fer-bore occupent les secteurs d'applications où l'utilisation d'aimants avec des performances magnétiques élevées est nécessaire tels que l'aéronautique ou l'informatique ce qui permet une miniaturisation plus importante.

La Figure I.3 retrace l'évolution de la densité d'énergie des aimants permanents au cours du XXe siècle et le Tableau 1 donne les caractéristiques des grandes familles d'aimants [9].

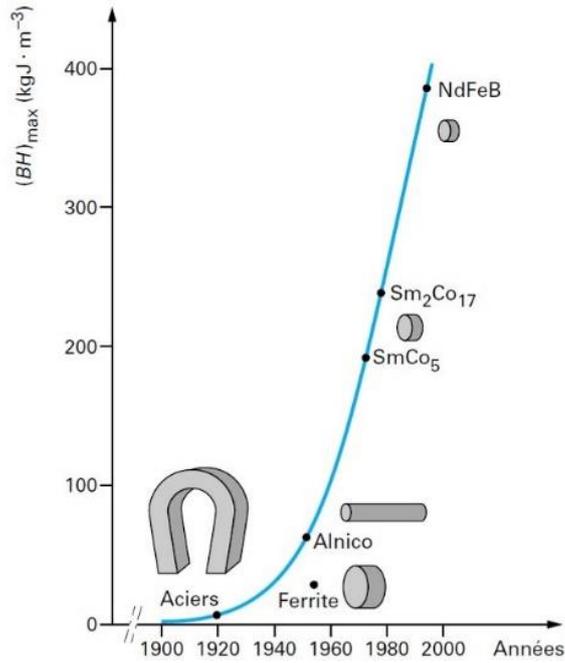


Figure I.3 : Evolution de la densité d'énergie des aimants permanents au cours du XXe siècle [9].

Tableau I.1 : Comparaison des ordres de grandeurs de caractéristiques magnétiques des principaux aimants permanents industriels [9]

Alliage	B_r (T)	H_{cM} (kA · m ⁻¹)	H_{cB} (kA · m ⁻¹)	$(BH)_{max}$ (kJ · m ⁻³)	T_C (°C)	$\alpha (B_r)$ (%/°C)	Coût relatif
Fe-Co-Al-Ni (Alnico 5) (1)	1,05	50	43	44	880		Modéré
Fe-Co-Al-Ni (Alnico 8) (2)	1,05	130	100	42	860	- 0,025	Modéré
Fe-Cr-Co	1,4	50	44	42	650	- 0,05	Modéré
BaFe ₁₂ O ₁₉ (ferrite)	0,42	247	150	34	469		Faible
SrFe ₁₂ O ₁₉ (ferrite)	0,39	275	240	28	450	- 0,2	Faible
SmCo ₅	0,8 à 0,9	1 100 à 1 500	500 à 760	130 à 180	720	- 0,01	Très élevé
Sm ₂ Co ₁₇	0,95 à 1,15	600 à 1 300	500 à 820	200 à 240	800	- 0,03	Très élevé
Nd ₂ Fe ₁₄ B (fritté)	1,0 à 1,4	750 à 1 500	600 à 1 000	200 à 380	310	- 0,1	Élevé
Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃ (3)	1,0	2 400	750	160	477		
Nd-Fe-B/ α Fe (3)	1,2	280	200	80 à 160	315		

(1) Dit encore Ticonal ou Alnico 600.
 (2) Dit encore Ticonal ou Alnico 1 500.
 (3) Alliages qui n'en sont qu'au stade du laboratoire.

Toutefois, la production de terres rares est très néfaste pour l'environnement. De plus, la Chine détient le monopole sur pratiquement l'intégralité du marché des terres rares. En 2010, à la suite d'un conflit géopolitique entre le Japon et la Chine, cette dernière a diminué drastiquement ses exportations en terres rares (de 66kt en 2009 à 30 kt en 2010) ce qui a conduit à la flambée des prix des matières premières jusqu'à atteindre un taux record de 706% en 2011. Cette période caractérise «la grande crise des terres rares» [10]. La Figure I.4 montre l'évolution du cours du néodyme depuis 2009 jusqu'à aujourd'hui. Le prix du néodyme a atteint une valeur record de 250 000 \$/t en 2011 et a ensuite diminué pour atteindre 40 000\$/t en 2016. Les experts estiment que le prix du néodyme devrait se stabiliser aux alentours de 45 000\$/t d'ici 2030.

Chapitre I : Bases théoriques et état de l'art

Face à l'instabilité du marché des terres rares, le département de l'Energie des Etats-Unis (DOE) et la commission européenne, ont classé les terres rares comme étant des «métaux critiques et stratégiques». Ainsi, plusieurs équipes de chercheurs ont commencé à étudier des alternatives au problème des terres rares.

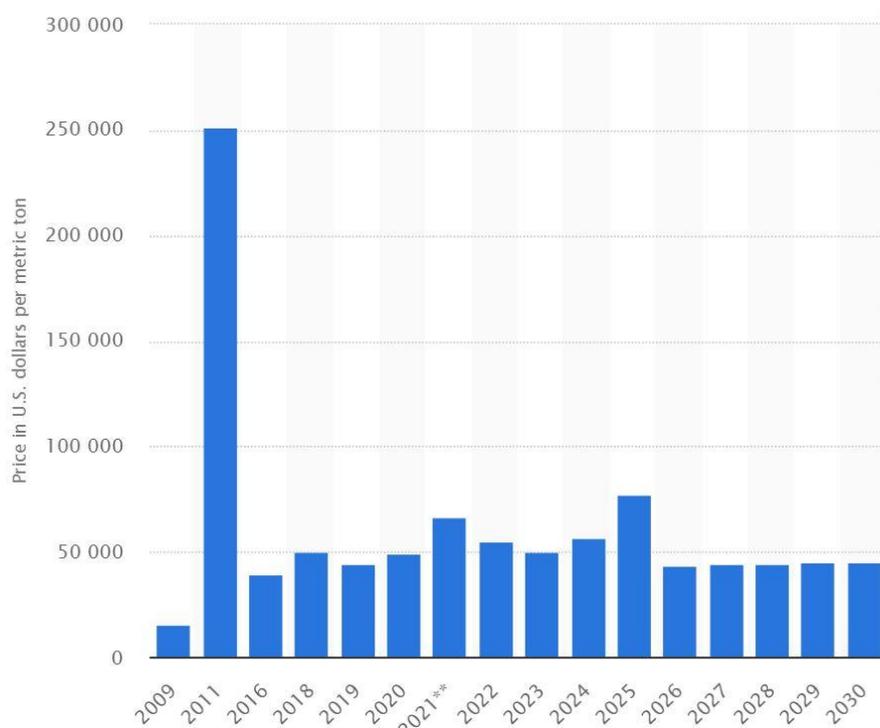


Figure I.4 : Evolution du cours du Néodyme depuis 2009 et estimation jusqu'en 2030. Source : statista.com [11] :

Les utilisations finales des éléments de terres rares peuvent être regroupées en deux grandes catégories : dans la première catégorie, les terres rares sont utilisées dans le processus de production mais ne sont pas réellement contenues dans le produit final. Par exemple, les terres rares légères sont utilisées dans les poudres de polissage dans les industries du verre, de l'électronique et de l'optique [12] ; elles servent également de catalyseurs de craquage des fluides dans le raffinage et d'autres processus chimiques [13]. Dans la deuxième catégorie, les terres rares agissent comme des catalyseurs ou agents dopants, qui confèrent aux matériaux avancés des propriétés uniques jouant un rôle clé dans la performance des produits de haute technologie. Les aimants permanents à base de terres rares mis au point dans les années 1980 sont peut-être actuellement la plus importante de ces applications [14]. L'ajout de terres rares peut augmenter la force des aimants permanents d'un ordre de grandeur ; cette découverte a révolutionné les technologies basées sur les aimants, comme les moteurs électriques et les turbines. Les luminophores à base de terres rares pour l'éclairage et les écrans sont une autre application clé, permettant la mise au point de technologies telles que les lampes fluorescentes compactes et les écrans LCD. Les terres rares sont aussi utilisées dans le domaine des batteries,

dans le revêtement des catalyseurs automobiles utilisés pour nettoyer les gaz d'échappement et comme additifs dans les alliages, le verre et les céramiques de haute technologie, par exemple pour améliorer leur maniabilité ou pour les colorer (Figure I.5).

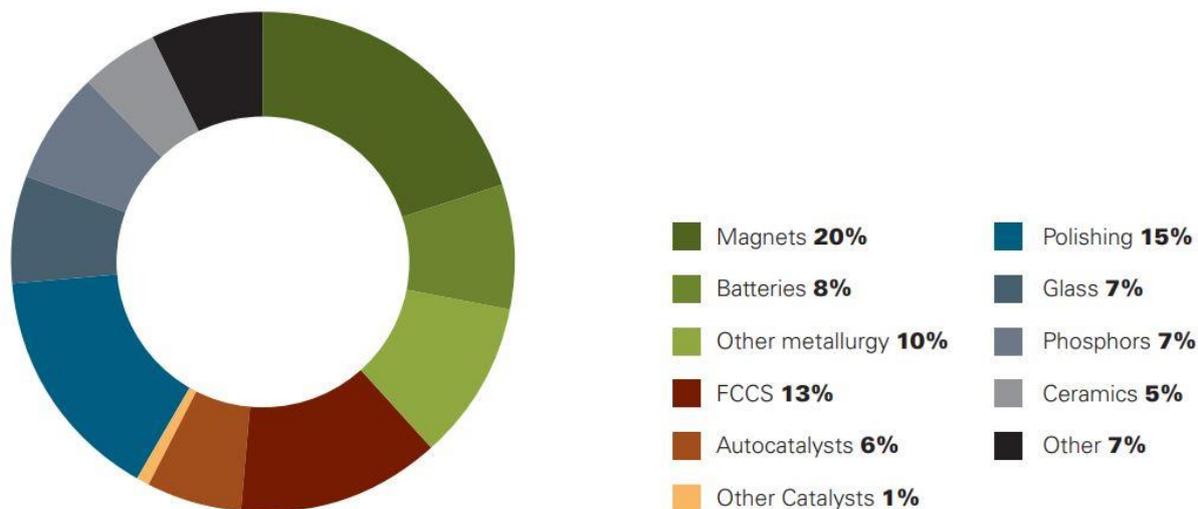


Figure I.5 : Répartition de l'utilisation des terres rares. Tiré du rapport sur les matières premières critiques pour l'UE. Profils des matières premières critiques, 2014, page 153, sur la base des données de Roskill Information Services et de l'IMCOA.

Vu les enjeux industriels, technologiques et donc économiques que représentent les terres rares, le développement d'aimants permanents exempts de ces dernières devient plus important. Plusieurs recherches sont axées sur le développement de matériaux à base de métaux de transition mais avec des propriétés similaires à celles obtenues avec les terres rares. L'intérêt pour les aimants BiMn (Bismanol) a donc suscité un intérêt exponentiel [15–18].

Avant de donner plus de détails sur le système bismuth-manganèse, il est nécessaire de définir les deux éléments qui composent l'alliage.

II Le manganèse

Le manganèse est le 25^{ème} élément du tableau périodique et son nom vient du latin *magnes*, qui signifie aimant. Il a été découvert en 1774 par Scheele et isolé la même année par Johan Gahn. Le manganèse est un métal de transition naturellement antiferromagnétique. Il est utilisé comme composant d'alliage dans divers domaines technologiques tels que la protection contre la corrosion. Par exemple, les alliages non ferreux de manganèse avec l'étain [19], le cuivre [20] et le zinc [21] présentent une excellente résistance à la corrosion. Le manganèse est également utilisé dans la fabrication de matériaux thermoélectriques [22] et magnétiques [23].

Chapitre I : Bases théoriques et état de l'art

Le corps simple existe sous quatre formes allotropiques [24] qui sont reprises dans le Tableau I.2 ci-dessous.

La phase α -Mn est stable jusqu'à $717 \pm 10^\circ\text{C}$. Sa structure complexe dérive du système cubique centré avec un paramètre de maille égal à $8,944 \text{ \AA}$. Quant à la variété allotropique β -Mn, celle-ci est stable entre 717 ± 10 et $1087 \pm 10^\circ\text{C}$. Sa structure consiste en un réseau cubique complexe dont le paramètre de maille vaut $6,302 \text{ \AA}$. La phase γ -Mn (entre 1087 ± 10 et $1137 \pm 5^\circ\text{C}$) est définie par deux structures en fonction de la température : d'une part, avec une structure quadratique à faces centrées et un paramètre de maille a de $3,766 \text{ \AA}$ et le rapport des paramètres $c/a = 0,937$ et, d'autre part, avec une structure cubique à faces centrées avec un paramètre a de $3,863 \text{ \AA}$. La variété allotropique δ -Mn, est obtenue entre $1137 \pm 5^\circ\text{C}$ et la température de fusion de 1244°C , cristallise dans une structure cubique centrée avec un paramètre de maille égal à $3,081 \text{ \AA}$ à une température de 1140°C .

Tableau I.2 : Variétés allotropiques du manganèse et paramètres cristallographiques (tiré de Wikipédia)

	α -Mn	β -Mn	γ -Mn	δ -Mn
Structure cristalline	c.c. complexe	c. complexe	c.f.c. ou t.f.c.	c.c.
Groupe d'espace	$I\bar{4}3m$	$P4_132$	$Fm\bar{3}m$ $I4/m$	$Im\bar{3}m$
Nbre d'atomes par maille	58	20	4	2
Paramètre cristallin (Å)	8.912	6.302	3.863 a=3.766 c/a=0.937	3.081
Température de changement de phase (°C)	717±10	1087±10	1137±5	1244
Masse volumique (g/cm ³)	7.43	7.29	7.18	6.3

III Le bismuth

Le bismuth est un métal de post-transition aux propriétés physico-chimiques remarquables. Il est connu pour être l'élément le plus diamagnétique du tableau périodique ; il est utilisé pour la fabrication de capteurs magnétiques basés sur des variations de magnétorésistance positive [25]. Il possède l'une des plus faibles valeurs de conductivité thermique parmi les métaux et a une faible conductivité électrique (c'est un semi-métal). Le bismuth, dont la teinte est rose argenté, est un métal fragile avec un bas point de fusion (271°C). Pour cette raison, la fragilité du bismuth pur le rend inefficace pour les applications métallurgiques et ne peut être utilisé que sous forme d'alliages. Dans le domaine de la chimie, les composés du bismuth sont utilisés dans les cosmétiques, les industries pharmaceutiques et les procédures médicales. Ils sont également employés comme pigments dans certaines peintures, comme catalyseurs [26], comme capteurs électrochimiques [27, 28], dans les graisses lubrifiantes et pour la fabrication de fibres synthétiques [29].

La préparation du bismuth et de ses alliages a été largement rapportée dans la littérature. Les principales méthodes de synthèse de couches minces comprennent des techniques physiques,

telles que la pulvérisation magnétron [30] et des méthodes électrochimiques avec différents bains de dépôt et plusieurs types d'additifs chimiques [31–34].

IV L'alliage BiMn

IV.1 Historique

Historiquement, la nature ferromagnétique des alliages manganèse-bismuth a été rapportée pour la première fois par Heusler vers 1904 [35]. En 1911, Parravano et Perret [36] établissent le diagramme de phase de ce système et isolent des cristaux contenant 19,9% de manganèse, qu'ils considèrent comme la phase BiMn. Hilpert et Dieckmann [37] ont noté le fort ferromagnétisme de ces alliages et ont placé la température de Curie autour de 360-380 °C. Plus tard, Furst et Halla [38] ont conclu, à partir d'études aux rayons X, qu'un seul composé était présent avec la structure Mn_2Bi . Une année plus tard, Montignie et Halla [39] ont montré que BiMn représentait le seul composé stable.

Les premières études les plus complètes sur ce matériau ont été réalisées par Charles Guillaud en 1943 à Strasbourg [40]. Dans le cadre de sa thèse de doctorat, il a été le premier à préparer le composé hexagonal BiMn et à étudier ses nombreuses propriétés magnétiques. En plus de mesurer le moment de saturation, l'anisotropie magnéto-cristalline et la température de Curie, il a établi la dépendance de la force coercitive élevée de BiMn par rapport à son anisotropie magnétique et à la taille réduite de ses particules. Il a également été le premier à observer la réorientation du spin et une augmentation correspondante de l'anisotropie magnétique avec la température.

IV.2 Propriétés de l'alliage BiMn

BiMn est un matériau ferromagnétique intrigant autant sur le plan magnétique que sur le plan structural. Les alliages de manganèse ont généralement tendance à présenter soit un ordre paramagnétique comme les solutions solides CuMn ou AgMn [41] ou ferromagnétique comme dans le cas des alliages binaires BiMn, MnSb ou AsMn [40] ou les alliages d'Heusler à base de manganèse. BiMn est l'un des rares composés ferromagnétiques connus du manganèse qui peut être utilisé comme aimant permanent [17]. Il possède par ailleurs une grande rotation de Kerr [42], une température de Curie supérieure à la température ambiante [43], une grande anisotropie magnétocristalline dans les films minces à température ambiante [44] et une coercivité élevée qui augmente avec la température [45]. La phase basse température (LTP : *Low Temperature Phase avec une teneur en bismuth et en manganèse de 50 at%*) de BiMn

crystallise dans la structure hexagonale compacte de type NiAs (Figure I.6) d'après Guillaud [40] dont les paramètres de maille sont : $a = 4,30 \text{ \AA}$ et $c = 6,12 \text{ \AA}$.

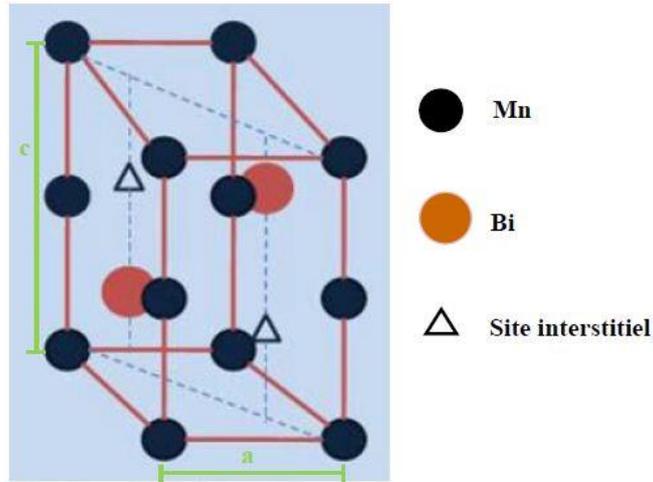


Figure I.6 : Structure cristallographique de la phase basse température du BiMn

Avec l'augmentation de la température, le matériau reste ferromagnétique jusqu'à $355 \text{ }^\circ\text{C}$, température qui correspond à la température de Curie T_c . BiMn est l'un des rares alliages où le champ coercitif augmente avec la température, propriété qui le rend particulièrement intéressant pour une utilisation comme aimant permanent à haute température. La Figure I.7 compare les propriétés magnétiques de BiMn avec NdFeB et avec la ferrite en fonction de la température [17].

D'après le diagramme de phase du système BiMn (Figure I.8), la LTP-BiMn subit ensuite une transition de phase couplée structurale et magnétique vers une phase paramagnétique à haute température (HTP : *High Temperature Phase*). Cette dernière est une phase NiAs désordonnée où 10 à 15% des grands sites interstitiels bipyramidaux sont occupés par des atomes de Mn [46]. Le refroidissement rapide de la phase HTP-BiMn donne une phase trempée à haute température, qui est également ferromagnétique avec une anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale encore plus grande mais une magnétisation et une température de Curie plus faibles.

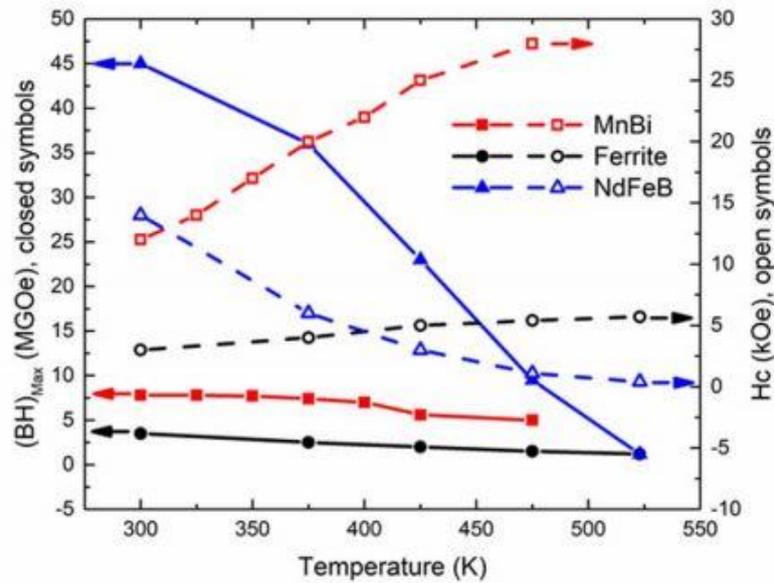


Figure I.7 : Comparaison des propriétés magnétiques de BiMn avec NdFeB et la ferrite en fonction de la température [17]

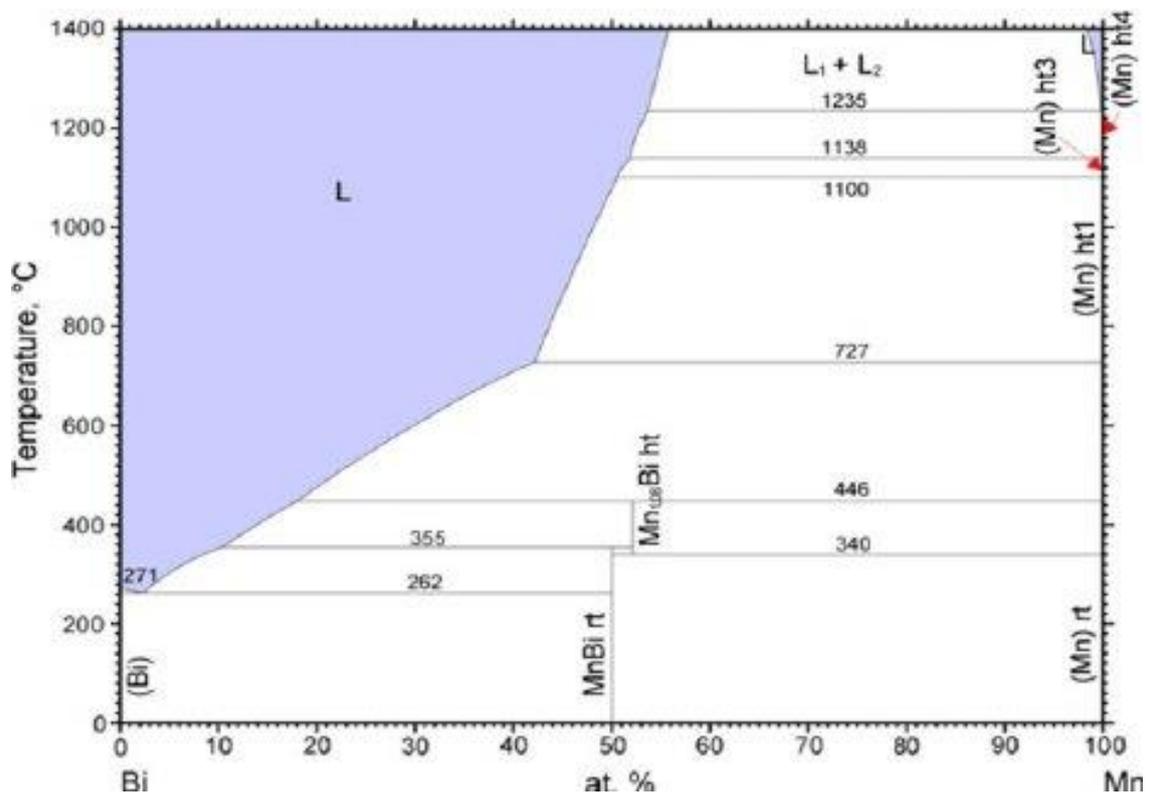


Figure I.8 : Diagramme de phases Bi-Mn [47]

V Techniques de préparation de BiMn

La pureté de BiMn est fortement influencée par les paramètres des différents processus de synthèse. Par conséquent, une compréhension approfondie des techniques de préparation et des

mécanismes associés impliqués dans la synthèse de BiMn est essentielle pour obtenir une LTP-BiMn monophasée de haute qualité. Les aimants permanents BiMn existent sous trois formes différentes : massif, films minces et nanoparticules.

La préparation de BiMn sous chacune de ces formes et leurs propriétés magnétiques dépendent en grande partie des méthodes de synthèse. Malgré les nombreux travaux scientifiques rapportés, des efforts sont encore déployés pour atteindre la valeur théorique de la densité d'énergie maximale $[BH]_{\max}$, qui est d'environ 18 MG.Oe [23].

Un aperçu des techniques de préparation couramment utilisées est fourni dans le paragraphe suivant.

Comme le montre le diagramme de phase Bi-Mn, Figure I.7, les températures de fusion de Mn et Bi sont respectivement de 1517 K (1244 °C) et 544 K (271 °C). Une réaction péritectique assez drastique existe sur de larges gammes de température et de composition, il est donc très difficile de préparer le composé monophasé en utilisant les méthodes conventionnelles. Jusqu'à présent, de nombreuses méthodes ont été essayées pour éviter la ségrégation. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la préparation d'une phase unique de BiMn de haute pureté, y compris la fusion à l'arc, le frittage et la solidification rapide par filage à chaud [48, 49].

V.1 Synthèse par les voies métallurgiques

Cui et al. [50] montrent que le composé BiMn est sensible à l'oxygène et à la température. L'oxygène accélère la décomposition de BiMn lorsqu'il est soumis à une température supérieure à 473 K (200 °C). Une fois décomposé, le manganèse réagit avec l'oxygène et forme principalement MnO, provoquant une perte irréversible des propriétés magnétiques. En revanche, si la température de fabrication est limitée à moins de 473 K, lBiMn est stable. En outre, si le taux d'oxygène est strictement contrôlé lors du processus de fabrication, la température peut être augmentée de quelques dizaines de degrés. Il existe donc une petite fenêtre thermomécanique permettant de fabriquer des aimants BiMn massifs et le matériau résultant est stable jusqu'à 473 K.

Une autre façon de préparer des alliages homogènes BiMn est d'utiliser le filage à l'état fondu ; la LTP-BiMn peut alors être obtenue avec un recuit ultérieur. Guo et al. [49] ont obtenu une phase basse température de grande pureté en utilisant cette méthode, mais la valeur du champ coercitif (H_c) n'est que de 0,2 T à température ambiante. Saha et al. [51] ont utilisé la méthode de broyage pour augmenter la valeur du H_c , mais l'aimantation à saturation (M_s) a sévèrement diminué après le broyage à cause de la présence d'impuretés. Jusqu'à présent, aucun BiMn monophasé à fort champ coercitif n'a été fabriqué par filage à l'état fondu.

Chapitre I : Bases théoriques et état de l'art

Yoshida et al. [52] ont rapporté l'obtention d'une pureté d'environ 90 % en masse par fusion à l'arc sous atmosphère d'hélium. Yang et al. [17] ont également obtenu le même taux de pureté par frittage de poudres de manganèse et de bismuth avec une purification magnétique ultérieure. Yang et al. [53] ont synthétisés la LTP-BiMn nanocristalline par filage à l'état fondu suivi d'un recuit. Ils ont conclu que le traitement thermique permet de transformer BiMn amorphe en LTP-BiMn dans une plage de température de 533 à 593 K. La coercivité de BiMn a été grandement améliorée par la porphyrisation et a présenté un coefficient de température positif (H_c croît quand la température augmente). Zhang et al. [54] ont préparé des alliages Mn_xBi_{100-x} ($x = 48, 50, 55$ et 60) grâce à la technique de fusion par induction et les ont soumis à un filage à l'état fondu suivi d'un broyage à billes. La diffraction des rayons X montre que les poudres telles que broyées étaient principalement composées de la phase BiMn basse température. L'augmentation de la vitesse de filage à l'état fondu et la réduction du temps de traitement de recuit permettent de limiter la ségrégation de Mn du liquide BiMn pendant la réaction péritectique, ce qui augmente la teneur en LTP-BiMn. Le broyage à billes à haute énergie entraîne une augmentation de la coercivité des poudres BiMn. Avec l'augmentation du temps de broyage, la coercivité augmente initialement puis diminue progressivement. Après 4 heures de broyage, la coercivité des poudres de Mn_xBi_{100-x} est de 11.4 kOe pour $x = 48$ et de 14,8 kOe pour $x = 55$. Des résultats similaires, voire meilleurs, peuvent être attendus des nanostructures de BiMn. Les chercheurs ont essayé plusieurs méthodes pour les synthétiser sous la forme de nanoparticules avec une méthode facile et respectueuse de l'environnement. L'obtention de BiMn nanostructuré a été rapportée par Kang et al. [55] à la composition eutectique nominale ((BiMn)₅Bi₉₅). La solidification rapide de la composition binaire Mn-Bi, suivie d'un recuit, a permis de produire des nanoparticules régulières de la LTP-BiMn intégrées dans une matrice de bismuth. Des études par microscopie électronique à transmission (MET) ont révélé des nanoparticules bien séparées (7 % en volume).

La mesure magnétique à haute température a confirmé une réduction importante de la température de Curie T_c à 520 K pour ces nanoparticules par rapport à $T_c = 633$ K trouvée pour BiMn massif. Une grande coercivité, plus de 16 kOe à 300 K, a été observée. Plus tard, Lam et al. [56] ont synthétisé des nanoparticules de BiMn en utilisant une méthode de broyage par billes à haute énergie. Tout d'abord, un lingot de haute qualité a été préparé par fusion à l'arc de Mn et Bi avec un rapport atomique de 55:45 ($Mn_{55}Bi_{45}$). Le lingot a ensuite été broyé en petits morceaux, qui ont ensuite été broyés en nanoparticules. La taille des particules dépendait largement du temps de broyage. L'augmentation du temps de broyage de 0,5 à 2 heures a réduit la taille des particules à environ 25 nm. Cependant, il n'y a pas eu de réduction notable de la taille des particules pour un temps de broyage au-delà de 4 h. Le temps de broyage a également

affecté les propriétés magnétiques de l'échantillon car les propriétés magnétiques d'un matériau dépendent de la taille de ses grains. On a constaté que la coercivité de l'échantillon augmentait considérablement de 7 à 16 kOe lorsque le temps de broyage passait de 0,5 à 2 h. Une augmentation plus faible de la coercivité, de 16 à 17 kOe, a été observée lors du broyage pendant 4 heures. Au-delà, une diminution notable de la coercivité est enregistrée lorsque l'échantillon a été broyé pendant 8 heures. Bien que 4 heures de broyage aient donné des grains et des particules de plus grande taille, la coercivité la plus importante à ce temps de broyage en a fait le temps de broyage optimal pour $Mn_{55}Bi_{45}$ hautement coercitif. L'aimantation à saturation (M_s) de l'échantillon augmente proportionnellement avec l'augmentation du temps de broyage. Ce comportement opposé entre M_s et la coercivité est dû à la présence d'une fraction volumique plus importante du $Mn_{55}Bi_{45}$.

Ce comportement opposé entre M_s et la coercivité est dû à la présence d'une plus grande fraction volumique de BiMn ferromagnétique lorsque l'échantillon a été broyé pendant un temps plus long, alors que la présence d'un plus grand nombre de composants non ferromagnétiques pour un temps de broyage plus court, isole les composants ferromagnétiques, augmentant ainsi la coercivité de l'échantillon.

À ce jour, la production de la LTP-BiMn pure reste un grand problème pour la science fondamentale et les applications. Le processus de filage en fusion peut produire des alliages de BiMn avec un contrôle précis de la composition. Le refroidissement rapide de l'ordre de 104-107 °C/s peut geler la composition de départ à l'état liquide, évitant efficacement la phase liquide du BiMn. Cependant, la phase obtenue est une phase amorphe unique. Une étape de recuit à 300 °C est nécessaire pour obtenir la phase souhaitée et pour éviter le problème de ségrégation du manganèse. Guo et al. [57] ont rapporté que BiMn pur à 95% a été obtenu par solidification rapide, suivie d'un recuit thermique. La diffraction des rayons X montre que les échantillons filés à l'état fondu sont amorphes. La cristallisation et la transformation du matériau impliquent des processus complexes. La phase amorphe cristallise d'abord en Bi, Mn_3Bi , et BiMn ferrimagnétique. La formation de BiMn basse température suit immédiatement la fusion eutectique de ces phases à 540 K. La quantité de bismuth présente dans BiMn (LTP) est inférieure à 5 % en masse. L'amélioration de l'élimination de ces impuretés devrait être non triviale.

Certains auteurs ont réussi à faire croître les monocristaux de BiMn. Yim et Stofko [58] ont obtenu des monocristaux de bismuth contenant des filaments ordonnés de BiMn (4% en volume) par la technique de la zone fondue en présence d'un champ magnétique longitudinal. Des examens métallographiques et radiographiques ont montré que le grand axe des filaments

de BiMn (4 μm de diamètre et 200 μm de long) était aligné selon la direction de croissance préférée, qui est perpendiculaire à l'axe trigonal de la matrice monocristalline de Bi. L'axe longitudinal des filaments est l'axe c de BiMn, qui est celui de facile aimantation. Ces filaments ont rendu le cristal eutectique Bi-BiMn ferromagnétique avec une forte anisotropie magnétique.

V.2 Synthèse par voies physiques (PVD, MBE, PLD)

BiMn peut aussi être préparé sous forme de couches minces par le dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'une couche de manganèse sur un substrat en verre, suivi du dépôt en phase vapeur d'une couche de bismuth. Ensuite, l'ensemble est recuit à des températures allant de 225 à 350 °C pendant plusieurs jours [59]. La toute première préparation d'aimants permanents BiMn en couche mince par cette méthode a été rapportée en 1957 par Williams et al. [60]. Des films monocristallins de BiMn d'une épaisseur allant de 260 à 2500 Å ont été réalisés par épitaxie sur des substrats de mica par dépôt sous vide suivi d'une procédure de recuit prolongée par Chen [61]. La boucle d'hystérésis montre une diminution abrupte de l'aimantation lorsque le champ est réduit de la saturation positive à une valeur critique. Ce champ critique est positif dans les films d'une épaisseur supérieure à 1200 Å. La coercitivité des films varie de 200 Oe à 2 kOe lorsque l'épaisseur du film diminue. Le champ requis pour saturer les films est de 3,7 kOe et est approximativement identique pour tous les films. La taille des cristallites des films de BiMn ainsi préparés dépend fortement de la durée et de la température du recuit. Comme le temps de recuit nécessaire pour une réaction complète diminue avec l'épaisseur du film, on peut penser que le film le plus fin de BiMn ait des cristallites plus petites. Pour obtenir des couches de BiMn à petits cristallites d'une épaisseur donnée, Masuda et al. [62] ont préparé des multicouches de BiMn en évaporant alternativement les métaux Bi et Mn sous vide. Ces films ont ensuite été recuits pendant une durée aussi courte que possible mais suffisante pour une croissance complète du BiMn. Les films composites de BiMn, ainsi préparés, se sont avérés posséder une taille de cristallites d'environ 1000 Å.

Le désir d'améliorer l'anisotropie magnétocristalline des films minces de BiMn a été la force motrice des chercheurs qui ont essayé diverses techniques pour faire croître des films de haute qualité, telles que la pulvérisation magnétron, l'évaporation par faisceau d'électrons et l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy). L'une de ces techniques, pour préparer des films minces de BiMn hautement texturés, est la méthode de dépôt par laser pulsé (*Pulsed Laser Deposition*). La PLD permet la préparation de films minces à des températures proches de la température ambiante. En utilisant cette méthode, Zhou et al. ont rapporté la préparation de films minces de BiMn hautement texturés [63]. L'augmentation de l'épaisseur du film a permis d'obtenir une meilleure texture cristalline le long de l'axe c . D'autre part, le dépôt de manganèse

comme première couche s'est heurté à plusieurs obstacles ; il fallait plus de puissance de la source pour le dépôt de la couche de manganèse car le point de fusion du manganèse est beaucoup plus élevé que celui du bismuth. Les films recuits entre 340 et 350 °C ont montré la plus forte teneur en BiMn. La méthode de Rietveld en DRX indique qu'il y'a 85% en masse de la phase LTP-BiMn. Ce nombre est beaucoup plus faible que les valeurs discutées plus haut dans cette partie. Toutefois, les couches minces montrent une grande coercivité (15 kOe) à température ambiante, coercivité qui augmente encore jusqu'à 25,3 kOe à 100 °C. Ce coefficient de température positif fait de BiMn un système magnétique unique qui peut potentiellement remplacer les aimants NdFeB à des températures plus élevées comme souligné précédemment.

V.3 Synthèse par voie électrochimique

La voie électrochimique pour la synthèse de BiMn a été explorée pour la première fois en 2011 par Benfedda et al. [31]. Les auteurs ont réussi à co-déposer le manganèse et le bismuth à partir d'un électrolyte aqueux acide et riche en chlorures. Ils ont conclu qu'une concentration de 3M en chlorure d'ammonium était optimale pour obtenir un bon rendement électrochimique pour la réduction de manganèse et éviter la formation d'oxydes. L'analyse en diffraction des rayons X a révélé la présence de deux phases métalliques du manganèse, α -Mn et γ -Mn, le bismuth, métallique également a été observé sous sa forme rhomboédrique. Plus tard, les mêmes auteurs réalisent des traitements par recuits sur des échantillons produits dans les mêmes conditions suscitées sur des substrats Cu/Si [64]. Les recuits ont été réalisés à 300 °C pendant 1 heure sous ultra vide (10^{-8} mbar). Malgré l'utilisation d'un vide poussé, la DRX révèle la présence d'oxyde de manganèse et de bismuth et la LTP-BiMn n'a pas été observée. Toutefois, il y a eu formation d'une phase ternaire $\text{Bi}_4\text{Cu}_4\text{Mn}_3$ due à l'inter-diffusion du cuivre dans le dépôt électrochimique. Cette dernière s'est révélée être ferromagnétique avec une coercivité de 300 à 400 Oe. Par la suite, Boudinar et al. [32] ont opté pour un bain mixte ; ils ont utilisés des sulfates de manganèse et des nitrates de bismuth comme sources d'ions Mn(II) et Bi(III) respectivement. Ils ont démontré que l'ajout de sulfate d'ammonium inhibe la formation d'oxyde et d'hydroxyde de manganèse et améliore le rendement faradique ; dans ces conditions, le codépôt de Mn et de Bi est possible même si, toutefois, aucun traitement de recuit n'a été effectué.

Récemment Qin et al. [65] ont utilisé l'éthylènediaminetétraacétique (EDTA) comme agent complexant qui a permis de réduire l'écart entre les potentiels de réduction des deux éléments bismuth et manganèse. Plusieurs codepôts Bi-Mn avec différents ratios de manganèse et de bismuth ont été préparés en appliquant différentes surtensions. Après un traitement de recuit à

380 °C, ils ont pu observer la phase α -BiMn en diffraction des rayons X. Les mesures magnétiques ont révélé que les couches minces possédaient une coercivité de 1450 Oe.

En conclusion, quelle que soit la technique utilisée pour l'élaboration de l'alliage BiMn, il faut systématiquement procéder à des traitements de recuits pour provoquer l'interdiffusion entre le manganèse et le bismuth.

L'électrolyse semble être une voie intéressante pour la synthèse de BiMn. Elle représente une technique facile à mettre en œuvre avec un faible coût d'équipement et de fonctionnement et permet de faire des dépôts localisés avec des couches d'épaisseurs variables. Toutefois, l'électrodéposition en milieu aqueux de BiMn est très délicate à cause du potentiel thermodynamique de réduction du manganèse (-1,18V/ESH) ; la réduction du proton qui génère du dihydrogène a donc lieu comme une réaction parasite et modifie le pH de la solution localement à la surface de l'électrode pouvant conduire à la précipitation des sels métalliques. Les milieux ioniques peuvent représenter des alternatives intéressantes dans ce cas de figure. De brèves descriptions sont données pour ces derniers dans les sections qui suivent.

VI Généralités sur les milieux ioniques

VI.1 Les sels fondus

Un sel fondu est un composé qui tend à être solide dans des conditions de température et de pression normales mais qui devient liquide à des températures élevées. Les sels fondus ont été largement utilisés dans l'industrie pour diverses applications telles que la production d'énergie, le traitement des matériaux, l'électrodéposition de métaux, le transfert de chaleur dans les processus industriels et bien d'autres encore. Une caractéristique importante des sels fondus est qu'ils ont la capacité de conduire l'électricité, ce qui en fait un choix approprié pour la production d'électricité à partir de sources renouvelables (comme l'énergie solaire) ou de l'énergie nucléaire, ou encore comme électrolyte grâce à leur conductivité ionique. Par exemple, KCl à 800°C a une conductivité 22 fois supérieure à celle de l'eau à 25°C.

L'électrolyse en milieu de sels fondus est largement utilisée en électrometallurgie, notamment pour la réduction électrolytique des composés métalliques en métaux (extraction électrolytique) et la purification des métaux impurs en métaux plus purs (affinage électrolytique dans des sels fondus) [66]. Par exemple, NaOH fondu peut être électrolysé en sodium et en oxygène. Le lithium est produit par électrolyse d'un mélange fondu de LiCl-KCl tout comme la production d'aluminium, du fluor ou la majorité des métaux réfractaires, le recyclage des lanthanides ou la purification des actinides grâce au large domaine d'électroinactivité des sels fondus. Elle peut

également couvrir un procédé de synthèse de divers matériaux à partir de composés ou d'un mélange de composés et d'éléments (électrosynthèse de sels fondus).

Cependant, l'utilisation de sels fondus présente certains inconvénients : ils sont des solvants puissants pour les matériaux inorganiques ce qui peut constituer un inconvénient, par exemple en limitant le choix des matériaux pour les électrodes, les revêtements et les conteneurs. La corrosivité des sels fondus exige l'utilisation de réfractaires coûteux pour le stockage. L'utilisation de températures élevées et d'environnements restreints doit être considérée comme un inconvénient. La solidification de l'électrolyte pose, également, des problèmes considérables en cas de panne d'alimentation électrique ou d'arrêt de la cellule d'électrolyse.

VI.2 Les liquides ioniques (LIs)

Bien que la découverte du premier liquide ionique par Walden et al. [EtNH₃] [NO₃] (nitrate d'éthyle ammonium) avec une température de fusion de 12 °C, remonte au début du XXème siècle [67], ce n'est que depuis deux décennies que les scientifiques se sont réellement intéressés à ce type de solvants constitués uniquement d'anions et de cations. Leurs domaines d'applications sont très variés ; ils sont notamment utilisés comme solvants dans des réactions de synthèse organique [68, 69] ou encore comme électrolytes support en électrochimie [70–75], car ils présentent des fenêtres d'électro-inactivités beaucoup plus larges que le milieu aqueux. Ainsi l'étude et l'élaboration électrochimique de certains métaux et alliages, jusque-là impossible à réaliser en milieu aqueux, peut aisément se faire en milieu liquide ionique. En plus de leur grande stabilité électrochimique, les LIs possèdent des propriétés physico-chimiques remarquables ; ils présentent, en effet, une grande capacité à dissoudre une variété importante de composés organiques et inorganiques, des pressions de vapeur quasi-nulles et des points de fusion inférieurs à 100 °C pour un certain nombre [70].

Cependant la synthèse de nombreux LIs, en particulier ceux populaires à base d'imidazolium, est difficile, coûteuse et les produits employés voire finaux sont généralement toxiques.

VI.3 Les solvants eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvents, DESs)

VI.3.1 Définition

Le terme «Deep Eutectic Solvent» a été introduit pour la première fois par l'équipe du professeur A.P. Abbott de l'université de Leicester en Angleterre [76]. À ce jour, la base de données Scifinder à répertoriée 10123 références contenant le concept « deep eutectic solvents » ce qui reflète l'engouement porté par les chercheurs vis-à-vis de ce type de solvant.

Chapitre I : Bases théoriques et état de l'art

Les DESs sont formés par le mélange de deux ou plusieurs composés avec un ratio molaire bien défini qui correspond à un point eutectique (Figure I.9) où le mélange se comporte comme un corps pur dans lequel les forces d'association intermoléculaires sont des liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène reposent sur des interactions plus fortes que celles des forces de Van der Waals mais plus faibles que les liaisons covalentes. De par leur nature électrostatique, elles ne se manifestent qu'avec des atomes très électronégatifs.

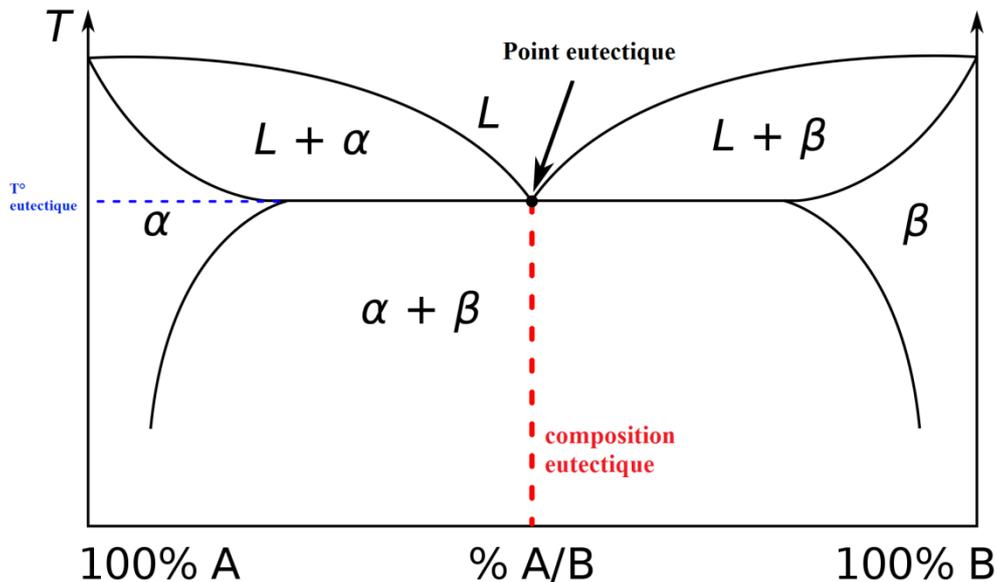


Figure I.9 : Représentation schématique d'un diagramme de phase d'un mélange binaire (A+B)

La Figure I.10 : Processus de formation du mélange eutectique Chlorure de Choline : Urée (1:2) illustre le processus de formation du mélange eutectique chlorure de choline:urée (1:2). La diminution du point de fusion du mélange est causée par la délocalisation des charges qui se produit par la liaison hydrogène entre l'ion halogénure et la partie donneuse d'hydrogène (l'urée).

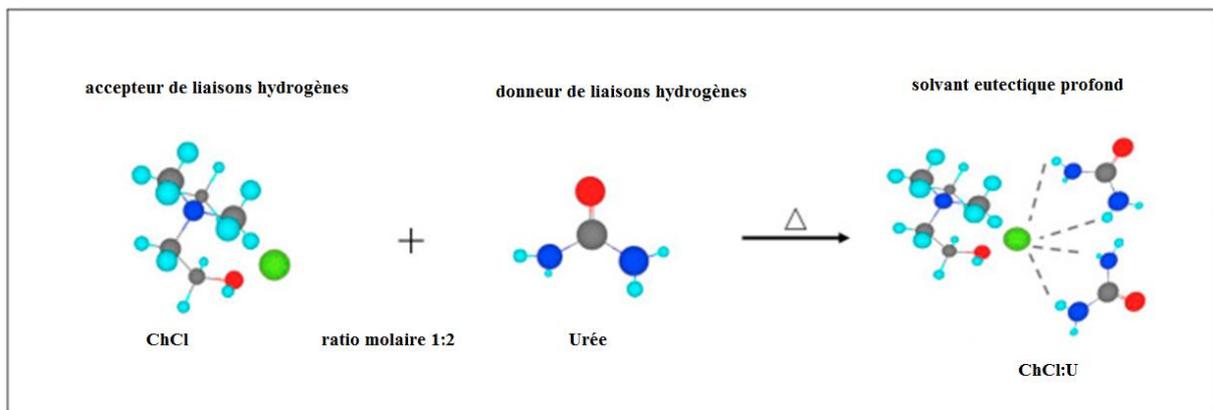


Figure I.10 : Processus de formation du mélange eutectique Chlorure de Choline : Urée (1:2)

VI.3.2 Classification des DESs :

D'une manière générale et extensive par rapport à la définition de A.P. Abbott, il existe quatre types de solvants eutectiques profonds [77, 78]. Les DESs sont obtenus par le mélange d'un sel d'ammonium quaternaire (SAQ) avec un donneur de liaisons hydrogène ou avec des sels de métaux ; les DESs sont définis par la formule : $R_1R_2R_3R_4N^+X^- \cdot zY$ et sont classés en fonction de la nature du composé « Y » associé au SAQ (Voir Tableau I.3).

Tableau I.3 : Formules générales pour la classification des DES

Type	Formule générale	Termes
Type 1	$Cat^+X^-zMCl_x$	M=Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
Type 2	$Cat^+X^-zMCl_x \cdot yH_2O$	M=Cr, Fe, Co, Ni, Cu
Type 3	Cat^+X^-zRZ	Z=CONH ₂ , COOH, OH
Type 4	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}$	M=Al, Zn et Z=CONH ₂ , OH

a. DES de type 1

Analogues des systèmes halogénure métallique/sel d'imidazolium largement étudiés [70], les DES de type 1 sont formés par le mélange d'halogénures métalliques (MCl_x) et de sels d'ammonium quaternaires. Malgré le fait qu'ils comprennent un large éventail de mélanges eutectiques, le nombre d'halogénures métalliques non hydratés ayant un point de fusion suffisamment bas est limité. Parmi eux, les seuls qui forment des liquides ioniques avec les halogénures de pyridinium, d'imidazolium et d'ammonium quaternaire sont $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $CuCl$, $InCl_3$, $CdCl_2$, $AuCl_3$ [79]. Les DESs à base de $ZnCl_2$ ont été étudiés plus en détail par rapport aux autres systèmes : on a découvert que les espèces complexées $ZnCl_3^-$, $Zn_2Cl_5^-$ et $Zn_3Cl_7^-$ sont présentes dans le liquide, avec des proportions qui dépendent de la composition du liquide ionique [79, 80]. Elles diffèrent les unes des autres par leurs dimensions et leur densité de charge et ont donc des interactions électrostatiques particulières avec le cation. Par exemple, comme les ions $ZnCl_3^-$ sont plus petits et ont des interactions électrostatiques plus fortes, la température de solidification augmente [79]. Il a été constaté qu'il est possible d'extrapoler le comportement de phase à partir de simples considérations de taille ionique et que la symétrie a un effet minimal sur l'abaissement du point de solidification. MacFarlane et al. montrent que le cation a un petit effet sur la température de solidification des solvants eutectiques : les cations plus petits abaissent davantage le point de solidification car les sels halogénés correspondants ont une température de solidification plus élevée [79]. En considérant différentes dimensions de cations, les deux effets sont compensés dans une certaine mesure et le point de solidification

ne change pratiquement pas. La taille des ions influence strictement la conductivité et la viscosité des eutectiques de type 1 : les DES à base de sels anhydres de zinc et de fer présentent une conductivité plus faible et une viscosité plus élevée par rapport aux liquides ioniques à base d'aluminium correspondants en raison de la taille plus importante des ions. En général, les liquides à base d'imidazolium ont une viscosité inférieure et une conductivité supérieure à celles des eutectiques de pyridinium ou d'ammonium quaternaire formés dans des conditions analogues.

b. DES de type 2

Le type 2 est formé en utilisant des halogénures métalliques hydratés et du chlorure de choline (ChCl) [70]. La présence d'eau abaisse le point de fusion car l'énergie du réseau est également diminuée. Par conséquent, les sels hydratés sont plus enclins à former des mélanges avec les sels d'ammonium quaternaire qui sont liquides à température ambiante par rapport aux sels anhydres [79]. Des exemples de sels métalliques mélangés avec ChCl sont $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [70]. Des études sur le premier mélange ont montré que les principales espèces porteuses de charge sont la $[\text{Choline}]^+$ et le $[\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$: ceci est cohérent avec la conductivité plus élevée de ces liquides par rapport aux mélanges de sels anhydres [70]. Bien que différents sels métalliques puissent théoriquement être déposés à partir de ce type de mélanges eutectiques, seuls le chrome et cobalt ont été déposés jusqu'à présent.

c. DES de type 3

Les DESs de type 3 sont des solvants ioniques comprenant des mélanges de sels d'ammonium, de phosphonium ou de sulfonium quaternaires avec des donneurs de liaisons hydrogène, tels que des amines, des amides, des alcools et des acides carboxyliques, qui forment un eutectique dont le point de fusion est sensiblement inférieur à celui de ses composants individuels. Ce type de DESs a été introduit en 2003 par Abbott et al. [76] qui ont trouvé un bon ratio molaire pour le mélange chlorure de choline : urée qui conduit à un eutectique avec un point de fusion de 12 °C. Ce mélange représente un écart très important par rapport aux points de fusion des deux constituants purs sachant que les points de fusion respectifs du chlorure de choline et de l'urée sont 303°C et 133°C. La raison de la forte diminution du point de fusion du mélange par rapport aux points de fusion des composants individuels est la délocalisation des charges qui se produit par la formation de liaisons hydrogène entre l'anion halogénure du sel d'ammonium, de phosphonium ou de sulfonium quaternaire et le groupe donneur de liaisons hydrogène. La Figure I.11 illustre quelques-uns composés chimiques fréquemment utilisés dans la synthèse des DESs

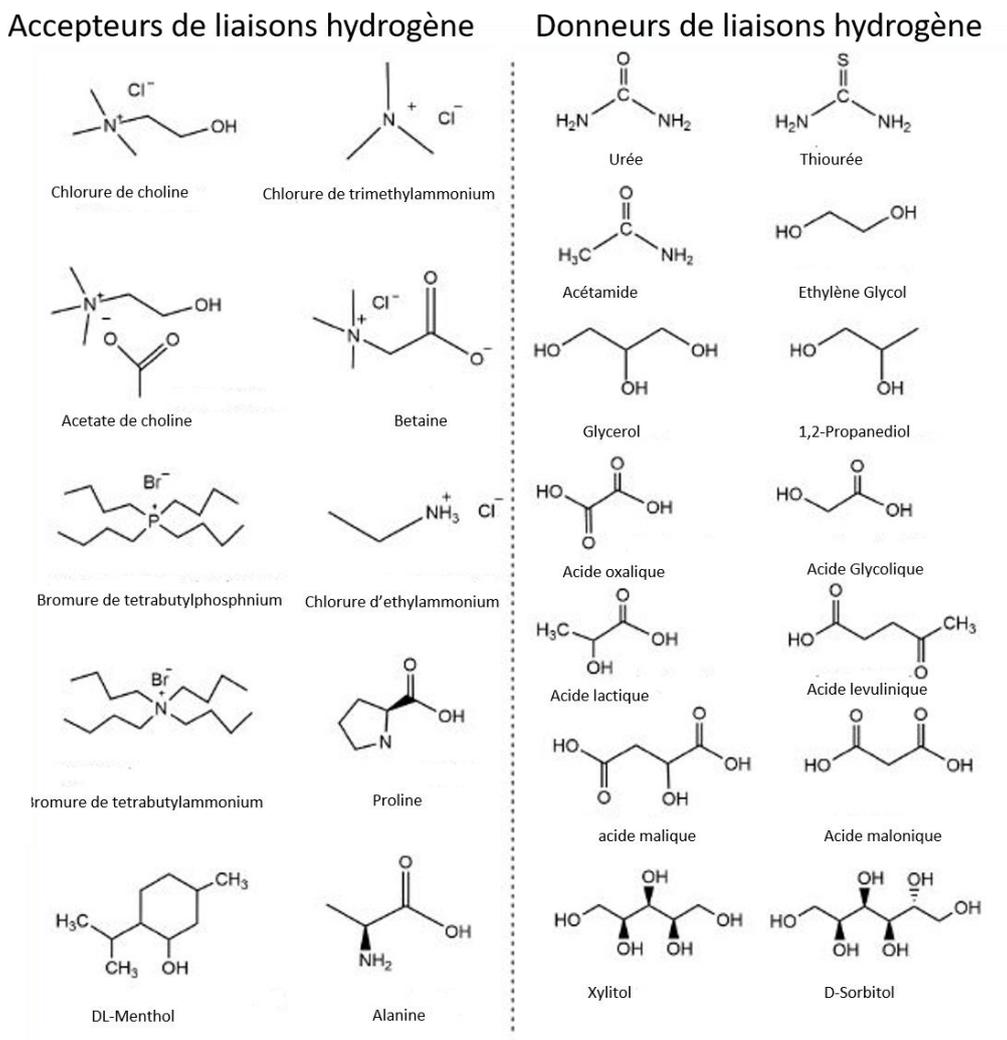


Figure I.11: Composés couramment utilisés dans la préparation de solvants eutectiques profonds

d. DES de type 4

Ces eutectiques sont principalement formés par le mélange d'un chlorure métallique hydraté et un donneur de liaisons hydrogène. Ils sont très intéressants en raison de la production de complexes métalliques cationiques, garantissant une concentration élevée d'ions métalliques près de la surface de l'électrode [78]. Un exemple notable est $ZnCl_2 \cdot xH_2O$, qui forme des composés eutectiques avec différentes substances telles que l'urée, l'acétamide, l'éthylène glycol et le 1,6-hexanediol [70].

VI.3.3 Propriétés physico-chimiques des DESs

Comme nous venons de l'introduire, il existe un nombre important de DESs. Par conséquent, les propriétés physico-chimiques telles que la viscosité, la conductivité ou la masse volumique de ces derniers peuvent être adaptées selon l'application souhaitée. Ces principales caractéristiques sont abordées dans cette section.

a. Point de fusion

Selon Martins et al, l'appellation DES ne devrait couvrir que les mélanges dont le point de fusion est inférieur à la température eutectique idéale, sinon les DESs ne seraient pas appelés "profonds" et ne pourraient pas être différenciés des autres mélanges [81]. Ils ont déclaré qu'un DES doit être liquide à la température de fonctionnement, même si cela nécessite une composition différente de celle de l'eutectique. Par conséquent, avoir un diagramme de phase est essentiel et connaître les propriétés de fusion des composés purs est nécessaire pour déterminer la courbe de solubilité idéale. Néanmoins, très peu de choses ont été rapportées à ce jour sur le comportement thermodynamique des DESs. Les points de fusion de la plupart des DESs sont généralement compris entre -69 et 149 °C (voir Tableau I.4).

Tableau I.4: Composition et température de fusion de certains DESs. (Adapté de la référence [70])

Sels halogénés (HBA)	Tf (°C)	Donneurs de liaisons H (HBD)	Tf (°C)	ratio molaire HBA/HBD	DES Tf (°C)	Ref
ChCl	303	Urée	134	1 :2	12	[82]
ChCl	303	Thiourée	175	1 :2	69	[76]
ChCl	303	1-méthyl-urée	93	1 :2	29	[76]
ChCl	303	1,3-diméthyl urée	102	1 :2	70	[76]
ChCl	303	1,1-diméthyl urée	180	1 :2	149	[76]
ChCl	303	Acétamide	80	1 :2	51	[76]
ChCl	303	Benzamide	129	1 :2	92	[76]
ChCl	303	Ethylène glycol	-12.9	1 :2		
ChCl	303	Glycérol	17.8			
ChCl	303	Acide adipique	153	1 :1	85	[82]
ChCl	303	Acide benzoïque	122	1 :1	95	[82]
ChCl	303	Acide citrique	149	1 :1	69	[82]
ChCl	303	Acide malonique	134	1 :1	10	[82]
ChCl	303	Acide oxalique	190	1 :1	34	[82]
ChCl	303	Acide phénylacétique	77	1 :1	25	[82]
ChCl	303	Acide phénylpropionique	48	1 :1	20	[82]
ChCl	303	Acide succinique	185	1 :1	71	[82]
ChCl	303	Acide tricarballoylique	159	1 :1	90	[82]
ChCl	303	MgCl ₂ ·6H ₂ O	116	1 :1	16	[83]
Bromure de méthyltriphénylphosphonium	231-233	Glycérol	17.8		-4.03	[84]
Bromure de méthyltriphénylphosphonium	231-233	Ethylène glycol	-12.9		-49.34	[84]
Bromure de méthyltriphénylphosphonium	231-233	2,2,2-trifluoroacétamide	73-75		-69.29	[84]
Chlorure de benzyltriphénylphosphonium	345-347	Glycérol	17.8		50.36	[84]
Chlorure de benzyltriphénylphosphonium	345-347	Ethylène glycol	-12.9		47.91	[84]
Chlorure de benzyltriphénylphosphonium	345-347	2,2,2-trifluoroacétamide	73-75		99.72	[84]
ZnCl ₂	293	Urée	134		9	[77]
ZnCl ₂	293	Acétamide	81		-16	[77]

ZnCl ₂	293	Ethylène glycol	-12.9		-30	[77]
ZnCl ₂	293	Hexane diol	42		-23	[77]

Le choix du donneur de liaisons hydrogène (HBD), la nature du sel organique et de son anion et le rapport molaire HBA/HBD peuvent tous affecter le point de fusion du mélange [76, 82, 85]. La méthode de préparation peut également influencer la valeur du point de fusion, mais pas la composition eutectique qui doit rester inchangée quelle que soit la méthode utilisée [86]. En revanche, aucune corrélation n'a été trouvée entre la température de fusion d'un DES et les points de fusion de ses composants purs [82, 87]. Cependant, La nature du HBD affecte l'écart du point de fusion ΔT [70, 82]. Par exemple, Abbott a constaté que plus la masse moléculaire du HBD est faible, plus la diminution du point de fusion est importante. Martins et al. ont pensé qu'il serait plus approprié de définir l'écart en température comme la différence entre le point eutectique idéal et le point eutectique réel (ΔT_2), sinon tout mélange de composés serait désigné comme un DES (Figure 12) [81].

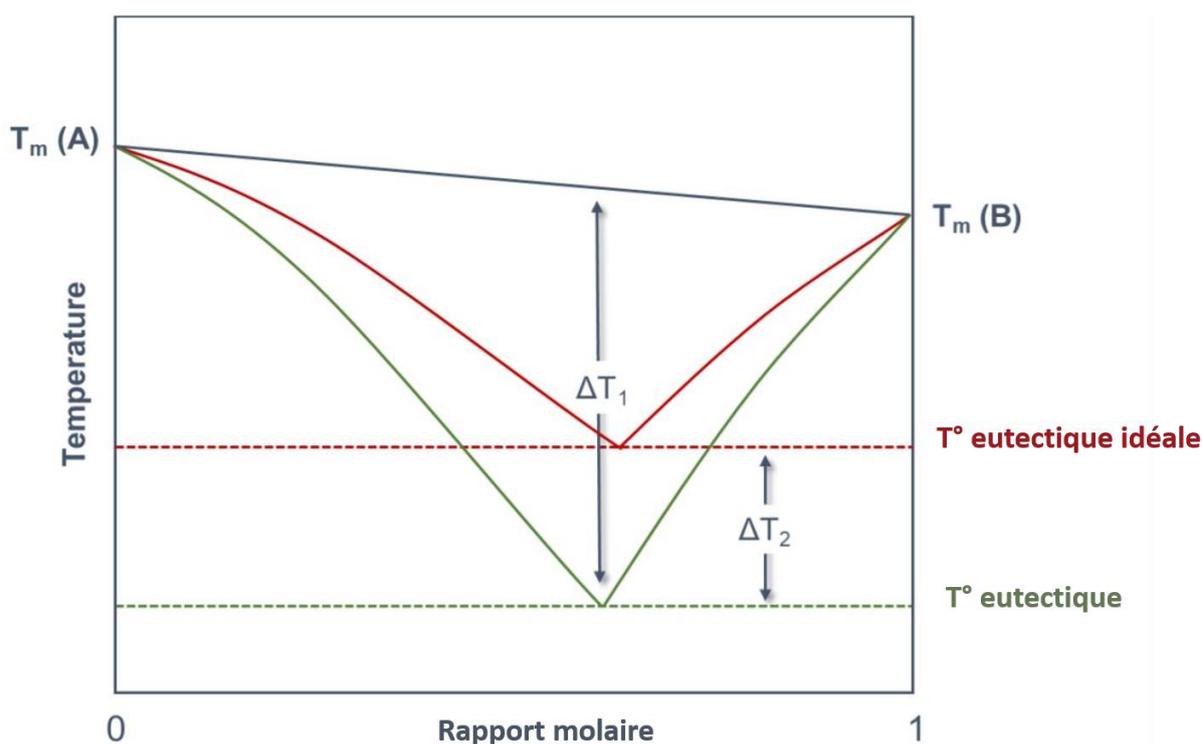


Figure I.12 : Diagramme de phase solide-liquide représentant un mélange eutectique idéal simple (ligne rouge) et un mélange eutectique profond (ligne verte) (Adapté de [81])

b. Viscosité

La viscosité d'une substance ou d'un mélange est un paramètre important pour les applications pratiques. La plupart des DESs présentent une viscosité relativement élevée à température ambiante

(> 100 cP) par rapport aux solvants moléculaires [86, 87]. La viscosité est liée au volume libre

et à la probabilité de trouver des trous de dimensions appropriées dans lesquels les molécules de solvant ou les ions peuvent se déplacer [86]. Par conséquent, la viscosité dépend également de la taille des ions. Des liquides moins visqueux peuvent être obtenus en utilisant de petits cations d'ammonium quaternaire tels que l'éthylammonium et des donneurs de liaisons hydrogène fluorés tels que le trifluoroacétamide [86]. L'existence d'un réseau étendu de liaisons hydrogène entraîne une moindre mobilité des espèces libres dans le mélange et contribue à la viscosité des liquides. Cependant, d'autres forces telles que les interactions électrostatiques ou de van der Waals peuvent conduire à des viscosités élevées [87]. La température, la composition et la teneur en eau ont également un impact important [88]. La viscosité d'un DES suit un comportement de type Vogel-Tammann-Fulcher (VTF), modèle qui prend en compte le volume libre de l'électrolyte. La composition des DESs influe aussi sur la viscosité : il a été démontré, que celle-ci diminue, par exemple, pour le mélange ChCl :Glycérol avec l'augmentation de la quantité de ChCl alors que les mélanges avec de l'éthylène glycol ont l'effet inverse [89]. En toute rigueur, il convient de souligner que la variation des teneurs en HBA ou HBD fait que le mélange ne se comporte plus comme un corps pur et ne correspond plus à la définition d'un composé eutectique.

c. Conductivité

Il existe une forte corrélation entre la conductivité et la viscosité. Les DESs présentent une faible conductivité (inférieure à $2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante) en raison de leur viscosité élevée [87]. Un comportement de type VTF a été observé pour les DESs [82, 90]. Comme la composition a un impact sur la viscosité, la conductivité en dépend également. Ces deux paramètres physico-chimiques sont généralement représentés ensemble dans le tracé dit de Walden où la conductivité molaire et l'inverse de la viscosité, c'est-à-dire la fluidité, sont représentées sur une échelle logarithmique [8]. Les données obtenues sont comparées à une ligne idéale passant par l'origine pour une solution de chlorure de potassium à $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'écart par rapport à l'idéal est plus élevé dans le cas des DESs puisqu'il faut tenir compte des ions et des complexes donneurs de liaisons hydrogène [16]. Un exemple du tracé de Walden est présenté sur la Figure I.13 [91].

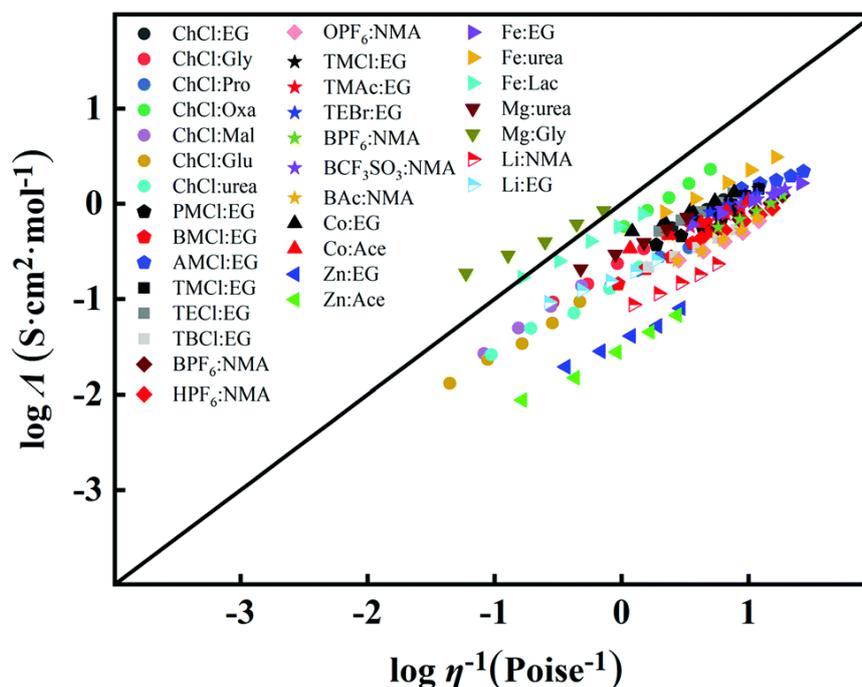


Figure 1.13 : Tracé de Walden pour différents DESs [91]

d. Masse volumique

Les masses volumiques des DESs présentent, généralement, des valeurs plus élevées que celle de l'eau. Elles sont comparables à celles des LIs qui varient entre 1,1 et 2,4 $g \cdot cm^{-3}$. La masse volumique dépend de la structure moléculaire du DES [77]. Il est suggéré que les DESs sont composés de vides qui régissent aussi la masse volumique. La plupart du temps, les masses volumiques diminuent avec l'augmentation de la température. La baisse de la masse volumique peut être causée par le mouvement plus rapide et la création d'espaces plus grands dans la molécule à haute température [85]. La masse volumique des DESs diminue linéairement avec l'augmentation de la température [92–95]. De plus, la masse volumique dépend du choix de l'HBD [89, 92, 93] et du rapport molaire qui définit l'eutectique [88]. Selon Shahbaz et al. [95], une fraction molaire de HBD plus élevée diminue la masse volumique du DES lorsque la masse volumique du HBD est inférieure à celle du DES correspondant et *vice versa*. En outre, lorsque le HBD contient des groupes hydroxyles, la masse volumique du DES à base de ChCl augmente avec le nombre de groupes hydroxyles mais diminue avec l'ajout de groupes aromatiques. De même, lorsque le DES est constitué d'un acide, sa masse volumique diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente [93, 96, 97].

La masse volumique du DES est faiblement affectée par la longueur de la chaîne alkyle du sel d'ammonium [98]. Cependant, en examinant les résultats de différentes études passées référencées par García et al. [96], on peut clairement observer que le sel organique et son anion affectent la masse volumique du DES. En effet, les sels de phosphonium et les sels de bromure

donnent lieu à des DES plus denses que les sels d'ammonium et les sels de chlorure, respectivement. Dans un autre ordre d'idées, Florindo et al. [93] ont prouvé qu'il n'y avait pas de différence significative dans les valeurs de masse volumique selon que la méthode de chauffage ou la méthode de broyage était utilisée pour la préparation du DES. Pourtant, des différences allant jusqu'à 4 % ont été détectées entre les sources bibliographiques disponibles en ce qui concerne la masse volumique de la Reline [96]. Une série d'études visant à prédire efficacement la masse volumique des DESs a été menée par Mjalli et al. [85, 95, 99] via plusieurs approches prenant en compte les structures moléculaires des éléments composant les DESs, a permis de prédire la masse volumique de différents DESs de type III en fonction de la température avec une très grande efficacité. L'effet de la nature du donneur de liaisons hydrogène sur la masse volumique de certains DESs à base de chlorure de choline obtenus par différentes études est représenté dans la Figure I.14.

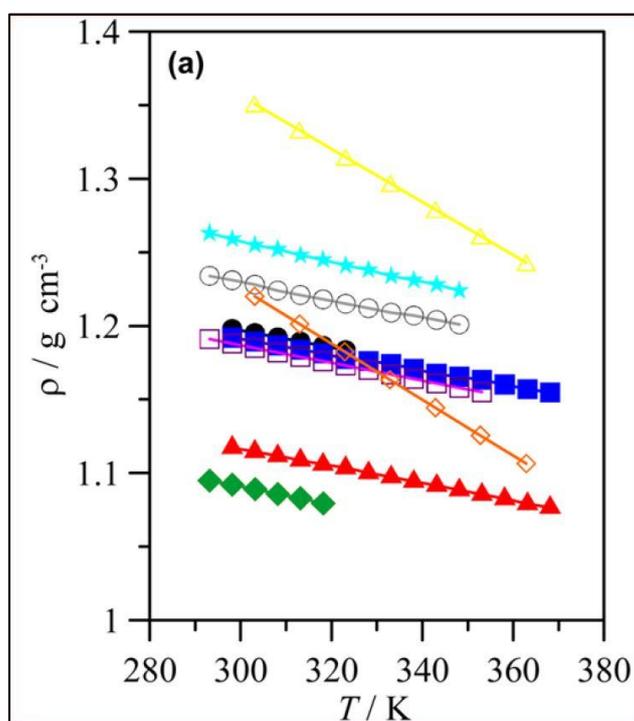


Figure I.14 : Effet du donneur de liaison hydrogène sur les masses volumiques de certains solvants eutectiques profonds à base de chlorure de choline (jaune : 1:3 chlorure de choline:éthanolamine ; bleu clair : 1:1 chlorure de choline:acide oxalique ; gris : 1:1 chlorure de choline:acide malonique ; noir : 1:2 chlorure de choline:urée ; bleu foncé : 1:2 chlorure de choline:glycérol ; violet : 1:1 chlorure de choline:acide glutarique ; orange : 1:3 chlorure de choline:2,2,2-trifluoroacétamide ; rouge : 1:2 chlorure de choline:éthylène glycol ; vert : 1:3 chlorure de choline:phénol). [96]

e. La polarité

La polarité est une propriété clé car elle reflète la capacité de solvation globale des solvants. Malgré son importance, la polarité du DES n'a pas été considérablement étudiée et n'a été abordée que récemment. Cette propriété est souvent estimée via les paramètres

Chapitre I : Bases théoriques et état de l'art

solvatochromiques qui considèrent le déplacement hypsochrome (bleu) ou bathochrome (rouge) des bandes UV-vis pour les colorants négativement solvatochromes (par exemple le colorant de bétaine de Reichardt) ou les colorants positivement solvatochromes (par exemple le rouge du Nil), respectivement, en fonction de la polarité du solvant [100]. Les échelles les plus fréquemment utilisées sont les échelles de polarité de Dimroth et Reichardt (ET et ETN) [100] et l'échelle multiparamétrique de Kamlet et Taft (la capacité à donner des liaisons hydrogène α , la capacité à accepter des liaisons hydrogène β et la dipolarité/polarisabilité π^*) [101, 102]. Les substances indicatrices courantes adoptées pour l'établissement de l'échelle de Dimroth et Reichardt comprennent les colorants de bétaine de Reichardt et le rouge du Nil alors que des molécules comme la 4-nitroaniline et la N,N-diéthyl-4-nitroaniline sont utilisées pour déterminer l'échelle multiparamétrique de Kamlet et Taft. Cependant, il est utile de mentionner que les échelles de polarité ne sont pas universelles et dépendent de l'indicateur utilisé, ce qui signifie que nous ne pouvons pas comparer les paramètres de polarité obtenus par différentes substances solvatochromiques [103].

VII Choix de l'électrolyte pour la thèse

Suite à l'étude bibliographique menée pour ce travail de thèse, le choix de l'électrolyte non aqueux a porté sur deux solvants eutectiques profonds de type 3 : la Reline et l'Ethaline qui sont, respectivement, les mélanges eutectiques chlorure : urée (1:2) et chlorure de choline : éthylène glycol avec un ratio molaire 1:2. Ces deux DESs ont été choisis car ils ne contiennent pas d'espèces métalliques pouvant gêner la réduction des espèces bismuth et manganèse pour produire l'alliage BiMn visé et ils ont été largement étudiés ; un très grand nombre de références bibliographiques existent sur l'électrodéposition de métaux dans ces deux solvants montrant leur capacité de solvation de sels métalliques. Ils sont également rapides et faciles à synthétiser et ont un coût relativement faible.

Références

- [1] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to magnetic materials, John Wiley & Sons, 2011.
- [2] N.V. Vuong, MnBi Magnetic Material: A Critical Review, Communications in Physics 29 (2019) 441–454.
- [3] H. Gavrilă, V. Ionita, Crystalline and amorphous soft magnetic materials and their applications- status of art and challenges. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 4 (2002) 173–192.
- [4] D. Jiles, Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman &, (1991).
- [5] V. Jančárik, A. Grusková, J. Sláma, R. Dosoudil, Study of Sr and Ba hexaferrite prepared by low temperature auto-combustion method, Journal of Electrical Engineering 57 (2006) 163–166.
- [6] L.A. Garcia-Cerda, O.S. Rodriguez-Fernández, P.J. Reséndiz-Hernández, Study of SrFe₁₂O₁₉ synthesized by the sol–gel method, Journal of Alloys and Compounds. 369 (2004) 182–184.
- [7] E. Paimozd, A. Ghasemi, A. Jafari, H. Sheikh, Influence of acid catalysts on the structural and magnetic properties of nanocrystalline barium ferrite prepared by sol–gel method, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 320 (2008) L137–L140.
- [8] N. Talijan, Magnetic properties of sintered high energy Sm-Co and Nd-Fe-B magnets, Science of Sintering. 38 (2006) 73–82.
- [9] J. Degauque, Matériaux à propriétés magnétiques dures : matériaux industriels, Techniques de l'Ingénieur. M4601 (2001).
- [10] C. Bonnaud, Vers une méthode de recyclage et de valorisation des aimants permanents à base de terres rares par électrochimie en milieux liquides ioniques, thèse de doctorat, Communauté Université Grenoble Alpes (2017) 250.
- [11] Neodymium oxide price globally 2009-2030, Statista.
<https://www.statista.com/statistics/450152/global-reo-neodymium-oxide-price-forecast/>
- [12] Y. Wu, M. Song, Q. Zhang, W. Wang, Review of rare-earths recovery from polishing powder waste, Resources, Conservation and Recycling. 171 (2021) 105660.
- [13] A. Akah, Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review, Journal of Rare Earths. 35 (2017) 941–956.
- [14] R. Ganguli, D.R. Cook, Rare earths: A review of the landscape, MRS Energy & Sustainability: a Review Journal. 5 (2018) 1–16.
- [15] V.V. Nguyen, N. Poudyal, X.B. Liu, J.P. Liu, K. Sun, M.J. Kramer, J. Cui, Novel processing of high-performance MnBi magnets, Materials Research Express. 1 (2014) 036108.

- [16] J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, D. Sellmyer, Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets, *Acta Materialia*. 158 (2018) 118–137.
- [17] J.B. Yang, K. Kamaraju, W.B. Yelon, W.J. James, Q. Cai, A. Bollero, Magnetic properties of the MnBi intermetallic compound, *Applied Physics Letters*. 79 (2001) 1846–1848.
- [18] J.B. Yang, W.B. Yelon, W.J. James, Q. Cai, S. Roy, N. Ali, Structure and magnetic properties of the MnBi low temperature phase, *Journal of Applied Physics*. 91 (2002) 7866–7868.
- [19] N.M. Pereira, C.M. Pereira, J.P. Araújo, A.F. Silva, Electrodeposition of Mn and Mn-Sn Alloy Using Choline Chloride-Based Ionic Liquids, *Journal of The Electrochemical Society*. 164 (2017) D486–D492.
- [20] W.-S. Chiang, J.-Q. Huang, P.-C. Chen, P.-W. Wu, A. Joi, Y. Dordi, Pulse electrodeposition of copper-manganese alloy in deep eutectic solvent, *Journal of Alloys and Compounds*. 742 (2018) 38–44.
- [21] S. Fashu, C.D. Gu, J.L. Zhang, H. Zheng, X.L. Wang, J.P. Tu, Electrodeposition, Morphology, Composition, and Corrosion Performance of Zn-Mn Coatings from a Deep Eutectic Solvent, *Journal of Materials Engineering and Performance*. 24 (2015) 434–444.
- [22] W.-D. Liu, Z.-G. Chen, J. Zou, Eco-Friendly Higher Manganese Silicide Thermoelectric Materials: Progress and Future Challenges, *Advanced Energy Materials*. 8 (2018) 1800056.
- [23] K. Patel, J. Zhang, S. Ren, Rare-earth-free high energy product manganese-based magnetic materials, *Nanoscale*. 10 (2018) 11701–11718.
- [24] V.G. Rivlin, Critical review of constitution of aluminium-iron manganese and iron-manganese-silicon systems, *International Metals Reviews*. 28 (1983) 309–337
- [25] K. Liu, C.L. Chien, P.C. Searson, K. Yu-Zhang, Structural and magneto-transport properties of electrodeposited bismuth nanowires, *Applied Physics Letters*. 73 (1998) 1436–1438.
- [26] K. Roy, L. Artiglia, Y. Xiao, A. Varma, J.A. van Bokhoven, Role of Bismuth in the Stability of Pt–Bi Bimetallic Catalyst for Methane Mediated Deoxygenation of Guaiacol, an APXPS Study, *ACS Catalysis*. 9 (2019) 3694–3699.
- [27] S. Gupta, R. Singh, M.D. Anoop, V. Kulshrestha, D.N. Srivastava, K. Ray, S.L. Kothari, K. Awasthi, M. Kumar, Electrochemical sensor for detection of mercury (II) ions in water using nanostructured bismuth hexagons, *Applied Physics A*. 124 (2018) 1–6.
- [28] J.-H. Hwang, X. Wang, D. Zhao, M.M. Rex, H.J. Cho, W.H. Lee, A novel nanoporous bismuth electrode sensor for in situ heavy metal detection, *Electrochimica Acta*. 298 (2019) 440–448.
- [29] C. Cheng, Z. Du, L. Tan, J. Lan, S. Jiang, R. Guo, L. Zhao, Preparation and visible-light photocatalytic activity of bismuth tungstate/lotus fiber composite membrane, *Materials Letters*. 210 (2018) 16–19.

- [30] A.J. Caruana, M.D. Cropper, S.A. Stanley, Spontaneous growth of bismuth nanowires on a sputter-deposited thin bismuth film, *Surface and Coatings Technology*. 271 (2015) 8–12.
- [31] B. Benfedda, N. Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, Electrodeposition and characterization of manganese–bismuth system from chloride based acidic bath, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 1275–1282.
- [32] S. Boudinar, N. Benbrahim, B. Benfedda, A. Kadri, E. Chainet, L. Hamadou, Electrodeposition of Heterogeneous Mn-Bi Thin Films from a Sulfate-Nitrate Bath: Nucleation Mechanism and Morphology, *Journal of The Electrochemical Society*. 161 (2014) D227–D234.
- [33] L.-Y. Hsieh, J.-D. Fong, Y.-Y. Hsieh, S.-P. Wang, I.-Wen. Sun, Electrodeposition of Bismuth in a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent under Ambient Atmosphere., *Journal of Electrochemical Society*. 165 (2018) D331–D338.
- [34] A.A.J. Torriero, ed., *Electrochemistry in ionic liquids. Volume 2: Applications*, Springer, Cham Heidelberg New York Dordrecht London, 2015.
- [35] F. Heusler, Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen, *Angewandte Chemie*. 17 (1904) 260–264.
- [36] N. Parravano, U. Perret, The alloys of zinc and manganese, *Gazzetta Chimica Italiana* 45 (1914) 1–6.
- [37] E. Wedekind, *Magnetochemie: Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Natur*, Gebrüder Borntraeger ed., Berlin 1911.
- [38] U. Fürst, F. Halla, Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen Mn–Bi, Co–Sb, Ni–Sb, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 40B (1938) 285–307.
- [39] F. Halla, E. Montignie, Notiz über das System Mn–Bi, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 42 (1939) 153–154.
- [40] C. Guillaud, *Ferromagnétisme des alliages binaires de manganèse*, thèse de doctorat. Université de Strasbourg, (1943)
- [41] L. Néel, Études sur le moment et le champ moléculaire des ferromagnétiques, *Annales de Physique*. 11 (1937) 237–308.
- [42] G.Q. Di, S. Iwata, S. Tsunashima, S. Uchiyama, Magneto-optical Kerr effects of MnBi and MnBiAl films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 104–107 (1992) 1023–1024.
- [43] R.R. Heikes, Magnetic transformation in MnBi, *Physical Review*. 99 (1955) 446–447.
- [44] U. Rüdiger, G. Güntherodt, P. Fumagalli, L. Thomas, S.S.P. Parkin, A.D. Kent, Micromagnetism and high temperature coercivity of MnBi/Al multilayers, *Journal Applied Physics*. 88 (2000) 4221–4225.

- [45] J.B. Yang, W.B. Yelon, W.J. James, Q. Cai, M. Kornecki, S. Roy, N. Ali, P. l'Heritier, Crystal structure, magnetic properties and electronic structure of the MnBi intermetallic compound, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 14 (2002) 6509-6519.
- [46] T. Chen, W.E. Stutius, The phase transformation and physical properties of the MnBi and Mn_{1.08}Bi compounds, *IEEE Transactions of Magnetism*. 10 (1974) 581-586
- [47] T. Chen, Contribution to the equilibrium phase diagram of the Mn-Bi system near MnBi, *Journal of Applied Physics*. 45 (1974) 2358-2360.
- [48] H. Yoshida, T. Shima, T. Takahashi, Preparation of high pure MnBi intermetallic compound by arc-melting, *Materials Transactions. JIM* 40 (1999) 455-458.
- [49] X. Guo, Z. Altounian, J.O. Ström-Olsen, Formation of MnBi ferromagnetic phases through crystallization of the amorphous phase, *Journal of Applied Physics*. 69 (1991) 6067-6069.
- [50] J. Cui, J.P. Choi, G. Li, E. Polikarpov, J. Darsell, N. Overman, M. Olszta, D. Schreiber, M. Bowden, T. Droubay, M.J. Kramer, N.A. Zarkevich, L.L. Wang, D.D. Johnson, M. Marinescu, I. Takeuchi, Q.Z. Huang, H. Wu, H. Reeve, N.V. Vuong, J.P. Liu, Thermal stability of MnBi magnetic materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 26 (2014) 064212.
- [51] S. Saha, R.T. Obermyer, B.J. Zande, V.K. Chandhok, S. Simizu, S.G. Sankar, J.A. Horton, Magnetic properties of the low-temperature phase of MnBi, *Journal of Applied Physics*. 91 (2002) 8525-8527.
- [52] H. Yoshida, T. Shima, T. Takahashi, H. Fujimori, Preparation of highly pure MnBi intermetallic compounds by arc-melting, *Materials Transactions, JIM*. 40 (1999) 455-458.
- [53] Y.B. Yang, X.G. Chen, R. Wu, J.Z. Wei, X.B. Ma, J.Z. Han, H.L. Du, S.Q. Liu, C.S. Wang, Y.C. Yang, Y. Zhang, J.B. Yang, Preparation and magnetic properties of MnBi, *Journal of Applied Physics*. 111 (2012) 07E312.
- [54] D.T. Zhang, W.T. Geng, M. Yue, W.Q. Liu, J.X. Zhang, J.A. Sundararajan, Y. Qiang, Crystal structure and magnetic properties of Mn_xBi_{100-x} (x= 48, 50, 55 and 60) compounds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 1887-1890.
- [55] K. Kang, L.H. Lewis, A.R. Moodenbaugh, Crystal structure and magnetic properties of MnBi-Bi nanocomposite, *Journal of Applied Physics*. 97 (2005) 10K302.
- [56] N.M. Lam, T.M. Thi, P.T. Thanh, N.H. Yen, N.H. Dan, Fabrication of Mn-Bi nanoparticles by high energy ball milling, *Materials Transactions*. 56 (2015) 1394-1398.
- [57] X. Guo, A. Zaluska, Z. Altounian, J.O. Ström-Olsen, The formation of single-phase equiatomic MnBi by rapid solidification, *Journal of Materials Research*. 5 (1990) 2646-2651.
- [58] W.M. Yim, E.J. Stofko, Preparation and Properties of Eutectic Bi-MnBi Single Crystals, *Journal of Applied Physics*. 38 (1967) 5211-5216.
- [59] K.H.J. Buschow, *Ferromagnetic Materials vol 4*, ed EP Wohlfarth and KHJ Buschow, Amsterdam: Elsevier, 1988.

- [60] H.J. Williams, R.C. Sherwood, F.G. Foster, E.M. Kelley, Magnetic writing on thin films of MnBi, *Journal of Applied Physics*. 28 (1957) 1181–1184.
- [61] D. Chen, Direct Observation of Domain-Wall Movements in MnBi Films, *Journal of Applied Physics*. 38 (1967) 1309–1311.
- [62] M. Masuda, I. Izawa, S. Yoshino, S. Shiomi, S. Uchiyama, Preparation, magnetic and magneto-optic properties of small-crystallite MnBi films, *Japanese Journal of Applied Physics*. 26 (1987) 707–712.
- [63] D. Zhou, Y.-F. Zhang, X.-B. Ma, S.-Q. Liu, J.-Z. Han, M.-G. Zhu, C.-S. Wang, J.-B. Yang, Preparation of Highly Textured Bi and MnBi Films by the Pulsed Laser Deposition Method, *Chinese Physical Letter*. 32 (2015) 127502.
- [64] B. Benfedda, N. Benbrahim, S. Boudinar, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, Y. Dahmane, L. Hamadou, Morphological, physicochemical and magnetic characterization of electrodeposited Mn-Bi and Mn-Bi/Bi thin films on Cu Substrate, *Electrochimica Acta*. 208 (2016) 80–91.
- [65] X. Qin, C. Sui, L. Di, L. Wang, X. Xu, Studies on preparation and properties of low temperature phase of MnBi prepared by electrodeposition, *Journal of Alloys and Compounds*. 787 (2019) 1272–1279.
- [66] D.J. Fray, Potential for fused salt electrolysis in metal winning and refining, *Journal of Metals, Minerals Metals Materials Soc* 420 Commonwealth Dr Warrendale, 15086 (1988) 29–29.
- [67] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg*. 1800 (1914) 405–422.
- [68] G. Degam Deep Eutectic Solvents Synthesis, Characterization and Applications in Pretreatment of Lignocellulosic Biomass, thèse de doctorat, South Dakota State University (2017)
- [69] W. Miao, T.H. Chan, Ionic-Liquid-Supported Synthesis: A Novel Liquid-Phase Strategy for Organic Synthesis, *Accounts of Chemical Research*. 39 (2006) 897–908.
- [70] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chemical Reviews*. 114 (2014) 11060–11082.
- [71] Q.B. Zhang, A.P. Abbott, C. Yang, Electrochemical fabrication of nanoporous copper films in choline chloride–urea deep eutectic solvent, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17 (2015) 14702–14709.
- [72] A.P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 11 (2009) 4269–4277.
- [73] J. Vijayakumar, S. Mohan, S. Anand Kumar, S.R. Suseendiran, S. Pavithra, Electrodeposition of Ni–Co–Sn alloy from choline chloride-based deep eutectic solvent and characterization as cathode for hydrogen evolution in alkaline solution, *International Journal of Hydrogen Energy*. 38 (2013) 10208–10214.

- [74] A.P. Abbott, K.J. McKenzie, Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 8 (2006) 4265–4279.
- [75] A.P. Abbott, G. Capper, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, Electrodeposition of zinc–tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 599 (2007) 288–294.
- [76] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chemical Communications*. (2003) 70–71.
- [77] A.P. Abbott, J.C. Barron, K.S. Ryder, D. Wilson, Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations, *Chemistry - A European Journal*. 13 (2007) 6495–6501.
- [78] A.P. Abbott, A.A. Al-Barzinjy, P.D. Abbott, G. Frisch, R.C. Harris, J. Hartley, K.S. Ryder, Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 16 (2014) 9047–9055.
- [79] D.R. MacFarlane, A.P. Abbott, F. Endres, *Electrodeposition from ionic liquids*, Wiley Online Library, 2008.
- [80] V. Lecocq, A. Graille, C.C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J.M. Basset, L. Arzel, D. Bouchu, B. Fenet, Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride/ ZnCl_2 , *New Journal of Chemistry*. 29 (2005) 700–706.
- [81] M.A. Martins, S.P. Pinho, J.A. Coutinho, Insights into the nature of eutectic and deep eutectic mixtures, *Journal of Solution Chemistry*. 48 (2019) 962–982.
- [82] A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids, *Journal of the American Chemical Society*. 126 (2004) 9142–9147.
- [83] H. Wang, Y. Jing, X. Wang, Y. Yao, Y. Jia, Ionic liquid analogous formed from magnesium chloride hexahydrate and its physico-chemical properties, *Journal of Molecular Liquids*. 163 (2011) 77–82.
- [84] M.A. Kareem, F.S. Mjalli, M.A. Hashim, I.M. AlNashef, Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties, *Journal of Chemical & Engineering Data*. 55 (2010) 4632–4637.
- [85] K. Shahbaz, F.S. Mjalli, M.A. Hashim, I.M. AlNashef, Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures, *Thermochimica Acta*. 515 (2011) 67–72.
- [86] A.P. Abbott, G. Capper, S. Gray, Design of improved deep eutectic solvents using hole theory, *Chemphyschem: A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. 7 (2006) 803–806.
- [87] Q. Zhang, K.D.O. Vigier, S. Royer, F. Jerome, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews*. 41 (2012) 7108–7146.
- [88] A.P. Abbott, R.C. Harris, K.S. Ryder, C. D'Agostino, L.F. Gladden, M.D. Mantle, Glycerol eutectics as sustainable solvent systems, *Green Chemistry*. 13 (2011) 82–90.

- [89] A.P. Abbott, R.C. Harris, K.S. Ryder, Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties, *The Journal of Physical Chemistry B*. 111 (2007) 4910–4913.
- [90] D. Rengstl, V. Fischer, W. Kunz, Low-melting mixtures based on choline ionic liquids, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 16 (2014) 22815–22822.
- [91] N.L.P. Andrews, J.Z. Fan, R.L. Forward, M.C. Chen, H.-P. Loock, Determination of the thermal, oxidative and photochemical degradation rates of scintillator liquid by fluorescence EEM spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017) 73–81.
- [92] Y. Cui, C. Li, J. Yin, S. Li, Y. Jia, M. Bao, Design, synthesis and properties of acidic deep eutectic solvents based on choline chloride, *Journal of Molecular Liquids*. 236 (2017) 338–343.
- [93] C. Florindo, F.S. Oliveira, L.P.N. Rebelo, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2 (2014) 2416–2425.
- [94] R.K. Ibrahim, M. Hayyan, M.A. AlSaadi, S. Ibrahim, A. Hayyan, M.A. Hashim, Physical properties of ethylene glycol-based deep eutectic solvents, *Journal of Molecular Liquids*. 276 (2019) 794–800.
- [95] K. Shahbaz, S. Baroutian, F.S. Mjalli, M.A. Hashim, I.M. AlNashef, Densities of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: Prediction using artificial intelligence and group contribution techniques, *Thermochimica Acta*. 527 (2012) 59–66.
- [96] G. García, S. Aparicio, R. Ullah, M. Atilhan, Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications, *Energy Fuels*. 29 (2015) 2616–2644.
- [97] A. Mitar, M. Panić, J. Prlić Kardum, J. Halambek, A. Sander, K. Zagajski Kučan, I. Radojčić Redovniković, K. Radošević, Physicochemical properties, cytotoxicity, and antioxidative activity of natural deep eutectic solvents containing organic acid, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 33 (2019) 1–18.
- [98] Z. Chen, M. Ludwig, G.G. Warr, R. Atkin, Effect of cation alkyl chain length on surface forces and physical properties in deep eutectic solvents, *Journal of Colloid and Interface Science*. 494 (2017) 373–379.
- [99] F.S. Mjalli, O.U. Ahmed, Characteristics and intermolecular interaction of eutectic binary mixtures: Reline and Glyceline, *Korean Journal of Chemical Engineering*. 33 (2016) 337–343.
- [100] C. Reichardt, Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators, *Chemical Review* 94 (1994) 2319–2358.
- [101] M.J. Kamlet, J.L. Abboud, R.W. Taft, The solvatochromic comparison method. 6. The π^* scale of solvent polarities, *Journal of the American Chemical Society*. 99 (1977) 6027–6038.

- [102] M.J. Kamlet, R.W. Taft, The solvatochromic comparison method. I. The β -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities, *Journal of the American Chemical Society*. 98 (1976) 377–383.
- [103] A. Valvi, J. Dutta, S. Tiwari, Temperature-Dependent Empirical Parameters for Polarity in Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvents, *Journal of Physical Chemistry B*. 121 (2017) 11356–11366.

Chapitre II : Techniques et procédures expérimentales

I Introduction

Ce chapitre regroupe des informations sur toutes les techniques d'analyse physico-chimiques et détaille toutes les procédures expérimentales utilisées durant la préparation de cette thèse.

II Conditions opératoires et montage électrochimique

Une cellule électrochimique à trois électrodes (cf. § III) a été utilisée pour l'étude de la cinétique électrochimique et pour la réalisation des dépôts de bismuth, de manganèse et BiMn. Elle est reliée à un potentiostat/galvanostat Versatrat 3F Ametek®, piloté par ordinateur via le logiciel VersaStudio. Trois types d'électrodes de travail ont été utilisés durant la thèse :

- Le carbone vitreux, avec une surface spécifique de 0.196 cm^2 pour l'étude voltammétrique et chronoampérométrique (les vitesses de balayages imposées varient entre 10 mV/s et 100 mV/s),
- Des pastilles de cuivre massif de 1 cm^2 de surface,
- Et des wafers de silicium métallisés au cuivre pour les dépôts électrolytiques, voire avec des bicouches Ta/Cu sur substrat de silicium.

III La cellule électrochimique

La cellule utilisée pour l'analyse électrochimique ainsi que pour la réalisation des dépôts est une cellule en verre pyrex de 50 mL avec une double paroi reliée à un thermostat/cryostat permettant la circulation du liquide caloporteur (Figure II. 1) permettant de faire varier la température du bain de manière parfaitement contrôlée. Les expériences ont été réalisées sur une plage de température allant de 50 à 90 °C afin de s'écarter du point de fusion des DES et minimiser ainsi la viscosité. Corrélativement, la conductivité ionique de l'électrolyte peut de cette façon être augmentée. Le contrôle de la température est un paramètre important de la cinétique des réactions.

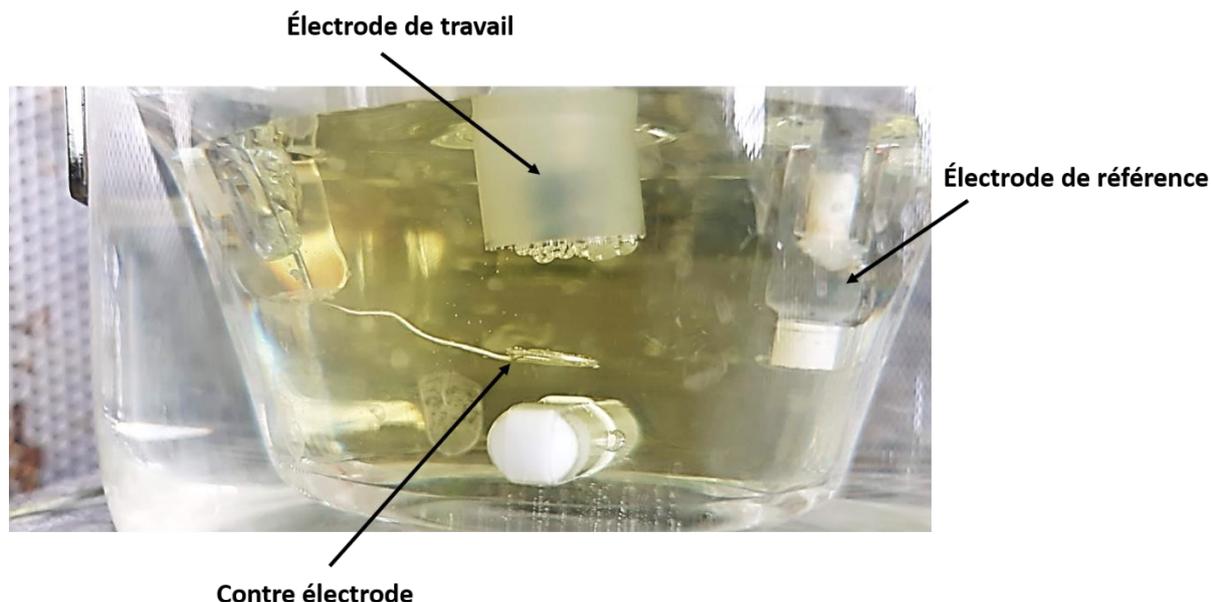


Figure II. 1 : Photographie du montage électrochimique à trois électrodes

Le montage expérimental dans la cellule est composé de trois électrodes.

III.1 L'électrode de travail

L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle la réduction ou l'oxydation des espèces électroactives a lieu et dont le potentiel est contrôlé ou suivi par rapport à une électrode de référence. L'électrode de travail est constituée d'un matériau solide comme le platine (Pt), l'argent (Ag), l'or (Au) ou le carbone vitreux. L'électrode de travail pour l'analyse de la cinétique des réactions est parfois insérée dans un rondin de Kel-F comme montré sur la Figure II.1. L'intérêt des électrodes solides métalliques telles que le platine, l'or et le carbone vitreux est qu'elles ont une large gamme de potentiel où elles restent inertes d'un point de vue électrochimique (larges domaines d'électroinactivité) et possèdent une excellente conductivité électronique.

III.2 La contre électrode

La contre électrode, également connue sous le nom d'électrode auxiliaire, est généralement constituée d'un matériau inerte tel que le platine et l'or. Elle présente une aire de surface relativement importante. Le processus qui a lieu dans la cellule électrochimique n'est pas affecté par cette électrode : elle permet seulement de mesurer le courant appliqué à l'électrode de travail. Dans cette thèse, un fil de platine avec une géométrie en spirale a été utilisé comme contre-électrode.

III.3 L'électrode de référence

Il existe essentiellement trois différents types d'électrodes de référence qui servent à mesurer et/ou positionner le potentiel d'une électrode par rapport à la un équilibre défini par la thermodynamique.

Les électrodes de première espèce comme par exemple une électrode métallique lorsque le métal de l'électrode est en équilibre avec son ion en solution (équilibres Ag/Ag^+ , Cu/Cu^{2+} , ...) ou les électrodes à gaz si au moins une des espèces électroactives est sous forme gazeuse comme par exemple l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH).

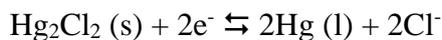
Les électrodes de seconde espèce pour lesquelles un métal est en équilibre avec un de ses composés peu solubles. L'exemple de ce type d'électrode utilisée pendant de nombreuses années est l'électrode au calomel saturée en KCl. Il en existe toutefois de nombreux autres exemples comme $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, Ag/AgCl ,

Les électrodes de troisième espèce qui utilisent un couple redox, c'est-à-dire un fil métallique inattaquable plongeant dans une solution contenant un oxydant et un réducteur come l'équilibre Pt/Fe^{2+} , Fe^{3+} par exemple.

Durant tout ce travail de thèse, une électrode de seconde espèce au calomel a été utilisée. Elle a toutefois été modifiée en mettant le DES à base de Cl^- à la place du KCl ce qui nous a permis d'avoir un milieu non aqueux avec un électrolyte de même nature que celui utilisé dans la cellule. L'intérêt de cette électrode est sa très grande stabilité dans le temps et en fonction de la température. Son potentiel est défini par les équilibres suivants :



Soit



L'équilibre est défini par l'équation de Nernst : $E_{\text{ref}} = E^0(\text{Hg}/ \text{Hg}_2\text{Cl}_2) - RT/2F\text{Ln}(a(\text{Cl}^-))$ où $E^0(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 0.2683 \text{ V}/\text{ENH}$. Ainsi son potentiel d'équilibre est fixé par l'activité des ions chlorures dans le DES ajouté comme électrolyte pour une température donnée.

IV Techniques électrochimiques

IV.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est l'une des techniques les plus utilisées pour étudier les réactions électrochimiques car elle fournit rapidement des informations pertinentes sur la thermodynamique et la cinétique du processus d'oxydoréduction étudié. La voltammétrie

cyclique consiste à balayer linéairement le potentiel d'une électrode de travail par rapport à l'électrode de référence en utilisant une forme d'onde de potentiel triangulaire à l'origine des réactions de réduction ou d'oxydation des espèces électroactives en solution. Pendant le balayage du potentiel, le courant généré par le processus électrochimique, qui se produit à différentes valeurs du potentiel appliqué, est tracé en fonction du potentiel appliqué, ce qui constitue un voltammogramme cyclique (Figure II. 2).

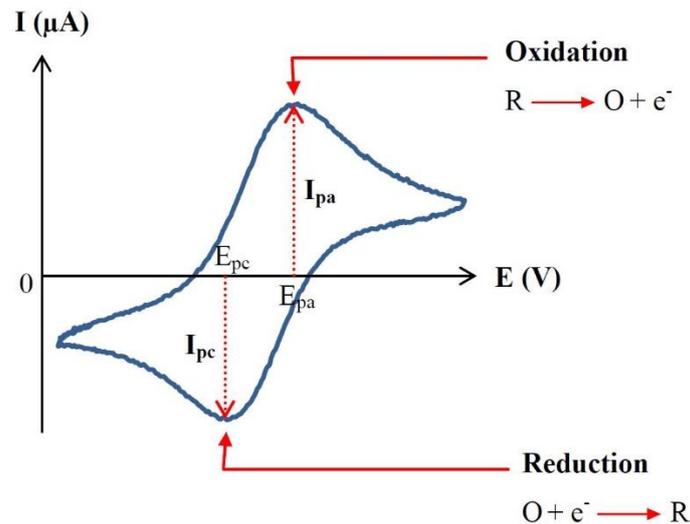


Figure II. 2 : Allure générale d'un voltammogramme cyclique

où, I_{pa} et I_{pc} représentent les valeurs de courants de pics anodique et cathodique, E_{pa} et E_{pc} sont les potentiels de pic anodique et cathodique.

En général, lorsque le potentiel est appliqué, la concentration des espèces oxydées (O) et réduites (R) à la surface de l'électrode est différente de celle du cœur du bain. Pour égaliser la concentration, les espèces électroactives se déplacent de la solution vers la surface de l'électrode par un processus de diffusion, de migration ou de convection [1]. Si le transfert d'électrons est rapide (c'est-à-dire que la réaction à l'électrode est réversible), le courant est déterminé par le taux de transfert de masse de l'analyte¹ vers l'électrode. La différence de concentration entre la solution à la surface de l'électrode et celle du cœur du bain est déterminée par la valeur du potentiel appliqué via l'équation de Nernst [1] (équilibre dynamique).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[O]}{[R]} \right) \quad (\text{II.1})$$

¹ Désigne une substance chimique ou un composant chimique dans un échantillon qui fait l'objet d'une analyse dans un essai.

E représente le potentiel appliqué (V), E° le potentiel thermodynamique standard de l'électrode de travail (V), R est la constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), T la température (K), n représente le nombre de moles d'électrons échangés et F la constante de Faraday correspondant à la charge d'une mole d'électrons ($C.mol^{-1}$).

En voltammétrie cyclique, lorsqu'un potentiel de réduction est appliqué, l'espèce (O) se déplace vers la surface de l'électrode où elle est consommée et provoque un gradient de concentration, le courant cathodique qui apparaît dans le voltammogramme étant proportionnel au gradient. L'application continue d'un potentiel plus cathodique entraîne l'épuisement de la concentration de l'espèce (O) qui devient finalement nulle. En revanche, lorsque le gradient de concentration diminue, le flux vers la surface devient plus faible et, par conséquent, le courant commence à diminuer. En inversant le balayage de potentiel, le courant anodique commence à dominer dans une région spécifique. Dans le cas des espèces réduites, le même profil est observé [1].

En 1964, Nicholson et Shain [2] ont démontré par des simulations quantitatives que, selon la forme des voltammogrammes cycliques, trois différents mécanismes de réactions électrochimiques peuvent être décrits [2] selon que ces dernières sont réversibles, irréversibles ou quasi-réversibles.

IV.1.1 Processus réversible

Un voltammogramme cyclique pour un processus réversible peut être observé lorsque les espèces oxydées (O) et réduites (R) sont toutes deux stables et que la cinétique du processus de transfert d'électrons est rapide [1]. Ainsi, les potentiels et la vitesse de balayage du processus de transfert d'électrons à la surface sont en équilibre (un terme relatif basé sur la comparaison de la vitesse d'une réaction de transfert d'électrons par diffusion vers ou depuis la surface de l'électrode), de sorte que la concentration à la surface obéit à l'équation de Nernst.

Dans le cas d'une électrode plane, le courant de pic dans un voltammogramme cyclique ne comportant qu'une seule espèce électroactive est défini par l'équation de Randles Sevcik [1]

$$J_{pc(revers)} = 0.4463nFAC_0 \left(\frac{nF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (II.2)$$

où $J_{pc(revers)}$ est la valeur absolue du courant de pic cathodique (A), A est l'aire de la surface de l'électrode (cm^2), C_0 est la concentration en ions métalliques ($mol.cm^{-3}$), D est le coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$), n est le nombre de moles d'électrons transférés et v est la vitesse de balayage ($V.s^{-1}$).

IV.1.2 Processus irréversible

Dans un processus irréversible, la concentration en surface de l'espèce (O) change plus lentement avec le potentiel et lorsque la concentration en surface devient nulle, le gradient de concentration pour (O) est moins abrupt. Le flux vers la surface devient plus faible et parfois aucun pic inverse n'est obtenu en oxydation. La valeur de potentiel de pic E_{pc} varie avec la vitesse de balayage et le processus de transfert de charges est moins élevé que le transfert de masse.

IV.1.3 Processus quasi-réversible

Dans ce cas, le courant est contrôlé par la cinétique de transfert de masse et de charge à la fois. En partant de l'équation classique de Randles-Sevcik appliquée aux réactions réversibles Matsuda et Ayabe [3] ont introduit une forme générale pour le courant de pic avec une nouvelle fonction $K(\Lambda, \alpha)$:

$$J_{pc(\text{quasi})} = 0.4463K(\Lambda, \alpha)nFAC_0\left(\frac{nF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}D^{\frac{1}{2}}\nu^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.3})$$

où $J_{pc(\text{quasi})}$ est la valeur absolue du courant de pic cathodique (A) défini avec les mêmes paramètres que pour les réactions réversibles.

Les courants de pic mesurés expérimentalement, $J_{p(\text{exp})}$, sont ensuite corrigés avec la nouvelle fonction $K(\Lambda, \alpha)$, qui dépend de la distance entre les pics cathodique et anodique et de la vitesse de balayage :

$$J_{p(\text{quasi})} = J_{p(\text{exp})}K(\Lambda, \alpha) \quad (\text{II.4})$$

$K(\Lambda, \alpha)$ est défini par Matsuda et Ayabe comme suit :

Λ est un paramètre équivalent donné par :

$$\Lambda = \psi\sqrt{\pi} \quad (\text{II.5})$$

Ils ont supposé que :

$\Lambda \geq 15$ pour un processus réversible.

$15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$ pour un processus quasi-réversible.

$\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$ pour un processus irréversible.

ψ est un paramètre adimensionnel dérivé de la distance entre les pics anodique et cathodique en voltammétrie cyclique [4]. Il peut être obtenu en utilisant l'approche numérique développée par Mahé et al. [5] ou par la méthode de Nicholson [2].

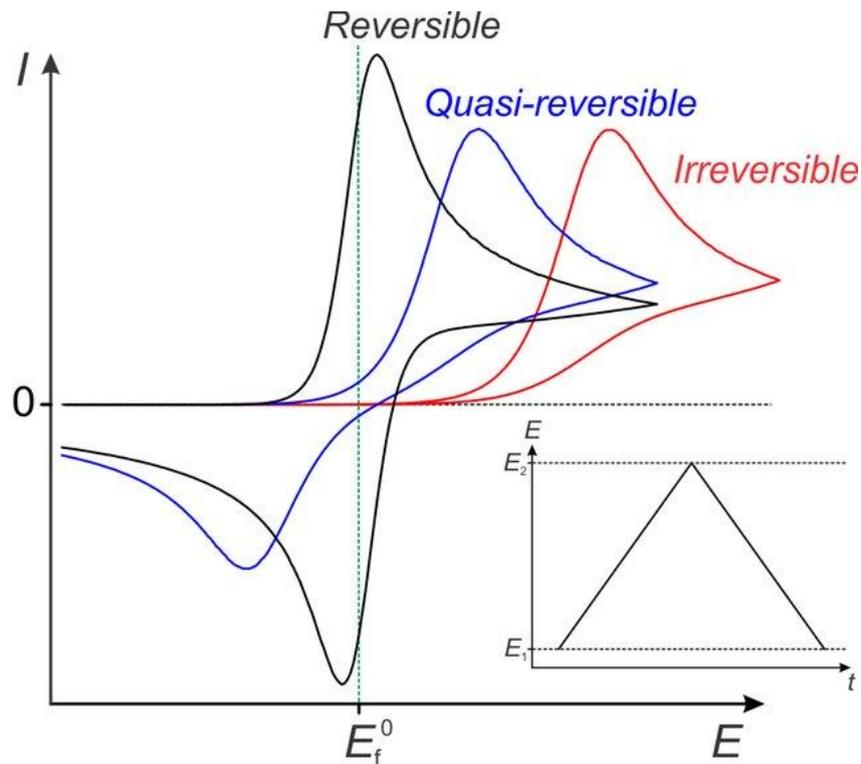


Figure II. 3 : Comparaison des allures des voltammogrammes cycliques pour des processus de transfert d'électrons pour une réaction réversible, quasi-réversible et irréversible [6].

IV.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie implique l'application d'un saut de potentiel pendant une période de temps durant laquelle le courant est mesuré. Le potentiel de l'électrode passe instantanément d'une valeur E_1 où aucun processus électrochimique ne prend place à une valeur E_2 à laquelle la réaction électrochimique se produit (Figure II. 4). La réponse en courant à ce saut de potentiel permet d'étudier les mécanismes de nucléation/croissance aux temps courts d'application de E_2 .

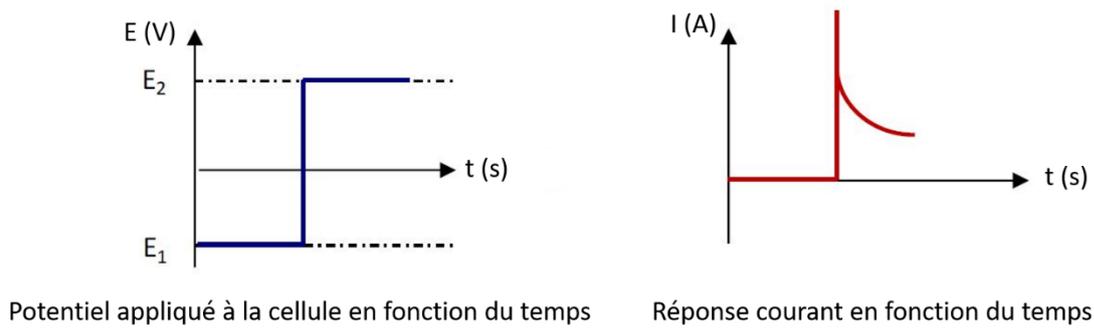


Figure II. 4 : Exemple de chronoampérogramme

La durée pendant laquelle le potentiel E_2 est appliqué ne doit être ni trop courte ni trop longue afin que le courant reste contrôlé par diffusion. Si le temps est trop court, le courant mesuré inclut le courant de charge de la capacité à l'interface. Comme le courant de charge décroît exponentiellement dans le temps, il est négligeable après quelques millisecondes. Aux temps longs (de l'ordre de 100 s), la convection se développe dans la solution (à partir des gradients de densité issus des produits de l'électrolyse) provoquant des écarts positifs par rapport au courant théorique.

Lorsque le transport de masse se fait uniquement par diffusion, la courbe courant-temps reflète la variation du gradient de concentration à la surface de l'électrode. Cela implique une expansion graduelle de l'épaisseur de la couche de diffusion dans l'électrolyte et donc une diminution de la pente du profil de concentration au fur et à mesure que le temps avance. Le milieu est maintenu immobile pour n'observer aucun effet autre que la diffusion.

L'équation de Cottrell (Equation II.6) décrit la décroissance du courant en fonction du temps, au niveau d'une électrode plane. Typiquement, la valeur absolue du courant mesuré est ensuite tracé en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps ($t^{-1/2}$), (Figure II. 5) ce qui permet la détermination du coefficient de diffusion des espèces impliquées dans la réduction en connaissant la concentration des espèces actives, l'aire de l'électrode et le nombre de moles d'électrons transférés.

$$I(t) = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{II.6})$$

où n est le nombre de moles d'électrons impliqués dans la réaction, F est la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$), A est la surface (cm^2), C représente la concentration de l'électrolyte ($mol.cm^{-3}$), D est le coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$) et t est le temps (s).

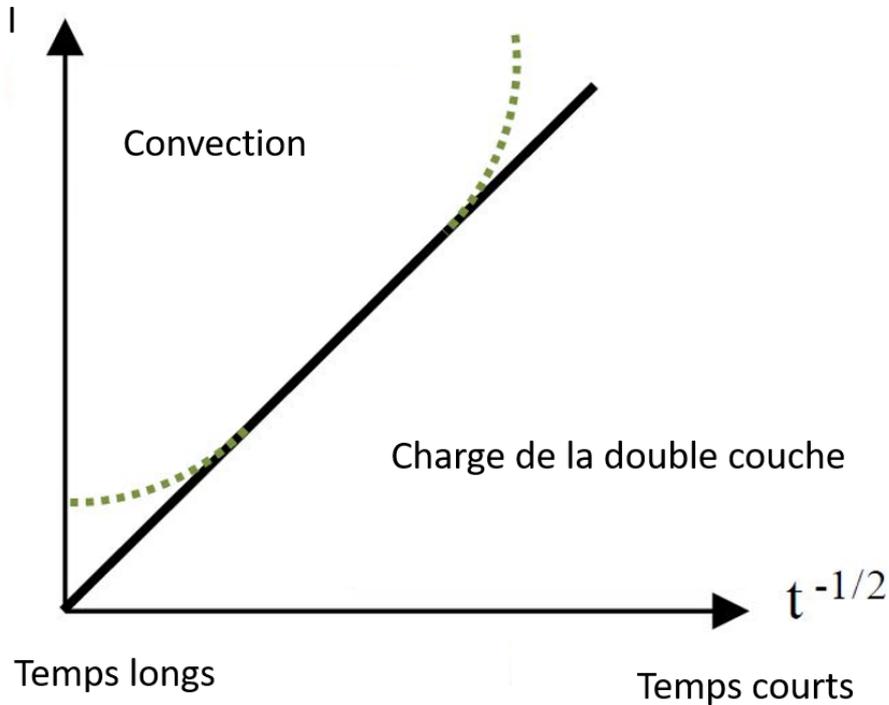


Figure II. 5 : Tracé théorique de Cottrell (la droite en noir représente la pente).

IV.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) [1, 7] a été initialement utilisée pour la détermination de la capacité de double couche et est devenue très populaire ces dernières années comme technique complémentaire pour la caractérisation des processus d'électrode aux interfaces complexes. L'EIS consiste à étudier la réponse d'une électrode à une petite perturbation de courant ou de potentiel (habituellement un signal sinusoïdal en faisant varier la fréquence) autour de son point d'équilibre. Pour être analysée et corrélée aux propriétés physiques, la réponse mesurée en impédancemétrie est comparée à celle d'un circuit électronique équivalent de type RLC. L'analyse EIS fournit des informations sur l'ensemble des processus qui se produisent entre les électrodes, processus qui peuvent être discriminés le plus souvent en fonction de la fréquence appliquée : cœur de la solution et réactions qui se produisent à l'interface électrochimique. Cette technique a été utilisée dans notre cas

uniquement pour mesurer la résistance de l'électrolyte afin de calculer sa conductivité en fonction de la température.

V Caractérisations physico-chimiques de l'électrolyte

V.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre la matière et les radiations électromagnétiques. En fonction des sources d'ondes électromagnétiques et des détecteurs correspondants, une série de spectroscopies peut être réalisée pour différentes applications dans la recherche sur les matériaux. Les régions du spectre électromagnétique généralement utilisées sont les rayons X, les UV-Vis, les IR (y compris les proches, moyens et lointains), les micro-ondes et les ondes radio, etc. Les spectromètres infrarouges peuvent être divisés en 2 groupes : le spectromètre infrarouge dispersif (IR) et le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).

Dans un spectromètre IR dispersif, un monochromateur de type réseau est utilisé pour disperser le rayonnement d'une source polychromatique en différents éléments spectraux, qui sont ensuite mesurés par un détecteur, un élément à la fois. Cela rend l'échantillonnage fastidieux et comme seule une petite partie du rayonnement est mesurée à chaque fois, l'intensité du signal est plutôt faible. Dans un spectromètre FT-IR, un interféromètre est utilisé pour générer un interférogramme. Dans un instrument FT-IR, toutes les longueurs d'onde sont mesurées simultanément, ce qui permet un échantillonnage plus rapide et un meilleur rapport signal/bruit par rapport aux instruments dispersifs. L'interféromètre le plus couramment utilisé est l'interféromètre de Michelson, comme le montre la Figure II. 6. L'interférogramme est ensuite traité par la transformée par Fourier, ce qui donne le spectre.

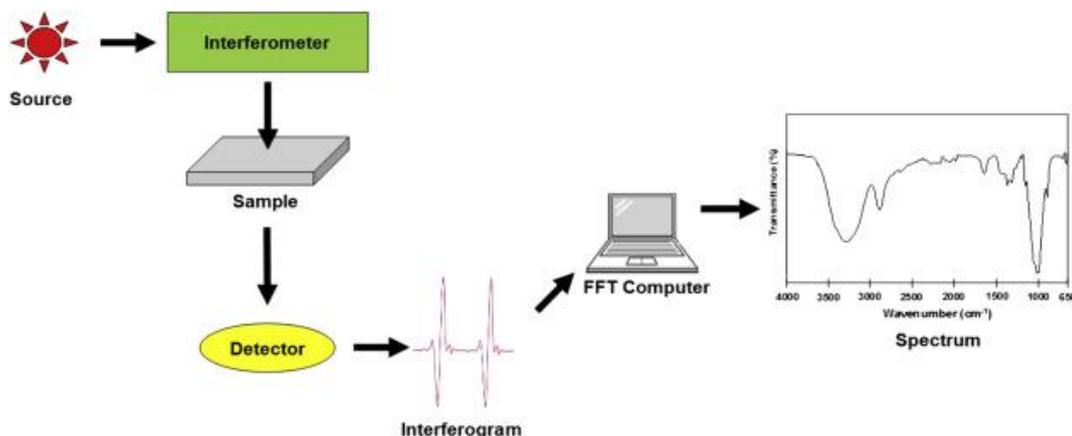


Figure II. 6 :Principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier [8]

V.2 Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) repose sur la mesure de la différence entre la variation du flux thermique en fonction de la température de l'échantillon et celle d'un étalon. Il existe de nombreux types de calorimètres, ils sont classés selon différents critères. La classification de ces appareils peut se faire en fonction de :

- la plage de température et la plage de pression : haute température/pression et basse température/pression.
- le type de processus d'essai : pour mesurer la chaleur de mélange, la capacité thermique.
- les conditions thermodynamiques : adiabatiques, non-adiabatiques.
- le changement de poids de l'échantillon pendant la mesure : ouvert (avec échange de masse), fermé (pas de transfert de masse).

En raison des diverses applications et du type de méthodes d'essai, les calorimètres diffèrent dans leur conception. Par exemple, certains d'entre eux n'ont qu'une seule chambre de mesure (appelée calorimètre approprié), alors que dans le cas du calorimètre dit différentiel, deux creusets de mesure identiques sont placés dans un couvercle extérieur commun (pour l'échantillon d'essai et l'échantillon de référence), (voir Figure II. 7). Quel que soit le type de calorimètre, un effet thermique mesuré est déterminé et automatiquement recalculé sur la base de la valeur directement mesurée qui peut être la température ou la puissance thermoélectrique du thermocouple. Les mesures DSC ont été effectuées à l'aide d'un appareil Mettler-Toledo DSC 1 STARe de Mettler-Toledo®

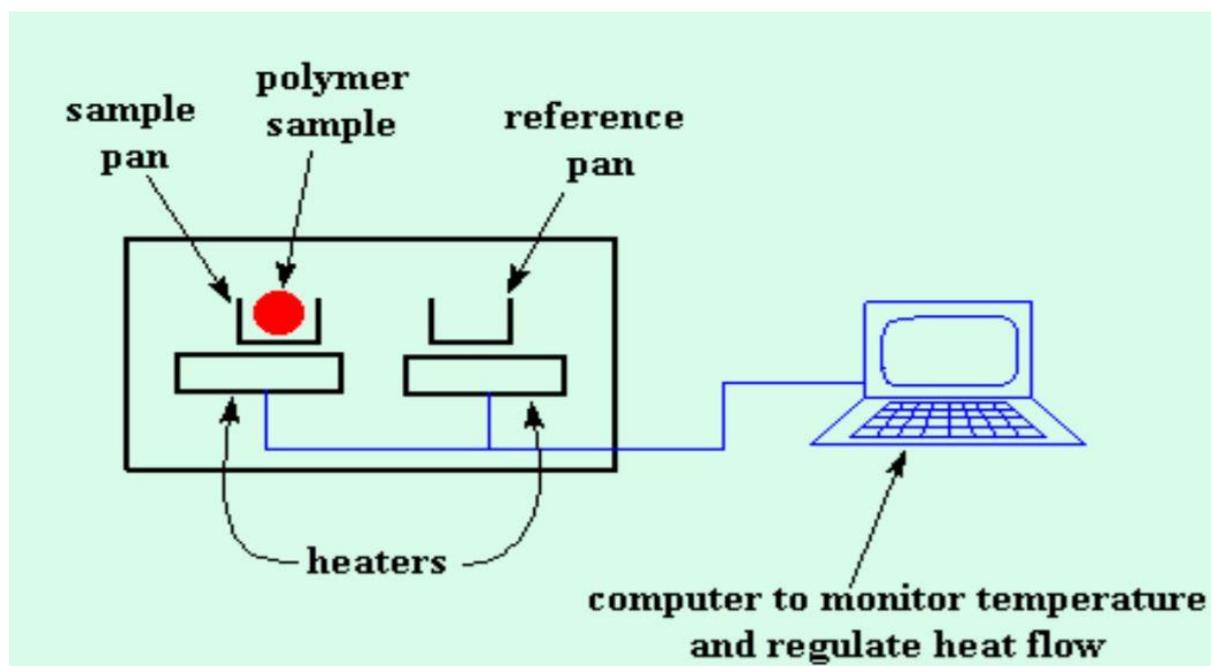


Figure II. 7 : Principe de fonctionnement d'un calorimètre à balayage différentiel

V.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

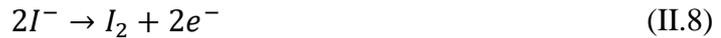
L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou simplement la thermogravimétrie (TG) est une technique dans laquelle la masse d'une substance est mesurée en fonction de la température ou du temps, lorsque l'échantillon est soumis à un programme de température dans une atmosphère contrôlée. Les échantillons qui sont soumis à cette méthode sont des solides ou des liquides à faible volatilité. L'atmosphère contrôlée est obtenue grâce au gaz de purge de l'échantillon, qui circule au-dessus de l'échantillon. Le gaz de purge peut être inerte ou réactif. La masse est mesurée à l'aide d'une thermobalance qui a la capacité de peser et de chauffer simultanément la masse d'un échantillon sous une atmosphère contrôlée. La gamme de température d'un appareil de thermobalance typique va de la température ambiante à 1000-1600 °C. Les résultats obtenus par l'analyse thermogravimétrique sont représentés sous forme de courbes thermogravimétriques [9]. La stabilité thermique des DESs et des éléments qui les composent a été mesurée à l'aide de l'instrument d'analyse thermogravimétrique TGA 1 STARe de Mettler-Toledo®

V.4 Titration Karl Fischer (KF)

La titration Karl Fischer est une technique d'analyse coulométrique qui permet de mesurer la teneur en eau dans un échantillon liquide. La base de la détermination de la teneur en eau repose sur l'équation de réaction standard de Karl Fischer ci-dessous :



L'iode est généré par électrochimie dans la cellule coulométrique par oxydation anodique, selon la demi-réaction donnée ci-dessous :



Incorporée dans la cellule de titrage, la cellule génératrice, également appelée électrode génératrice et burette intérieure, est l'endroit où l'iode est généré. Le potentiel de l'échantillon est mesuré à l'aide d'une électrode de platine à double broche, qui est située près de l'électrode de mesure. Il est mesuré à l'aide d'une technique voltammétrique par le biais du titrage coulométrique. La Figure II. 8 illustre une cellule coulométrique classique. Cette cellule est composée de deux parties, le compartiment cathodique et le compartiment anodique, qui sont séparés par un diaphragme. Pour générer l'iode, un courant est appliqué à l'électrode génératrice. Dans le compartiment anodique, on utilise un anolyte qui est nécessaire pour l'oxydation. L'électrolyte KF (l'anolyte) contient du dioxyde de soufre, des sels d'imidazole et d'iodure et le solvant utilisé est l'éthanol ou le méthanol. D'autres solvants peuvent être utilisés en fonction de l'application. On peut citer l'octanol, le chloroforme, l'éthylène glycol ou l'hexanol. L'ensemble de la réaction électrochimique ne serait pas possible sans la cathode qui contient le réactif. La réaction d'oxydation sur l'anode dépend également d'une réaction de réduction sur la cathode. Différents catholytes peuvent être utilisés mais ils sont souvent soit un réactif spécial spécifique au fabricant ou il peut être le même réactif présent le compartiment anodique. La teneur en eau des DESs utilisés dans la thèse a été mesurée à l'aide d'un appareil TitroLine® 7500 KF trace.

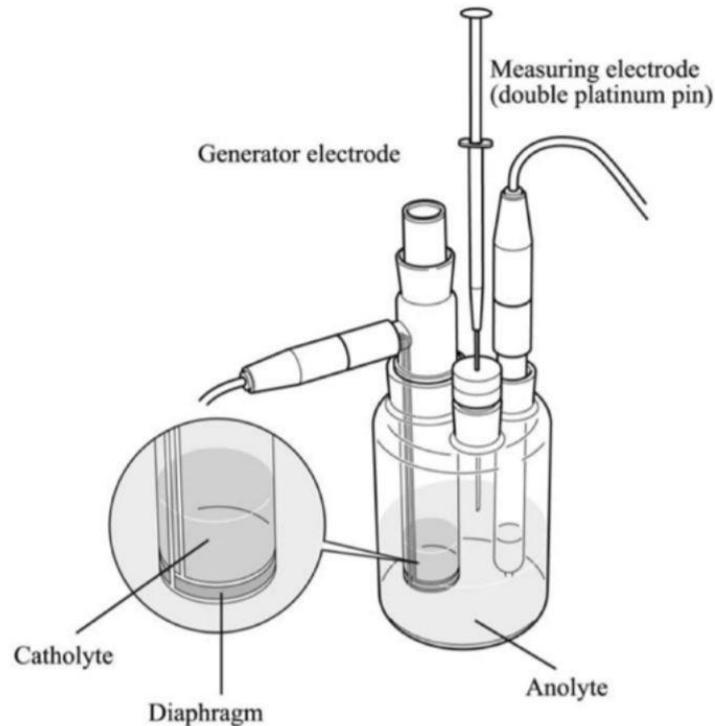


Figure II. 8 : Configuration de base du titrateur coulométrique KF (tiré de mt.com)

VI Caractérisation des couches minces

VI.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (appelée MEB) est l'une des techniques les plus importantes pour la caractérisation des métaux. La puissance du MEB résulte de sa capacité à fournir rapidement la composition morphologique, topographique, structurale et chimique de l'échantillon analysé. Pour l'analyse en MEB, l'échantillon est irradié par un faisceau d'électrons de haute énergie qui provoque l'émission de différents types de radiations (Figure II. 9B). Les signaux les plus importants sont les électrons secondaires et rétrodiffusés car ils sont principalement liés à la topographie de l'échantillon. Le microscope MEB (Figure II. 9A) est principalement formé par une source d'électrons qui accélère les électrons jusqu'à 30-40 KeV qui sont focalisés avant d'irradier l'échantillon. L'échantillon est balayé à l'aide de ce faisceau d'électrons et la console de commande utilise les signaux émis résultants pour générer l'image. L'analyse chimique dans le MEB est obtenue en mesurant l'énergie et la distribution d'intensité du signal de rayons X généré par fluorescence suite à l'interaction électrons-matière.

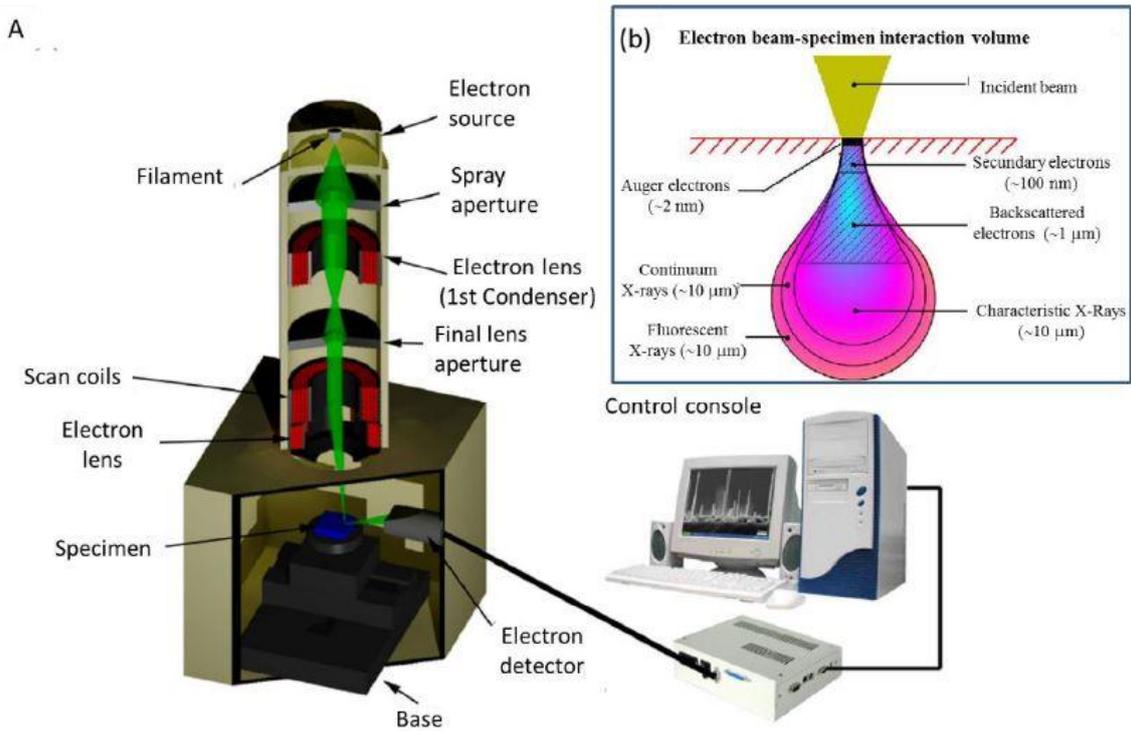


Figure II. 9 : A) Schéma d'un microscope électronique à balayage, B) Poire d'interaction faisceau d'électrons/matière

VI.2 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

L'un des accessoires importants couplés au MEB est la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Un système EDS peut fournir des informations sur l'analyse élémentaire qualitatives et quantitatives de l'échantillon. Elle repose sur l'étude d'un échantillon par le biais des interactions entre le rayonnement électromagnétique et la matière, en analysant les rayons X émis par fluorescence en réponse à l'impact des électrons provenant du canon à électrons. Ses capacités de caractérisation sont dues en grande partie au principe fondamental selon lequel chaque élément a une structure électronique unique caractéristique de la nature de chaque atome ce qui permet d'identifier les rayons X caractéristiques de la structure atomique d'un élément.

VI.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X, découverts par le physicien allemand Wilhelm Röntgen en 1895, sont une forme de rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est de l'ordre de 0,01 à 10 nm. À cette échelle, les rayons X sont capables de sonder des structures aussi petites que la distance interatomique dans la matière condensée. La diffraction des rayons X fonctionne sur le principe

Chapitre II : Techniques et procédures expérimentales

de la diffusion par les atomes régulièrement espacés dans un cristal. La diffraction des rayons X est un outil puissant et polyvalent pour identifier la structure cristalline, la taille des cristallites, la texture, la contrainte et même l'épaisseur d'un échantillon parfaitement plan.

Chaque cristal donne lieu à un diagramme de diffraction unique. Ce schéma de diffraction est mis en correspondance avec une base de données de référence ce qui conduit à la détermination des phases cristallisées composant l'échantillon. Le diagramme dépend de la taille de la maille unitaire et de la façon dont les mailles unitaires sont organisées. Les principaux composants de l'appareil de DRX sont la source de rayonnement X, le dispositif qui maintient l'échantillon pouvant être mis en rotation et le détecteur. Les rayons détectés sont ceux qui provoquent une interférence constructive qui respectent la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II.9})$$

où n est un nombre entier positif qui représente l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés, d_{hkl} est la distance entre les plans cristallins et θ est l'angle de diffraction. La mesure consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X provenant d'un tube avec un matériau d'anode défini (dans notre cas, λ correspond à la longueur $K\alpha$ du cuivre) et à faire varier l'angle θ à l'aide d'un goniomètre (Figure II. 10 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Les interférences constructives données par la loi de Bragg procurent des pics sur le diffractogramme qui sont caractéristiques des distances interréticulaires d_{hkl} , c'est-à-dire des phases cristallines de l'échantillon. Les distances d_{hkl} sont ensuite comparées à celles référencées dans une base de données.

En plus de l'identification des phases, la DRX peut être utilisée pour déterminer la taille moyenne des cristallites estimée à partir de l'élargissement du pic par l'équation de Debye-Scherrer :

$$\langle D \rangle = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.10})$$

où $\langle D \rangle$ est la taille moyenne des grains, k la constante de Scherrer, λ la longueur d'onde des rayons X, β la largeur totale à mi-hauteur et θ l'angle de diffraction.

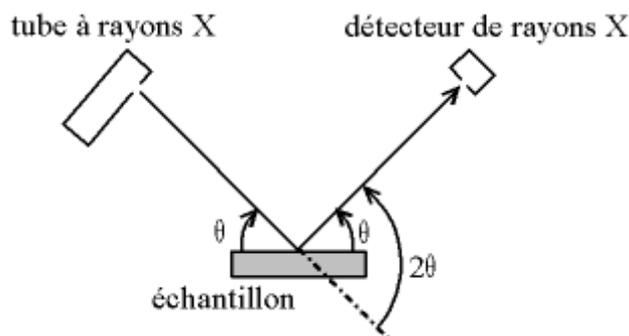


Figure II. 10 :Schéma du trajet optique des rayons X

VI.4 Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) est une technique basée sur l'effet photoélectrique selon lequel un électron peut être excité et éjecté d'une orbitale atomique lors de l'absorption d'un photon d'énergie suffisante. L'XPS utilise les rayons X pour photoexciter les électrons des atomes d'un matériau afin de mesurer leur énergie cinétique qui peut être reliée à leur énergie de liaison par l'équation suivante :

$$KE = E - (BE + \Phi) \quad (\text{II.11})$$

où E représente l'énergie du photon incident ($h\nu$), KE l'énergie cinétique mesurée des photoélectrons et BE l'énergie de liaison de l'électron avant ionisation. Φ est le travail de sortie des photoélectrons de l'échantillon et du spectromètre. Les photons utilisés pour l'analyse XPS proviennent du rayonnement par fluorescence d'une source en aluminium (raie Al $K\alpha$) ; ils possèdent suffisamment d'énergie pour exciter les électrons des atomes qui sont liés à des orbitales d'énergies spécifiques caractéristiques à chaque élément. Ainsi, les énergies de liaison de ces électrons peuvent être utilisées pour identifier les entités chimiques présentes dans un échantillon donné (analyse élémentaire). Étant donné que les électrons possèdent un libre parcours moyen très faible dans les gaz, l'ensemble de l'expérience doit être réalisée dans des conditions d'ultravide (UHV) afin de s'assurer que les photoélectrons puissent atteindre le détecteur. D'autre part, du fait que les électrons possèdent un libre parcours moyen faible, l'analyse ne porte que sur les atomes proches de la surface (typiquement quelques plans atomiques). L'intérêt de l'XPS est que cette technique d'analyse permet à la fois d'identifier les éléments voire parfois de différencier le type de liaisons qu'ils possèdent notamment pour les oxydes. A souligner encore qu'un spectre XPS comprend aussi les électrons Auger émis par l'échantillon suite à la désexcitation des atomes proches de la surface.

VI.5 VSM (Vibrating Sample Magnetometer)

Le VSM ou ‘magnétomètre à échantillon vibrant’ en français, est le magnétomètre le plus populaire en raison de sa vitesse de collecte des données et de la facilité de préparation de l'échantillon à tester. Le principe consiste à détecter la variation d'induction magnétique produite par le mouvement oscillant de l'échantillon à travers les bobines de mesure. L'échantillon, placé au centre de la bobine de mesure, est amené à vibrer dans la direction du champ magnétique appliqué à une fréquence f avec une amplitude maximale constante. La tension ainsi induite est proportionnelle au moment magnétique M du matériau et aux quantités connexes selon l'expression suivante :

$$V = M A_{\text{mpl}} f S \quad (\text{II.12})$$

Où S est la fonction de sensibilité des bobines de détection, A_{mpl} et f sont l'amplitude et la fréquence de la vibration respectivement.

Le VSM classique se compose d'un vibreur, d'un électroaimant, d'une alimentation électrique, d'un gaussmètre ou d'un teslamètre avec une sonde, comme le montre la Figure II. 11. Dans certains cas, un système de contrôle de la température peut être installé sur le système pour mesurer les propriétés magnétiques en fonction de la température.

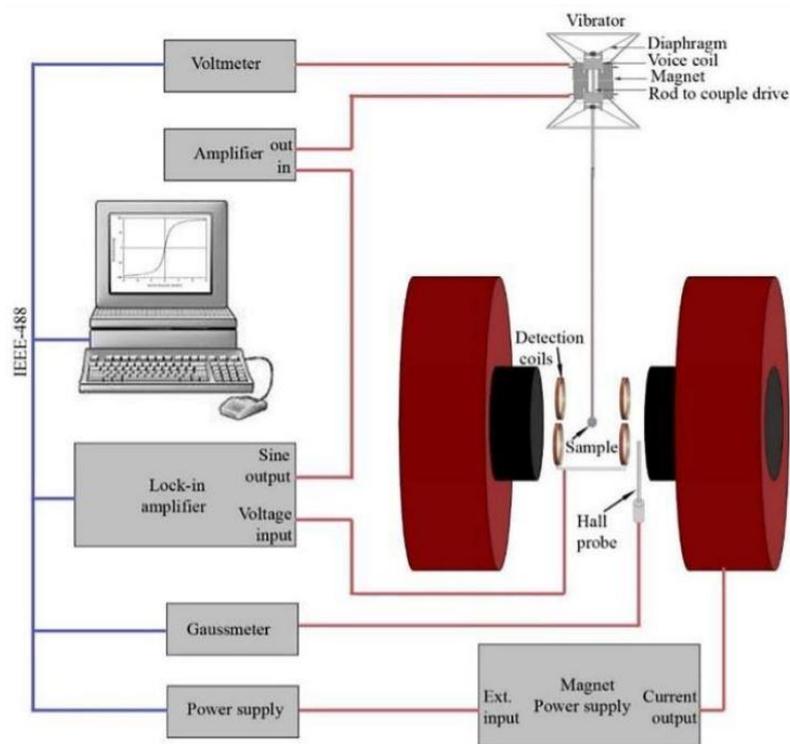


Figure II. 11 : Schéma du système d'un VSM.

Références

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed, Wiley, New York, 2001.
- [2] R.S. Nicholson, I. Shain, Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems., *Analytical Chemistry*. 36 (1964) 706–723.
- [3] H. Matsuda, Y. Ayabe, Zur Theorie der Randles-Sevčik'schen Kathodenstrahl-Polarographie, *Zeitschrift Für Elektrochemie, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*. 59 (1955) 494–503.
- [4] A. Gamero-Quijano, F. Huerta, D. Salinas-Torres, E. Morallón, F. Montilla, Electrochemical Behaviour of PSS-Functionalized Silica Films Prepared by Electroassisted Deposition of Sol–Gel Precursors, *Electrocatalysis*. 6 (2015) 33–41.
- [5] E. Mahé, D. Devilliers, Ch. Comninellis, Electrochemical reactivity at graphitic microdomains on polycrystalline boron doped diamond thin-films electrodes, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 2263–2277.
- [6] J. Lee, *Electrochemical Sensing of Oxygen Gas in Ionic Liquids on Screen Printed Electrodes*, thèse de doctorat, Curtin University, Perth, Australie (2014).
- [7] A. Lasia, *Modern aspects of electrochemistry volume 32* (eds) BE Conway, J O'M Bockris and RE White, Kluwer Academic Publishers (1999), 143–242.
- [8] G. Ramaiah, R.K.P.D. Bhatia, Structural Analysis Of Merino Wool, Pashmina And Angora Fibers Using Analytical Instruments Like Scanning Electron Microscope And Infra-Red Spectroscopy, *International Journal of Engineering Technology Science and Research*. 4 (2017) 112–125.
- [9] T. Hatakeyama, Z. Liu, *Handbook of thermal analysis*, Wiley, 1998

Chapitre III : Electrodeposition du bismuth en milieu DES

I Introduction

Dans la première partie de ce chapitre est défini le principe d'électrodéposition. Les lois qui régissent la nucléation/croissance des films minces sont discutées en vue d'aborder aisément l'analyse des résultats obtenus sur le dépôt du bismuth dans ce chapitre, du manganèse dans le chapitre suivant et de BiMn dans le dernier chapitre.

Dans une seconde partie seront analysés les mécanismes d'électrodéposition du bismuth dans le solvant eutectique profond chlorure de choline/urée et l'influence de l'ajout de chlorure d'ammonium avec BiCl_3 comme source de Bi (III). Les propriétés spectroscopiques de l'électrolyte ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le comportement thermique de la Reline a été étudié par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG) pour déterminer le domaine de stabilité de l'électrolyte en fonction de la température. L'effet du sel d'ammonium a également été étudié par des analyses électrochimiques classiques, notamment par voltammétrie cyclique afin de déterminer, entre autres, le potentiel optimal pour l'électrodéposition du bismuth et, par chronoampérométrie pour étudier le processus de nucléation/croissance du bismuth. La microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et la diffraction des rayons X ont été utilisées pour caractériser les dépôts de bismuth sur des pastilles de cuivre.

II L'électrodéposition

L'électrodéposition est un procédé d'élaboration à l'aide d'une source externe de tension ou de courant. Pour ce qui nous intéresse, la pièce à recouvrir par électrodéposition est placée dans une cellule contenant un ou plusieurs sel(s) métallique(s) en solution. Elle est connectée au pôle d'une source d'électricité (potentiostat dans notre cas), tandis que l'autre pôle est relié à une seconde électrode. Sous l'action du signal électrique délivré (potentiel contrôlé par rapport à une référence ou courant), les ions métalliques vont se réduire sur la pièce à recouvrir constituant la cathode et forment un film métallique. Sur la seconde électrode (anode) se produit une oxydation d'ions du bain. Le courant passant dans le circuit extérieur constitue le courant d'électrolyse. La réaction de réduction s'écrit alors [1] :



Chapitre III : Électrodéposition du bismuth en milieu DES

Selon la loi de Nernst, un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre de l'espèce métallique ($E_{M/M^{n+}}$) doit être appliqué afin de rendre possible la réaction d'électrodéposition. La surtension (η) est la différence entre le potentiel appliqué par le potentiostat et le potentiel d'équilibre.

$$\eta = E - E_{M/M^{n+}} \quad (\text{III.2})$$

Dans le cas d'un dépôt d'un métal, le mécanisme impliqué dans le processus d'électrodéposition peut être décrit comme suit : d'abord l'ion métallique est transféré du cœur de la solution électrolytique vers l'électrode par diffusion, convection ou migration. Il s'adsorbe ensuite à la surface en perdant éventuellement tout ou partie de son cortège de solvatation. Une fois adsorbé, l'ion peut être réduit par transfert d'électrons pour produire un adatome qui diffuse superficiellement vers un site d'insertion dans le réseau cristallin superficiel de la cathode. A souligner que le processus de réduction/diffusion superficielle sous la forme d'un adatome peut s'opérer dans un ordre inversé ou se produire en plusieurs étapes. Au fur et à mesure que des adatoms sont produits, leur concentration superficielle augmente et ces adatoms forment des amas qui peuvent se désagréger spontanément tant qu'ils n'ont pas atteint une taille critique pour former des germes métalliques stables. Tant que l'enthalpie libre des amas par unité de volume (somme de l'enthalpie libre de condensation des adatoms et de la variation d'énergie superficielle) n'est pas négative (c'est-à-dire légèrement supérieure à l'enthalpie libre critique de germination), les amas restent instables. Cette barrière énergétique dépend principalement de la nature du métal qui se dépose, de sa phase cristallographique, de l'énergie superficielle par unité de surface voire de l'énergie libre de marche par unité de longueur des amas d'adatoms ainsi que de la surface du substrat (structure cristalline, ...). Si le potentiel est appliqué pendant un temps suffisant, la surface de l'électrode peut ainsi être entièrement recouverte par la croissance des germes.

En réalité, deux régimes d'électrodéposition peuvent être définis :

$E > E_{M/M^{n+}} \longrightarrow \Delta E > 0$, dépôt en sous tension (*Underpotential deposition* UPD). Il s'agit dans ce cas d'une adsorption réductive. Ce type de dépôt dépend en particulier du travail de sortie des électrons du métal de l'électrode par rapport au travail de sortie du métal déposé. En général, les épaisseurs de dépôt ne portent que sur une ou quelques monocouche(s) dans la mesure où le travail de sortie des électrons varie rapidement une fois la surface recouverte par un dépôt bidimensionnel (2D). Le taux de recouvrement de la surface dépend directement de la surtension appliquée à l'électrode : ce cas de dépôt n'obéit pas au mécanisme général de nucléation précédemment mais obéit à un mécanisme d'adsorption avec une isotherme.

$E < E_{M/M^{n+}} \longrightarrow \Delta E > 0$, dépôt en surtension (*Overpotential deposition* OPD). Ce cas est celui le plus général pour les électrodépôts

L'affinité entre l'adatome métallique et le substrat (énergie de liaison Ψ_{Mad-s}), et entre l'adatome et le métal précédemment déposé (Ψ_{Mad-M}) sont des paramètres importants qui régissent les conditions d'électrodéposition [2, 3]. Le dépôt d'un matériau sur un support peut ainsi s'effectuer selon trois modes de croissance :

- Pour une faible affinité entre l'adatome métallique et le substrat, des îlots tridimensionnels se forment en régime OPD selon le modèle de Volmer-Weber.
- Dans le cas d'une affinité élevée entre l'adatome et le substrat, le film croît couche par couche selon le modèle de Frank-van der Merwe.
- Le troisième modèle est décrit par une croissance mixte dit de Stranski-Krastanov. Le dépôt commence par une croissance 2D et se transforme en croissance 3D au-delà d'une certaine épaisseur.

La Figure III. 1 : Représentation des modes de croissance : Croissance de Volmer-Weber (VW), croissance de Stranski-Krastanov (SK) et croissance de Frank Van der Merwe (FM). illustre les différents modèles discutés ci-dessus qui permettent une interprétation graphique du processus de croissance des films métalliques sur une surface.

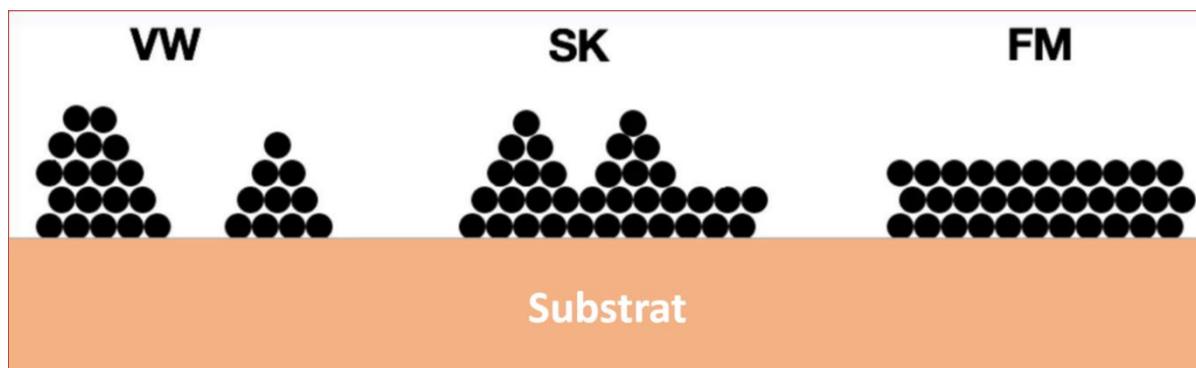


Figure III. 1 : Représentation des modes de croissance : Croissance de Volmer-Weber (VW), croissance de Stranski-Krastanov (SK) et croissance de Frank Van der Merwe (FM).

I.1 Electrocrystallisation

I.1.1 Cinétique de nucléation

La première étape d'un processus d'électrodéposition aux temps courts est la formation des germes (nucléi) et se caractérise par une réponse spécifique en courant en fonction du temps. Le courant de réduction correspond en effet à la charge galvanique instantanée et représente donc le flux d'ions qui se réduisent pour constituer les nucléi. La sursaturation en adatoms

étant le rapport de la concentration superficielle en adatoms par rapport à celle à l'équilibre, la surtension appliquée à l'électrode est alors directement liée à la sursaturation qui conditionne la fréquence de nucléation. La formation de ces germes suit une cinétique du premier ordre et la loi de nucléation est donnée par [4] :

$$N(t) = N_0[1-\exp(-at)] \quad (\text{III.3})$$

où N_0 est le nombre de sites actifs où la nucléation est possible par unité de surface, t est le temps et a est le taux de nucléation. Pour des taux de nucléation élevés, cette équation décrit une nucléation instantanée où tous les sites disponibles sont nucléés à $t \sim 0$. Pour des taux de nucléation faibles, cette équation décrit la nucléation progressive et seule une fraction des sites disponibles sera occupée par des germes à $t \sim 0$; au fil du temps, la germination se poursuivra sur les autres sites disponibles alors qu'un régime de croissance s'établira sur les germes stables précédemment créés. Il s'agit d'un paramètre important étant donné que le taux de nucléation peut être contrôlé expérimentalement par la surtension appliquée. C'est la raison pour laquelle, l'analyse de la nucléation est menée en fixant la surtension et en enregistrant la réponse temporelle en courant en fonction du temps.

I.1.2 Nucléation et croissance : analyse par chronoampérométrie

Tout comme la nucléation, la croissance des cristaux peut se faire par deux mécanismes différents, à savoir une croissance des germes en deux dimensions (2D) ou en trois dimensions (3D). Dans le mécanisme de croissance 2D, les adatoms se fixent aux bords des germes existants pour former une seule couche et la nucléation se poursuit ainsi couche par couche. La densité de courant j pour une nucléation instantanée en 2D est donnée par [4, 5] :

$$j = \frac{2N_0\pi nFk^2hMt}{\rho} \quad (\text{III.4})$$

et pour une nucléation progressive en 2D, la densité de courant est donnée par [4, 5] :

$$j = \frac{aN_0\pi nFk^2hMt^2}{\rho} \quad (\text{III.5})$$

où M est la masse molaire, k est la constante de vitesse d'incorporation, n est le nombre de moles d'électrons impliquées dans la réaction, F est la constante de Faraday, h représente le rayon du germe bidimensionnel et ρ est la masse volumique du dépôt. Expérimentalement et pour des temps très courts, les zones de diffusion autour des germes en croissance s'élargissent et commencent à se chevaucher. Pour prendre en compte ce phénomène, les équations (III.4) et III.5) ont été modifiées selon la théorie d'Avrami [6]. Par conséquent, la densité de courant pour une nucléation 2D instantanée est donnée par :

$$j = \frac{2N_0\pi nFk^2hMt}{\rho} \times \exp\left(\frac{-\pi N_0M^2k^2t^2}{\rho^2}\right) \quad (\text{III.6})$$

et pour une nucléation 2D progressive la densité de courant est exprimée par :

$$j = \frac{aN_0\pi nFk^2hMt^2}{\rho} \times \exp\left(\frac{-\pi aN_0M^2k^2t^3}{3\rho^2}\right) \quad (\text{III.7})$$

Le deuxième mécanisme de croissance possible est la croissance tridimensionnelle des germes ce qui entraîne une croissance verticale et horizontale à des taux similaires. Scharifker et Mostany [7] ont proposé un modèle pour un processus de nucléation avec une croissance contrôlée par la diffusion des espèces en solution qui ne fait pas de distinction entre la nucléation progressive et instantanée et la densité de courant est décrite par :

$$j = \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \times \left[1 - \exp\left(N_0\pi KD \left(t - \frac{(1-\exp(-at))}{a} \right) \right) \right] \quad (\text{III.8})$$

avec $K = (8\pi cM/\rho)^{1/2}$, c la concentration en solution et D représente le coefficient de diffusion des ions métalliques en solution.

Ces équations passent par un maximum de densité de courant j_m pour un temps t_m . Les expressions des densités de courant sont généralement utilisées sous leurs formes adimensionnelles en normalisant les précédentes équations aux deux paramètres j_m et t_m . Ainsi, il est possible de comparer les courbes théoriques avec les données expérimentales et d'évaluer le type de mécanisme de nucléation et de croissance impliqué pour la réduction des ions métalliques étudiés. Les équations adimensionnelles sont données comme suit :

- Nucléation 2D-instantanée :

$$\frac{j}{j_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left\{\frac{t^2-t_m^2}{t_m^2}\right\}\right] \quad (\text{III.9})$$

- Nucléation 2D-progressive :

$$\frac{j}{j_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left\{\frac{t^3-t_m^3}{t_m^3}\right\}\right] \quad (\text{III.10})$$

- Nucléation 3D-instantanée :

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \left(\frac{1.9542}{\frac{t}{t_m}}\right) \left\{ 1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right] \right\}^2 \quad (\text{III.11})$$

- Nucléation 3D- progressive :

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \left(\frac{1.2254}{\frac{t}{t_m}}\right) \left\{1 - \exp\left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right]\right\}^2 \quad (\text{III.12})$$

La figure III.2 montre un exemple expérimental d'un transitoire courant-temps ainsi que les tracés adimensionnels du modèle de nucléation/croissance 2D. Après avoir été normalisé et tracé sous la forme j/j_m vs. t/t_m , le transitoire expérimental peut ainsi être comparé aux transitoires théoriques pour définir l'accord avec les modèles de nucléation et de croissance. Cependant, cette méthode de caractérisation dépend largement d'un seul point (j_m, t_m).

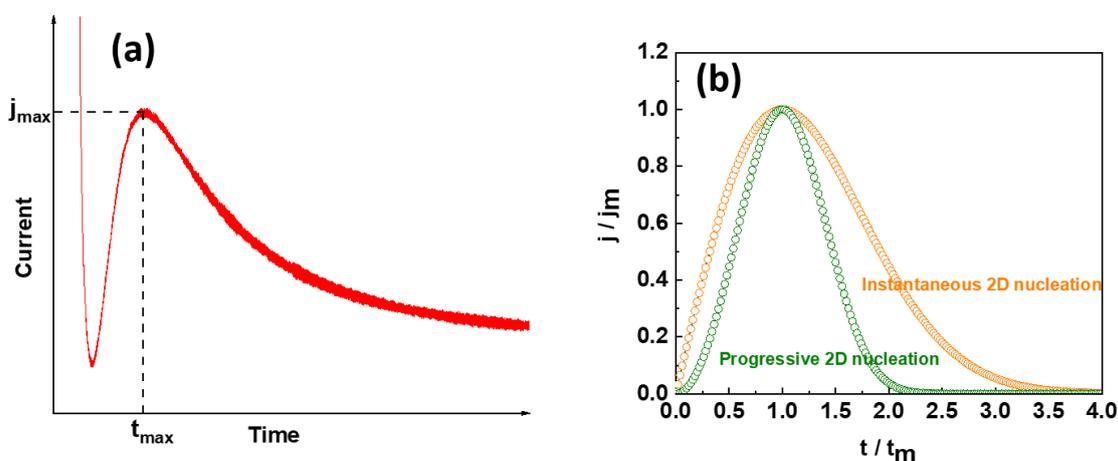


Figure III. 2 : a) Exemple de courant transitoire obtenu expérimentalement, b) Modèle théorique de nucléation 2D.

III Electrodeposition de métaux à partir de DESs

Récemment, un intérêt particulier a été porté aux liquides ioniques (LIs), qui sont utilisés comme solvants dans les réactions de synthèse organique [8] ou comme électrolytes en électrochimie en raison de leurs larges fenêtres d'électro-inactivité par rapport aux électrolytes aqueux. Les LIs présentent une grande capacité à dissoudre une grande variété de composés organiques et inorganiques [9], des pressions de vapeur très faibles [10, 11] et des points de fusion inférieurs à 100 °C pour les liquides ioniques à température ambiante (RTIL : *Room Temperature Ionic Liquid*) [11]. Abbott et al. [12–14] ont développé un autre type de solvants aux propriétés similaires à celles des ILs, appelés solvants eutectiques profonds (DESs). En général, les DES sont obtenus en mélangeant un sel d'ammonium quaternaire avec un donneur de liaison hydrogène ou avec des sels métalliques. Contrairement à d'autres types de liquides ioniques, les DES sont relativement peu coûteux et respectueux de l'environnement.

Bien que l'électrodéposition puisse être réalisée à l'aide de plusieurs solvants, en raison de la chimie et de la manipulation bien connues des bains, l'électrodéposition des métaux et des alliages est généralement réalisée à partir de solutions aqueuses. Le nombre de revêtements métalliques obtenus à partir de bains aqueux est strictement lié à ceux dont le potentiel redox est supérieur à celui de l'eau : cette étroite fenêtre de potentiel entraîne un dégagement de gaz avec des phénomènes ultérieurs tels que la formation d'oxydes et/ou d'hydroxydes insolubles à la surface de l'électrode (passivation) qui empêchent le dépôt de revêtements métalliques épais. Cependant, bon nombre de solutions aqueuses traditionnelles sont basées sur des composants toxiques et présentent une faible efficacité. Pour ces raisons et surtout pour la possibilité de déposer par électrolyse des métaux ayant un potentiel d'équilibre avec leurs ions (loi de Nernst) bien inférieur à celui de réduction de l'eau comme, par exemple, le titane, le manganèse, l'aluminium, le tungstène, les lanthanides, ..., métaux qui conviennent à de nombreuses applications industrielles (par exemple anticorrosion, batteries) et qui ne peuvent pas être réduits à partir de solutions aqueuses, l'électrodéposition basée sur des solvants eutectiques profonds pourrait être une alternative [15, 16]. Les sels métalliques, les oxydes et les hydroxydes métalliques présentent une grande solubilité dans les DESs ce qui permet d'éviter les phénomènes de passivation pendant l'électrodéposition, de déposer des couches métalliques plus épaisses et de les utiliser dans des procédés électrochimiques tels que la récupération et la séparation des métaux. Ainsi, la fenêtre électrochimique plus large, l'absence d'eau, la conductivité relativement élevée par rapport à d'autres solvants non aqueux, le coût relativement faible, la simplicité de préparation et la biodégradabilité les rendent appropriés pour les procédés industriels d'électrodéposition. Cependant, l'instabilité des bains à base de DESs pendant l'électrodéposition doit être résolue avant un éventuel transfert industriel [16]. L'électrodéposition à partir de DESs pourrait être le moyen de contourner facilement les restrictions législatives liées à la toxicité des précurseurs aqueux utilisés dans les systèmes technologiques actuels d'électrodéposition dont certains sont CMR et les coûts de recyclage élevés qui en découlent [14, 15].

IV Caractérisations physico-chimiques du DES utilisé

La solubilité de sels métalliques peut dépendre de l'ajout de complexants. Comme nous avons utilisé une forte concentration de NH_4Cl , les investigations des propriétés physiques du mélange sont alors nécessaires pour établir la variation des propriétés du solvant due à la concentration du soluté. Dans ce cadre, les concentrations sont données en $\text{mol} \cdot (\text{DES mol})^{-1}$.

Chapitre III : Électrodéposition du bismuth en milieu DES

Les mélanges chlorure de choline : urée (1 : 2/mol : mol) (Reline) contenant BiCl_3 2,2 mmol.(DES mol)⁻¹ sans et avec NH_4Cl sont montrés dans la Figure III. 3. Malgré sa faible concentration dans la Reline, le chlorure de bismuth est peu soluble dans le DES (Figure III. 3a). Comme le montre la Figure III. 3b, il est clair que l'ajout de chlorure d'ammonium a un impact significatif sur la formation/spéciation du complexe chlorure. La solution devient transparente et homogène. L'anion chlorure offre l'avantage de laisser la nature du bain inchangée et fournit une espèce qui peut être oxydée à l'anode. Dans le DES à base de chlorure de choline (ChCl) pur, le chlore gazeux n'a pas été détecté au potentiel limite anodique de la fenêtre électrochimique. Il a été démontré expérimentalement que la forme prédominante de l'espèce oxydée est l'anion Cl_3^- [17] ; ce dernier a été également observé pour le liquide ionique comme [BMIM][Cl]. Dans ce dernier cas, la concentration de l'anion chlorure dans le solvant eutectique diminue au cours de l'électrolyse en faveur de la formation de Cl_3^- , modifiant ainsi ses propriétés physiques et chimiques. L'ajout d'une grande quantité de sel de chlorure peut limiter cette variation.

Enfin, le trichlorure de bismuth est connu pour être un acide de Lewis fort qui peut provoquer une chloro-complexation avec les alcools et les espèces carbonylées [18]. Pour éviter d'éventuelles interactions du BiCl_3 avec le chlorure de choline ou avec l'urée qui sont les composants de notre DES, une grande quantité de chlorure d'ammonium est utilisée pour réaliser la complexation du sel sous la forme BiCl_6^{3-} .

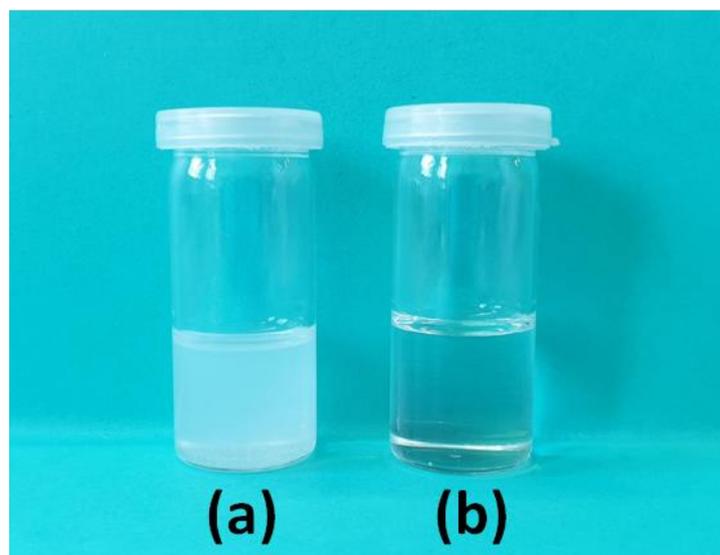


Figure III. 3 : photographie du DES chlorure de choline:urée contenant BiCl_3 2.2 mmol.(DES mol)⁻¹, sans et avec 0.327 mol.(DES mol)⁻¹ de NH_4Cl (a et b respectivement).

IV.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour mettre en évidence les changements possibles dans la structure moléculaire du DES lorsque le sel d'ammonium est ajouté. Le spectre FTIR du chlorure de choline seul (Figure III. 4a) indique la présence de pics à 3216, 3027, 3015, 1481 et 953 cm^{-1} , correspondant respectivement à la vibration d'élongation O-H, à l'élongation C-H (3027-3015 cm^{-1}), à la vibration de flexion de la liaison CH_2 et à la vibration d'élongation C-C. La Figure III. 4b représente le spectre obtenu pour l'urée. Les pics à 3316 et 3178 cm^{-1} correspondent aux vibrations asymétriques et symétriques d'étirement de la liaison NH_2 ; les pics à 1657, 1601 et 1428 cm^{-1} correspondent à l'étirement de la liaison C=O, au cisaillement de la liaison N-H et à l'étirement de la liaison C-N, respectivement. La Figure III. 4c représente le spectre de la Reline avec différentes concentrations de chlorure d'ammonium. A première vue, le sel d'ammonium ne génère pas la formation de nouvelles liaisons avec le DES. Les pics à 3341, 3202, 1669, 1617, 1447, 1160 et 1084 cm^{-1} peuvent être attribués aux vibrations O-H, N-H, étirement C=O, cisaillement N-H, liaison CH_2 , étirement $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$ et étirement C-C, respectivement [19–22]. Cependant, les bandes d'absorption entre 3200 et 3400 cm^{-1} deviennent plus larges, indiquant la formation de liaisons hydrogène [23].

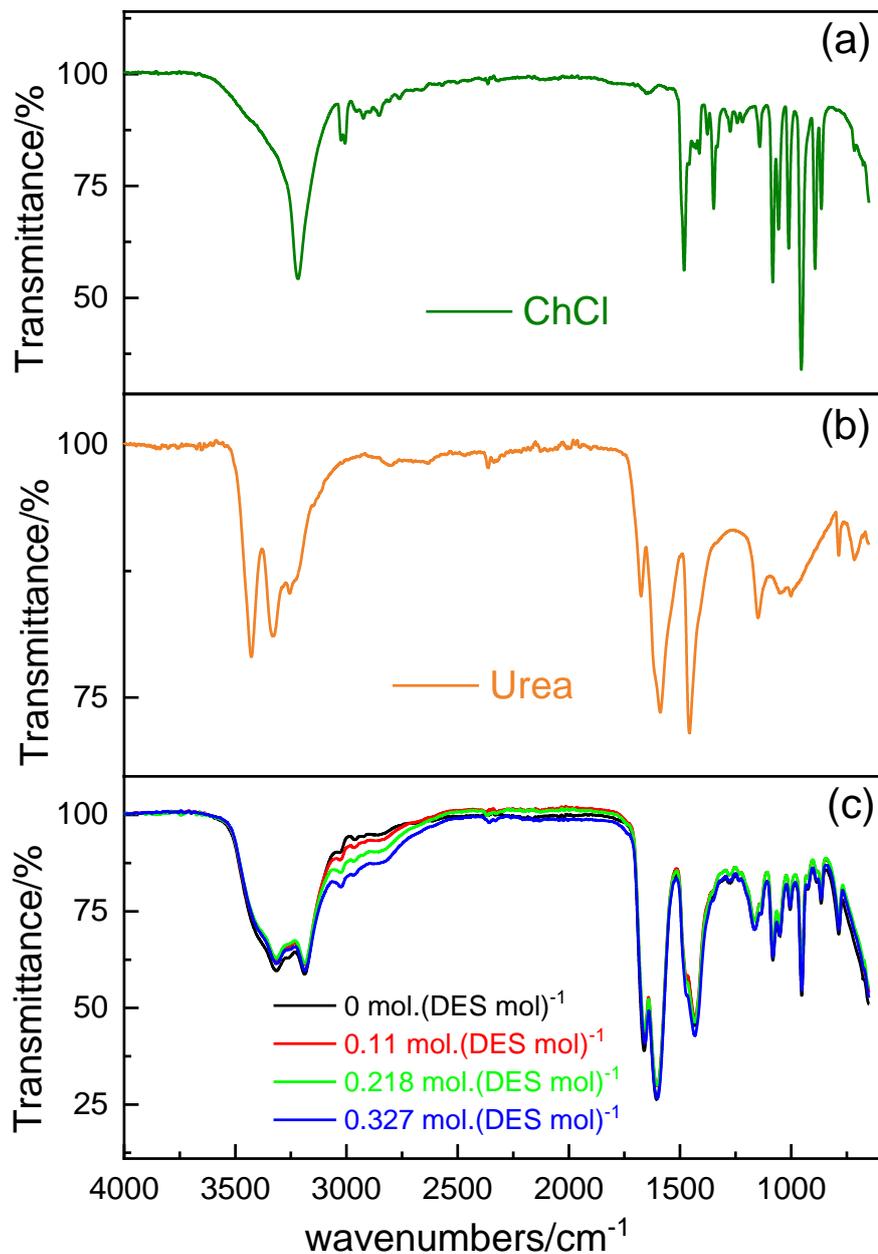


Figure III. 4 : Spectres FT-IR pour : (a) chlorure de choline, (b) urée, (c) Reline contenant différentes quantités de chlorure d'ammonium.

IV.2 Analyses thermiques

La stabilité thermique du DES, de ses composants individuels et du chlorure d'ammonium a été étudiée par analyse thermogravimétrique et les courbes obtenues sont présentées dans la Figure

III. 5. Ces courbes donnent des informations précises sur les températures de dégradation ; cette dernière est un paramètre important car elle met en évidence la limite de température à laquelle le mélange peut être utilisé comme électrolyte. Il apparaît que l'ajout de chlorure d'ammonium n'affecte pas profondément le comportement thermique du DES. La température de début de décomposition de la Reline se situe entre celles de ses composants individuels. Cependant, deux pentes peuvent être distinguées sur les courbes du mélange comme décrit par Delgado-Mellado et al. [24]. La première entre 133 °C et 230 °C correspond à la décomposition de l'urée en acide cyanique, ammélide et biuret [24, 25]. Le second changement de pente se produit au-delà de 230 °C correspondant à la décomposition du chlorure de choline pour lequel la perte de masse est presque totale (>99%). Pour les expériences d'électrodéposition, des températures autour de 80°C ne détruiront donc pas l'électrolyte qui est dans son domaine de stabilité thermique comme le démontrent les analyses ATG.

La Figure III. 6 montre les thermogrammes DSC pour le DES sans NH₄Cl et le DES contenant NH₄Cl à 0.218 mol.(DES mol)⁻¹ pour deux vitesses de balayage : 10 °C.min⁻¹ (ligne verte) et 0,2 °C.min⁻¹ (ligne orange). La température de fusion enregistrée pour le DES seul est de 14 °C, résultat proche de celui trouvé par Abbott et al. [12]. Lors de l'ajout du sel d'ammonium, la température de fusion du mélange augmente légèrement pour atteindre 17 °C ; pour le transport ionique, cette différence est insignifiante puisque tous les tests électrochimiques sont réalisés à plus haute température (entre 50 et 90°C), loin du point de fusion, afin d'avoir un électrolyte avec une faible viscosité. Cependant, deux pics de cristallisation froide et deux pics de fusion peuvent être mis en évidence à faible vitesse de balayage. Ce phénomène a été précédemment observé par Meng et al. [26] pour la Reline pure qui ont conclu que ce comportement est typique des systèmes hautement métastables. La cristallisation froide correspond à un changement de la structure physique qui conduit à une augmentation du degré de cristallisation : de nouvelles structures ordonnées se développent à partir d'états thermodynamiquement instables provenant de contraintes résiduelles, de structures cristallines imparfaites, etc. souvent causées par les conditions de refroidissement lors du traitement analytique. L'ajout d'une grande quantité de chlorure d'ammonium ne change pas la nature chimique de la phase solide du solvant : il semble que NH₄Cl s'insère dans la structure moléculaire de la Reline et peut modifier la mobilité des structures de la phase solide de la Reline en augmentant, par conséquent, légèrement sa température de fusion.

Chapitre III : Électrodéposition du bismuth en milieu DES

Quel que soit le mélange (avec ou sans sel d'ammonium), les résultats ATG et DSC sont en accord, confirmant que le chlorure d'ammonium n'a pas d'effet significatif sur les températures de fusion et de dégradation du DES.

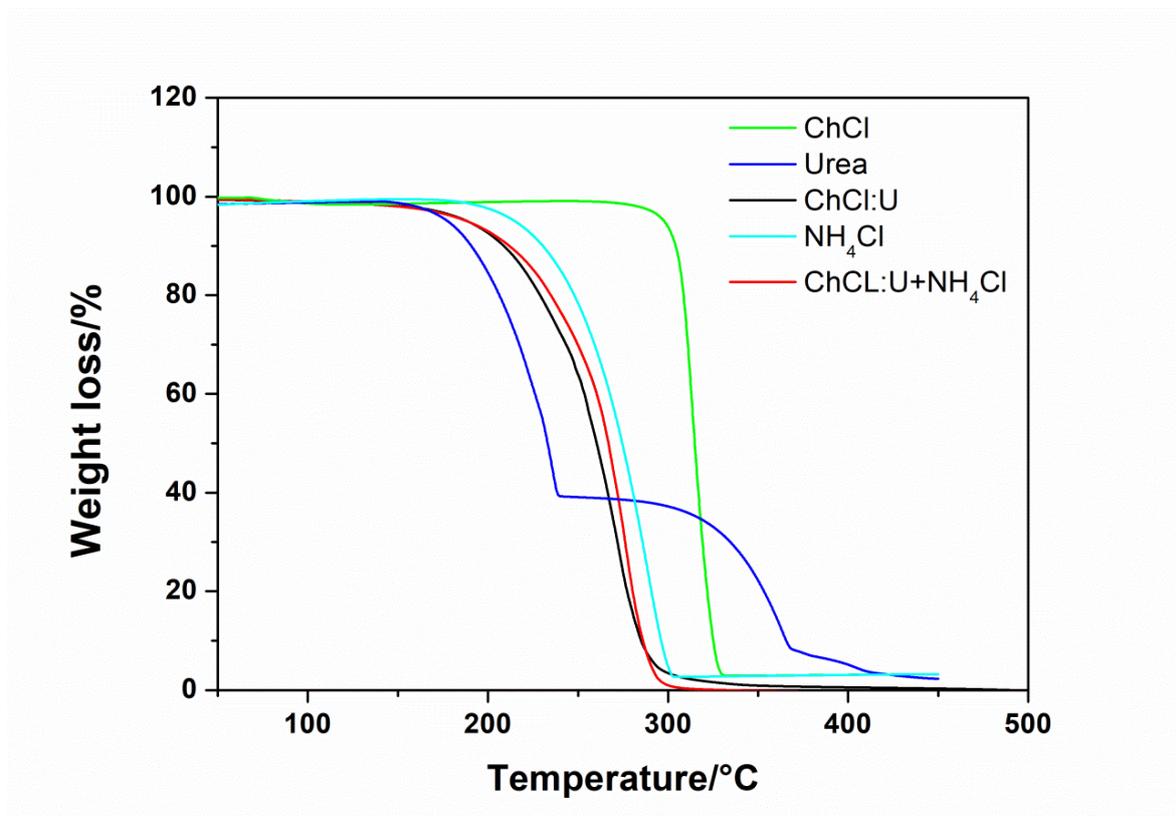


Figure III. 5 : Courbes dynamique ATG pour : ChCl, urée, Reline, NH₄Cl et Reline + NH₄Cl 0,218 mol. (DES mol)⁻¹.

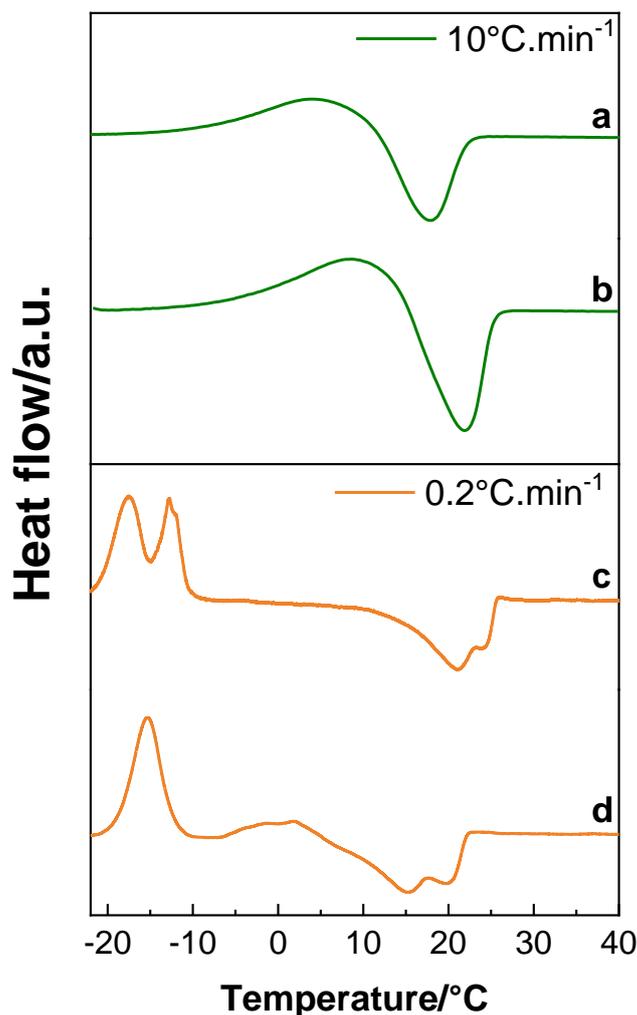


Figure III. 6 : Thermogrammes DSC pour (a) la Reline et (b) la Reline contenant NH_4Cl $0,218 \text{ mol.}(\text{DES mol})^{-1}$ à une vitesse de balayage de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, (c) la Reline et (d) la Reline contenant NH_4Cl $0,218 \text{ mol.}(\text{DES mol})^{-1}$ à une vitesse de balayage de $0,2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$.

IV.3 Teneur en eau

Il a été rapporté que de grandes quantités d'eau (>8% en masse) provoquent la rupture des interactions ChCl-U en raison de la solvation des composants du DES par les molécules d'eau [27]. Il est donc important de connaître la quantité d'eau présente dans le DES avant de faire de l'électrochimie dans ce type d'électrolyte. Pour cette étude, les valeurs mesurées pour la Reline pure avant et après séchage sont respectivement de 1,69 et 0,56% en masse. Pour l'échantillon contenant $0,327 \text{ mol.}(\text{DES mol})^{-1}$, les teneurs en eau avant et après séchage sont respectivement de 1,1 et 0,19 % en masse. Ces faibles valeurs n'auront aucun effet sur le comportement

électrochimique du DES. En effet, Li et al. [28] ont montré que le comportement électrochimique du DES reste inchangé lorsque la teneur en eau est inférieure à 3 % en masse. Pour le retrait de l'eau, la Reline a été déshydratée dans un four Büchi à 100°C pendant toute une nuit sous un vide primaire de 0,4 mbar. Comme le montre les différents résultats de caractérisations physico-chimiques, l'urée dans la Reline n'a pas été dégradée même si elle est connue pour pouvoir se sublimer facilement. La pression de vapeur a été analysée par Ferro et est donnée par l'équation $\log(P) = 10,30 - 4750/T$ avec P en kPa et T en Kelvin. Selon cette équation, la pression de vapeur serait de 0,037 mbar, soit une pression de vapeur 10 fois inférieure à celle utilisée pendant le séchage de la Reline ce qui permet de justifier de sa stabilité.

IV.4 Conductivité ionique

La conductivité ionique en fonction de la température a été calculée grâce à des mesures d'impédances électrochimiques et l'effet de l'ajout de chlorure d'ammonium a également été analysé comme le montre la Figure III. 7. Pour la Reline pure, la conductivité ionique mesurée est similaire aux résultats précédents du groupe d'Abbott [12]. Si nous comparons la Reline et des liquides ioniques comme [BMPyr][TFSI] [29], ce dernier présente une conductivité à 80 °C qui est double par rapport à celle de la Reline. Cependant, si l'on compare les deux conductivités des électrolytes avec la même différence de température par rapport à leur point de fusion respectif, leurs conductivités sont alors similaires. Ce DES ne semble donc pas avoir des propriétés de transport ionique supérieures même s'il comporte des molécules plus petites. La Reline est parfois décrite structurellement comme un cation choline avec un anion chlorodiurée [30, 31]. La présence de sel d'ammonium dans le DES améliore sa conductivité ; à 80 °C, la conductivité ionique peut être augmentée de près de 60% grâce à la concentration de NH_4Cl comme le montre la Figure III. 7.

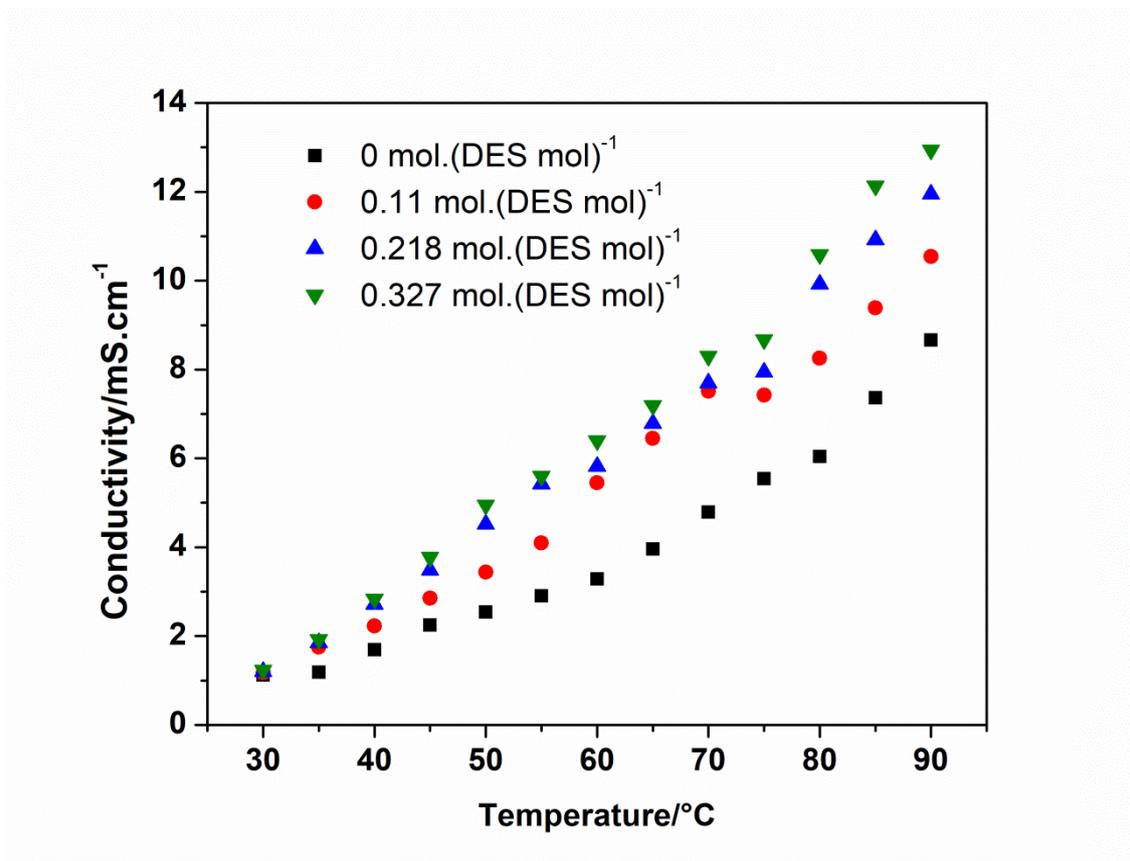


Figure III. 7 : Mesures de conductivité pour la Reline avec différentes concentrations de chlorure d'ammonium.

V Electrodeposition du bismuth

V.1 Introduction

L'électrodéposition de bismuth a été réalisée dans différents DES basés sur des eutectiques de chlorure de choline (ChCl), tels que le mélange ChCl/acide malonique [32] ou ChCl/éthylène glycol [33]. À notre connaissance, l'électrodéposition de bismuth dans le mélange ChCl/urée 1:2 (Reline), qui est considérée comme le tout premier DES à avoir été synthétisé par Abbott et al. [12], n'a été étudiée que par Golgovici et al. [34] en utilisant Bi_2O_3 comme précurseur des ions Bi(III) . L'oxyde de bismuth étant très soluble dans la Reline, ces auteurs ont émis l'hypothèse de la formation du complexe BiCl_4^- en se basant sur leurs travaux précédents sur l'électrodéposition du tellure et de ses alliages binaires avec le bismuth et l'antimoine dans un électrolyte à base de Reline [35]. Ils suggèrent que la spéciation du bismuth dans les solvants eutectiques profonds est la même que dans les solutions aqueuses concentrées en chlorure.

Cependant, leurs études étaient basées sur des mesures électrochimiques et ne comprenaient pas de mesures spectroscopiques et thermodynamiques pour valider leur hypothèse.

V.2 Cinétique et rendement de dépôt du bismuth

Afin d'étudier la réduction du Bi(III), nous devons d'abord identifier le mécanisme de transport des ions bismuth dans l'électrolyte DES modifié par l'ajout de NH_4Cl . Ensuite, nous avons fait varier deux paramètres principaux pour optimiser l'électrodéposition du bismuth, à savoir la température et les concentrations de NH_4Cl .

V.2.1 Voltammétrie cyclique

Les analyses électrochimiques ont été réalisées en fixant la concentration de bismuth à $2,2 \text{ mmol.}(\text{DES mol})^{-1}$ tandis que différentes concentrations de NH_4Cl et différentes températures ont été testées. Il est important de noter la faible solubilité du chlorure de bismuth dans la Reline pure en raison de la nature basique du DES. En effet, Mjalli et al. [36] ont rapporté que le pH de la Reline est de 8,5 à 80 °C. A notre connaissance, la spéciation du bismuth (III) en milieu chlorure n'a jamais été étudiée dans la Reline, même si cela a déjà été fait dans des sels fondus contenant des chlorures [37], des milieux aqueux [38, 39] et organiques [40]. Récemment, Vieira et al. [41] ont étudié la spéciation du bismuth dans le solvant eutectique profond chlorure de choline/éthylène glycol par spectroscopie Raman, en utilisant le chloro-bismuthate de tétrabutylammonium $[\text{NnBu}_4][\text{BiCl}_4]$ comme source de Bi(III). Les auteurs s'accordent à dire que, lorsque le bismuth est présent dans un environnement riche en chlorure, l'hexachlorobismuthate(III) (BiCl_6^{3-}) est le complexe le plus susceptible de se former. Les voltammogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage à 80 °C sont représentés dans la Figure III. 8. Le pic cathodique observé à $-0,47\text{V}$ vs. ref correspond à la réaction de réduction du Bi(III) en bismuth métallique alors que le pic anodique observé à $-0,3\text{V}$ vs. ref correspond à l'oxydation du dépôt. La boucle observée entre le balayage aller et le balayage retour est le signe d'un processus de nucléation en voltammétrie [42] ; les mécanismes de nucléation seront analysés par chronoampérométrie plus loin dans ce chapitre. Nous notons également sur les voltammogrammes que le pic cathodique se déplace vers des valeurs de potentiel plus négatives atteignant $-0,5\text{V}$ vs. ref pour la vitesse de balayage la plus élevée. Ce déplacement est associé au phénomène de quasi-réversibilité pour les réactions électrochimiques [43–45] et les densités de courant enregistrées augmentent de $-0,57$ à $-1,22 \text{ mA.cm}^{-2}$ avec la vitesse de balayage. Cette dernière variation en fonction de la racine

carrée de la vitesse de balayage présente une bonne corrélation linéaire comme le montre la Figure III. 9a, indiquant un processus contrôlé par la diffusion pour la réduction du Bi(III) comme observé par Zhou et. al [44].

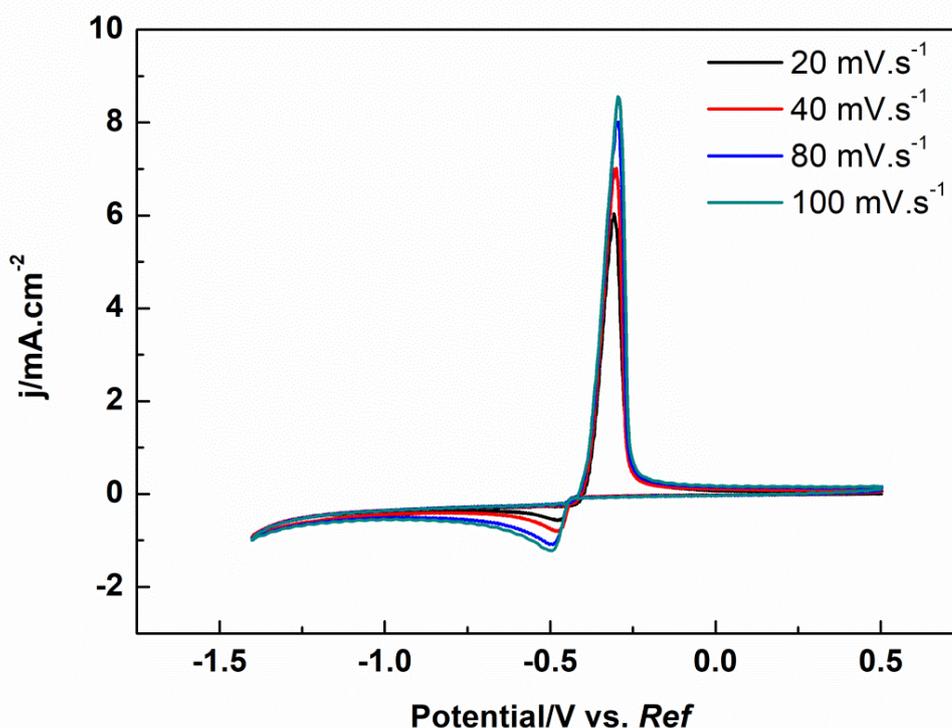


Figure III. 8 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 80°C sur carbone vitreux (GC) pour la Reline contenant BiCl_3 2,2 mmol.(DES mol) $^{-1}$ et NH_4Cl 0,327 mol.(DES mol) $^{-1}$ à différentes vitesses de balayage.

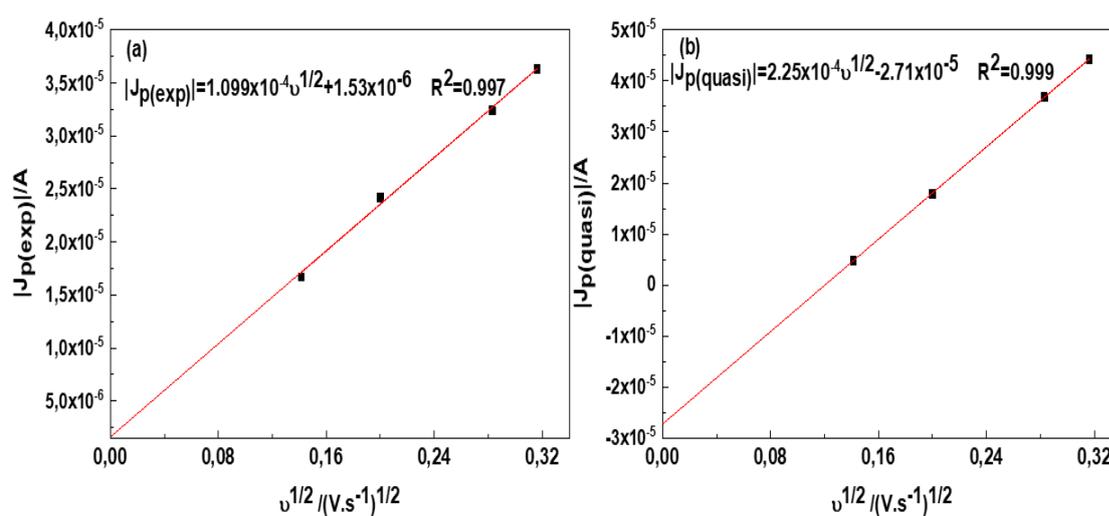


Figure III. 9 : Relation linéaire entre les courants de pics cathodiques et les racines carrées des vitesses de balayage, (a) Avant corrections, (b) Après corrections, pour la Reline contenant BiCl_3 2,2 mmol.(DES mol) $^{-1}$ et NH_4Cl 0,327 mol.(DES mol) $^{-1}$ à 80 °C.

En comparaison avec l'équation classique de Randles-Sevcik appliquée aux réactions réversibles [46], Matsuda et Ayabe [47] ont introduit une forme générale pour le courant de pic. Les équations ont été données dans le chapitre 2 (équations II.3 à II.5). Les courants de pics mesurés expérimentalement, $J_{p(\text{exp})}$, ont été corrigés avec la fonction $K(\Lambda, \alpha)$ (Figure III. 9b) qui dépend de la distance entre les pics cathodique et anodique et de la vitesse de balayage.

La différence entre E_p et $E_{p/2}$ pour les systèmes quasi-réversibles est donnée par :

$$E_p - E_{p/2} = \Delta(\Lambda, \alpha) \frac{RT}{nF} \quad (\text{III.13})$$

où E_p représente la valeur du potentiel du pic cathodique et $E_{p/2}$ la valeur du potentiel du pic à mi-hauteur (mV).

À $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et $80\text{ }^\circ\text{C}$, les valeurs de $\Delta(\Lambda, \alpha)$ et de $\log(\Lambda)$ sont respectivement de 2,53 et -0,053. Lorsque nous transposons ces deux valeurs dans la figure 6 de l'article de Matsuda et Ayabe [47], nous en déduisons alors la valeur du coefficient de transfert de charge α qui est de 0,5. Ainsi, en considérant les valeurs de α et $\log(\Lambda)$ dans la figure 4 du même article [47], nous déduisons la valeur de $K(\Lambda, \alpha)$ qui est égale à 0,9.

Alors, l'équation II.3 devient numériquement :

$$J_{p(\text{quasi})} = 0.40167nFAC_0 \left(\frac{nF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.14})$$

Le coefficient de diffusion calculé en utilisant les données corrigées tracées dans la Figure III. 9b est de $3,41 \cdot 10^{-7}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,999. Vieira et al. [41] ont calculé le coefficient de diffusion du BiCl_6^{3-} en utilisant l'équation de Levich dans le mélange chlorure de choline/éthylène glycol et ont trouvé une valeur de $8,74 \cdot 10^{-8}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ qui est inférieure à celle déterminée ici. Cette valeur est plus faible que dans un milieu aqueux en raison de la viscosité plus élevée du DES.

I.1.1.1. Effet de la concentration en chlorure d'ammonium

Dans la Figure III. 10, on remarque que le pic cathodique tend à se déplacer légèrement vers des valeurs de potentiel moins cathodiques (de -0.49 à -0.47V vs. ref) et la densité de courant augmente de -0.83 à -1.13 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ lorsque la concentration du sel d'ammonium augmente. Cette augmentation peut être due à l'amélioration de la conductivité de l'électrolyte. Le rapport entre les quantités de charges anodiques et cathodiques (Q_a/Q_c) permet de calculer le rendement de dépôt du bismuth. Dans ces conditions, l'augmentation de la concentration en NH_4Cl améliore le rendement du dépôt (Figure III. 11) qui est corrélé à une augmentation de la nucléation comme le montre l'analyse MEB plus loin dans ce chapitre.

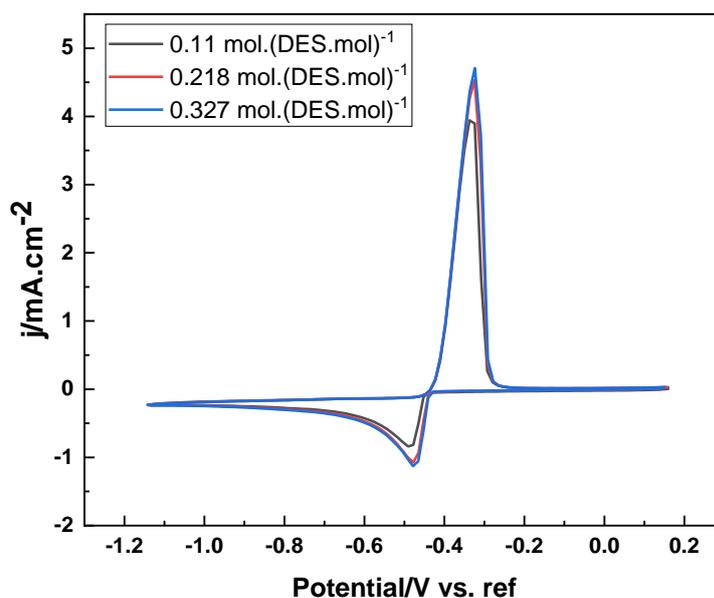


Figure III. 10 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 80 °C et à 20mV.s⁻¹ sur une électrode GC pour une Reline contenant BiCl₃ 2,2 mmol.(DES mol)⁻¹ et différentes concentrations de NH₄Cl.

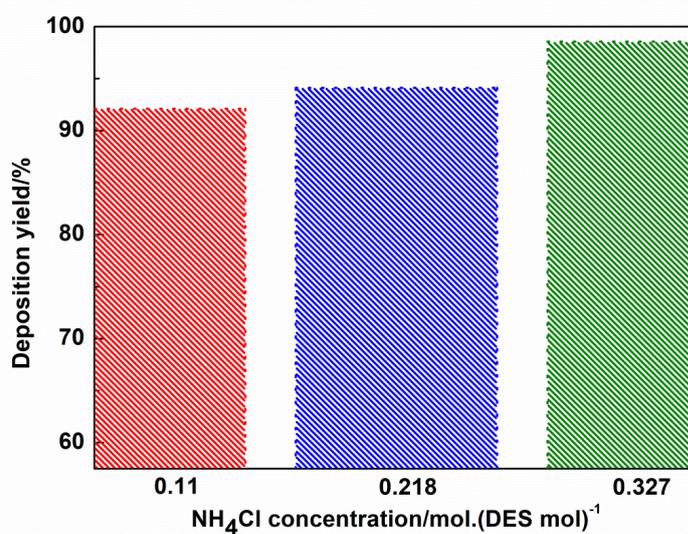


Figure III. 11 : Rendement du dépôt de bismuth en fonction de la concentration de chlorure d'ammonium à 80 °C.

II. Effet de la température

La Figure III. 12 montre les voltammogrammes enregistrés à différentes températures : les densités de courant cathodique et anodique varient avec la température. Comme observé

Chapitre III : Électrodéposition du bismuth en milieu DES

précédemment, la conductivité ionique modifiée par l'ajout de NH_4Cl augmente avec la température ce qui facilite le transport des espèces Bi(III) par diffusion dans l'électrolyte à la fois pour l'électrodéposition du bismuth et pour son retour en solution après l'oxydation du dépôt. La température a également un effet direct sur le rendement de dépôt du bismuth. La Figure III. 13 indique que le rendement de dépôt augmente considérablement avec l'augmentation de la température pour différentes concentrations en NH_4Cl . Ceci est également expliqué par la relation de Stokes-Einstein mentionnée plus loin dans ce chapitre, équation (III.15), montrant que le coefficient de diffusion est proportionnel à la température.

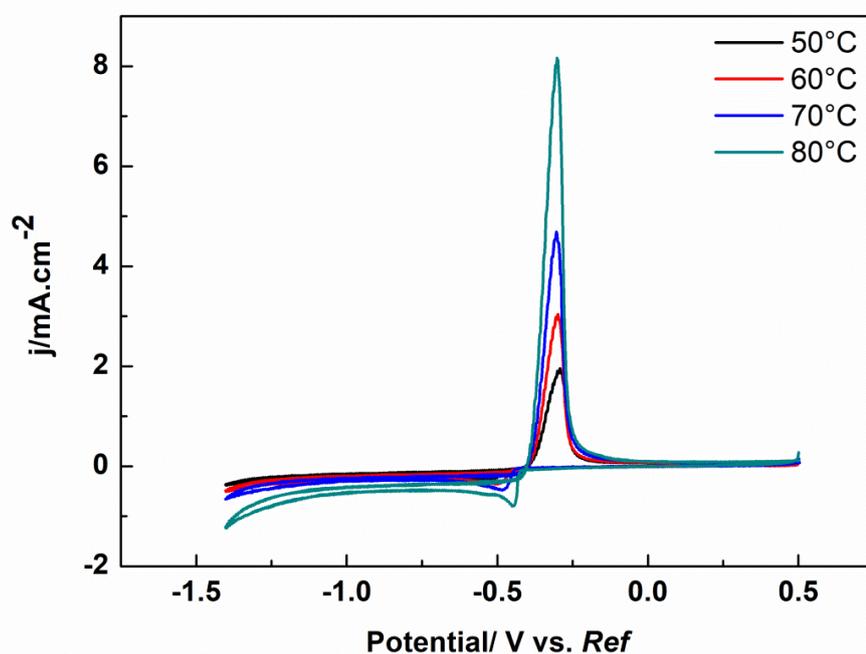


Figure III. 12 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur l'électrode GC pour la Reline contenant BiCl_3 $2,2\text{ mmol}\cdot(\text{DES mol})^{-1}$ et NH_4Cl $0,327\text{ mol}\cdot(\text{DES mol})^{-1}$ à différentes températures.

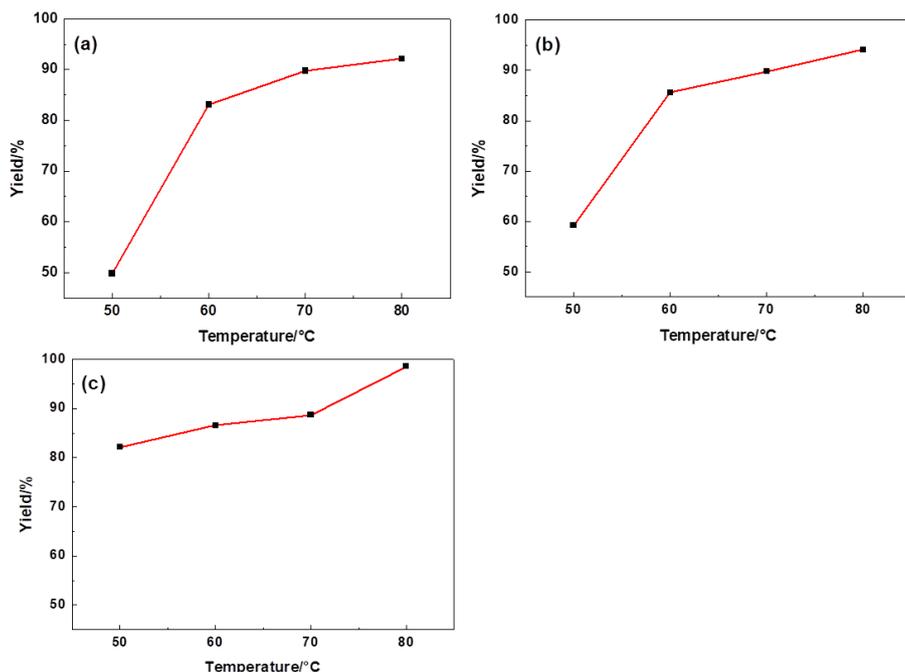


Figure III. 13 : Rendements de dépôt à différentes températures pour la Reline contenant BiCl_3 $2,2 \text{ mmol} \cdot (\text{DES mol})^{-1}$ et NH_4Cl à : (a) $0,11$, (b) $0,218$ et (c) $0,327 \text{ mol} \cdot (\text{DES mol})^{-1}$

V.2.2 Chronoampérométrie

Afin de comprendre le mécanisme de nucléation/croissance du bismuth dans les conditions étudiées, des courbes chronoampérométriques sont enregistrées pour chaque concentration de chlorure d'ammonium depuis un potentiel où aucun phénomène faradique n'est observé jusqu'à un potentiel suffisamment cathodique pour provoquer la nucléation du bismuth. Comme le montre l'encart de la Figure III. 14 : Tracé théorique et expérimental pour l'électrodéposition du bismuth selon le modèle de Scharifker-Hills obtenu à différents potentiels pour la Reline contenant BiCl_3 $2,2 \text{ mmol} \cdot (\text{DES mol})^{-1}$ et NH_4Cl à : (a) $0,11$, (b) $0,218$, (c) $0,327 \text{ mol} \cdot (\text{DES mol})^{-1}$ à 80°C . Les encarts montrent les transitoires courant-temps chronoampérométriques correspondants. (d) représente les tracés de Cottrell pour les données chronoampérométriques enregistrées pour le mélange (c), toutes les courbes présentent typiquement le même comportement qu'une réaction limitée par la diffusion. La forte diminution du courant au moment de l'imposition du potentiel est attribuée à la charge de la double couche [48]. Elle est suivie d'une augmentation rapide de la densité de courant jusqu'à atteindre une valeur maximale (j_m) correspondant à un temps maximal (t_m) ; Scharifker et Hills ont proposé un modèle mathématique pour une modélisation tridimensionnelle (3D) du processus de nucléation/croissance incluant une nucléation instantanée et progressive [49]. Le rapport au

Chapitre III : Électrodéposition du bismuth en milieu DES

carré entre le courant limite de diffusion (j_L) et le courant maximal (j_m) est donné en fonction du rapport entre le temps appliqué expérimentalement (t) et (t_m) comme décrit dans les équations (III.11 et III.12 pour la nucléation instantanée et progressive, respectivement).

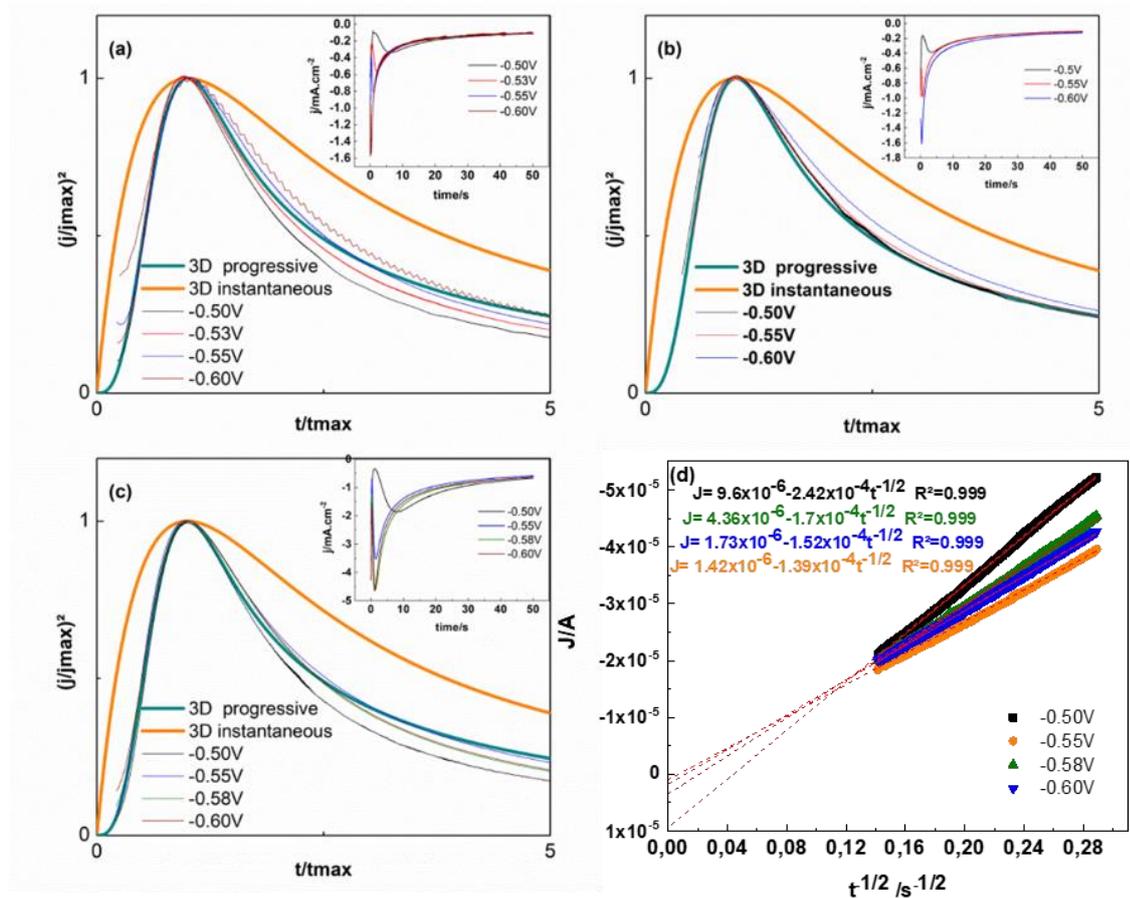


Figure III. 14 : Tracé théorique et expérimental pour l'électrodéposition du bismuth selon le modèle de Scharifker-Hills obtenu à différents potentiels pour la Reline contenant $BiCl_3$ $2,2 \text{ mmol.}(DES \text{ mol})^{-1}$ et NH_4Cl à : (a) 0,11, (b) 0,218, (c) 0,327 $\text{mol.}(DES \text{ mol})^{-1}$ à $80^\circ C$. Les encarts montrent les transitoires courant-temps chronoampérométriques correspondants. (d) représente les tracés de Cottrell pour les données chronoampérométriques enregistrées pour le mélange (c)

Les données expérimentales des transitoires courant-temps pour chaque concentration de chlorure d'ammonium sont comparées au modèle théorique dans la Figure III.14. Il apparaît que la teneur en chlorure d'ammonium n'influence pas le mode de nucléation du bismuth. Dans tous les cas, l'électrodéposition de bismuth adopte un mode de nucléation/croissance progressive 3D ce qui signifie que les sites actifs sont activés progressivement au cours du temps.

Pour confirmer la valeur déterminée pour le coefficient de diffusion à $80^\circ C$ dans le DES avec $0,327 \text{ mol.}(DES \text{ mol})^{-1}$ de NH_4Cl , l'équation de Cottrell, (équation II.6) a été utilisée en chronoampérométrie. Le résultat est donné dans la Figure III. 14d pour les différentes surtensions utilisées. Pour un saut de potentiel à $-0,50V$ vs ref (Figure III. 14c), la zone de courant correspondant à la diffusion est entachée par le courant de germination progressive

lente ($N(t)$ donné par l'équation III.3 avec a faible dans notre cas). Pour cette raison, il convient d'opérer à forte surtension afin d'obtenir une surface rapidement recouverte par les germes de bismuth dont les zones de diffusion hémisphériques percolent (théorème d'Avrami) ce qui produit l'équivalent d'une zone de diffusion plane au niveau de l'électrode. Finalement, une valeur de $2,26 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a été obtenue à partir du tracé de Cottrell, (Fig. III.14d), pour la surtension la plus élevée (-0.6V vs. ref). On trouve ainsi une valeur proche de celle déterminée en voltammétrie pour le coefficient de diffusion.

V.2.3 Coefficient de diffusion des espèces Bi(III) : discussion

Nous avons déterminé à l'aide de la voltammétrie et de la chronoampérométrie le coefficient de diffusion des espèces Bi(III) : les deux valeurs trouvées sont comparables. Il s'agit ici de comparer ces dernières avec un modèle macroscopique en utilisant différentes sources bibliographiques.

Selon l'équation de Stokes-Einstein, équation (III.15), valable pour la diffusion de particules sphériques à travers un fluide newtonien avec un faible nombre de Reynolds, le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la viscosité [50] :

$$D = k_B T / 6\pi\eta r \quad (\text{III.15})$$

dans laquelle D est le coefficient de diffusion, k_B est la constante de Boltzmann, r représente le rayon hydrodynamique de l'espèce électroactive et η est la viscosité dynamique de l'électrolyte. L'ion BiCl_6^{3-} présentant une structure octaédrique, on peut légitimement assimiler son rayon hydrodynamique à une sphère dont le rayon est, au moins en première approximation, égal à celui du bismuth et deux fois celui du chlore. En prenant les distances atomiques du chlore et du bismuth dans le Kittel [51], on obtient $r = 3,555 \text{ \AA}$. La viscosité dynamique ayant été étudiée par exemple par Agieienko et Buchner [52], la valeur pour la Reline pure à 80°C est de $35,41 \text{ mPas}$. Avec ces données, la valeur estimée du coefficient de diffusion pour Bi(III) est de $2,05 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valeur tout à fait comparable avec nos valeurs déterminées par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie.

V.3 Morphologie et structure des dépôts de bismuth

L'électrodéposition du bismuth a été réalisée dans les différents bains sur des pastilles de cuivre d'une surface de 1cm^2 . Des dépôts de 3600 s à 80°C ont été réalisés à -0.55V vs.ref . Les courants de réduction de chaque dépôt en fonction du temps ont été enregistrés et sont représentés sur la Figure III. 15d. La densité de courant augmente avec la concentration en chlorure d'ammonium.

Chapitre III : Électrodéposition du bismuth en milieu DES

Pour la plus faible teneur en NH_4Cl , la densité de courant reste à une valeur relativement faible, mais lorsque la concentration s'accroît, le courant augmente progressivement au cours du temps ce qui suggère une nucléation plus importante et donc une augmentation de la surface du dépôt de bismuth. Les images MEB obtenues dans chaque cas sont présentées dans la Figure III. 15. Pour la plus faible teneur en chlorure d'ammonium (Figure III. 15a), le dépôt n'est pas homogène et présente quelques porosités alors que pour les deux autres teneurs (Figure III. 15b et c) les dépôts semblent être plus compacts avec des géométries de grains bien définies. La taille des grains diminue à une concentration élevée de NH_4Cl ce qui suggère que le taux de nucléation est plus élevé. L'analyse EDS (Figure III. 16) révèle la présence de bismuth et de pics de faible intensité liés au carbone et à l'oxygène résiduel dû au rinçage de l'échantillon.

La Figure III. 17 montre les diffractogrammes des rayons X (XRD) des films minces de bismuth électrodéposés. Tous les pics peuvent être attribués au substrat de cuivre et au bismuth [33, 53, 54]. Pour les dépôts réalisés dans des bains contenant 0,11 et 0,218 mol.(DES mol)⁻¹ de chlorure d'ammonium, seule une texture (012) est visible alors que, pour le bain ayant la plus forte teneur en NH_4Cl (0,327 mol.(DES mol)⁻¹), plusieurs autres pics apparaissent. L'intensité de la réflexion correspondant au plan réticulaire (012) augmente avec l'augmentation de la teneur en NH_4Cl démontrant que la nucléation/croissance du bismuth dans ces conditions a une orientation préférentielle selon ce plan réticulaire. En effet, les rapports d'intensité entre la réflexion (012) et les autres pics sur la Figure III. 17 sont inférieurs à ceux de la fiche technique du bismuth N° 04-006-7762 qui peut être trouvée sur l'International Center for Diffraction Data (ICDD®). Comme observé par les caractérisations MEB, l'augmentation de la teneur en NH_4Cl dans le bain accroît la densité de grains de bismuth bien ordonnés.

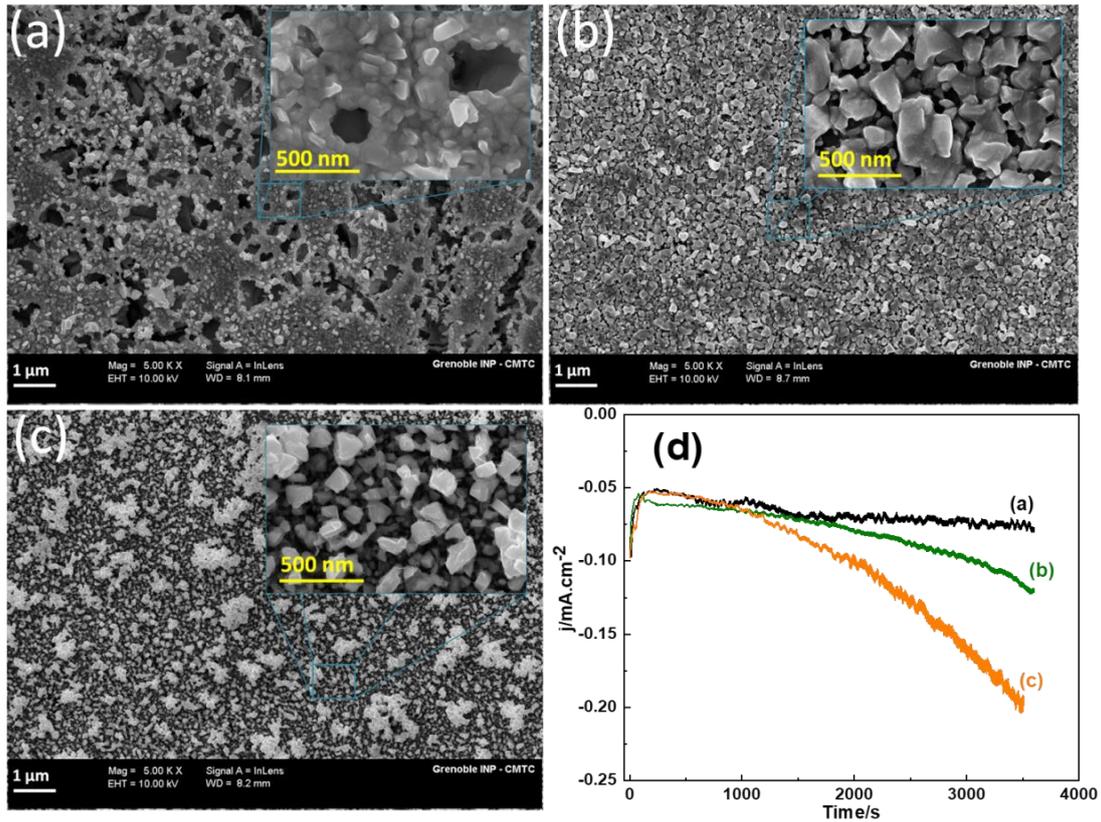


Figure III. 15 : Images MEB de films minces de bismuth déposés sur un substrat de cuivre pour une Reline contenant BiCl_3 2,2 mmol.(DES mol)⁻¹ et NH_4Cl à : (a) 0,11, (b) 0,218 et (c) 0,327 mol.(DES mol)⁻¹ ($E = -0,55\text{V vs. Ref}$, $t = 3600\text{s}$, $T = 80^\circ\text{C}$) et (d) représente les données chronoampérométriques enregistrées pendant l'électrolyse.

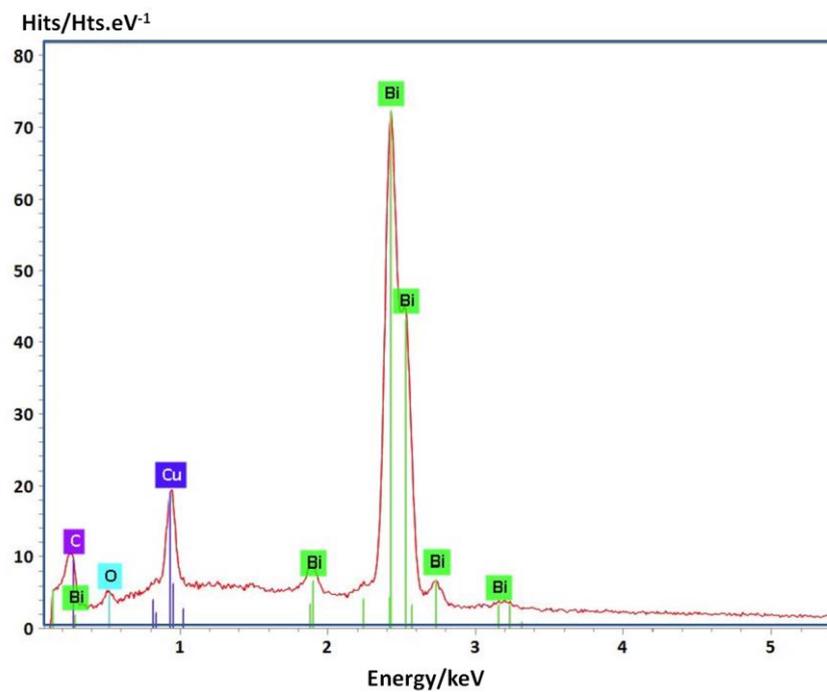


Figure III. 16 : Spectre EDS du bismuth déposé par électrolyse.

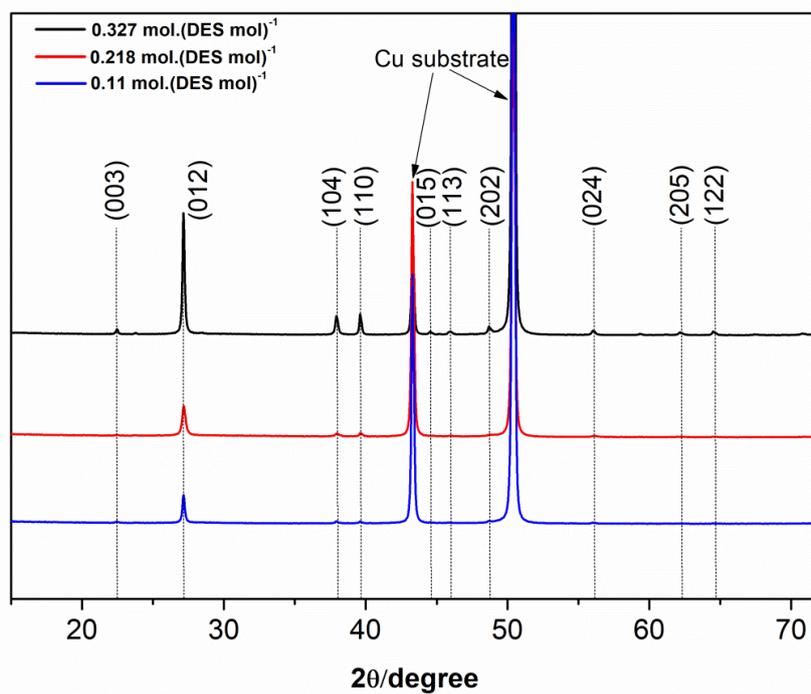


Figure III. 17 : Diffractogrammes du bismuth électrodéposé avec différentes concentrations de NH_4Cl .

VI Conclusion

Dans cette étude, le comportement électrochimique du bismuth dans la Reline avec un excès de chlorure d'ammonium a été étudié. Dans un premier temps, des analyses FT-IR ont été réalisées afin de détecter d'éventuelles modifications de la structure moléculaire du solvant eutectique profond ; il s'est avéré qu'aucune modification significative ne s'est produite. La calorimétrie à balayage différentiel a montré, d'une part, un léger déplacement du point de fusion du DES (de 14 à 17°C) avec l'ajout de chlorure d'ammonium et l'apparition de pics exothermiques lorsque les échantillons sont analysés à faible vitesse de balayage, ce qui n'est pas le cas à plus grande vitesse. Comme pour les autres analyses portant sur la physico-chimie de l'électrolyte, les analyses thermogravimétriques prouvent que l'ajout de chlorure d'ammonium ne modifie pas la température de dégradation du mélange. Dans un deuxième temps, l'étude voltampérométrique indique que l'électrodéposition de bismuth est un processus quasi-réversible contrôlé par la diffusion des espèces. Les résultats chronoampérométriques démontrent que la nucléation du bismuth est une nucléation 3D progressive quelle que soit la quantité de chlorure d'ammonium ; toutefois des concentrations plus élevées de chlorure d'ammonium ont conduit à une densité de nucléation plus importante et à une taille de grains correspondante plus petite comme le révèlent les images MEB. La spectroscopie EDS et la diffraction des rayons X ont confirmé que les dépôts étaient du bismuth pur qui croît dans une orientation cristallographique bien définie. Ce phénomène se traduit, en DRX, par un caractère de plus en plus prononcé du diffractogramme d'une poudre de bismuth.

Références

- [1] N. Kanani, *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*, Elsevier, 2004.
- [2] W.J. Lorenz, G. Staikov, 2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization — an atomistic view by in situ STM, *Surface Science*. 335 (1995) 32–43.
- [3] L.P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, L. D’Urzo, A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition, *International Journal of Electrochemical Science*. 3 (2008) 356–408..
- [4] A. Milchev, *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*, Springer Science & Business Media, 2002.
- [5] M. Paunovic, & M. Schlesinger. *Fundamentals of electrochemical deposition*. John Wiley & sons. (2006)
- [6] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I General Theory, *The Journal of Chemical Physics*. 7 (1939) 1103–1112.
- [7] B.R. Scharifker, J. Mostany, Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 177 (1984) 13–23.
- [8] T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chemical Reviews*. 99 (1999) 2071–2084.
- [9] A. Modaressi, H. Sifaoui, M. Mielcarz, U. Domańska, M. Rogalski, Influence of the molecular structure on the aggregation of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 302 (2007) 181–185.
- [10] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*. 439 (2006) 831–834.
- [11] A. Chapeaux, L.D. Simoni, M.A. Stadtherr, J.F. Brennecke, Liquid Phase Behavior of Ionic Liquids with Water and 1-Octanol and Modeling of 1-Octanol/Water Partition Coefficients, *Journal of Chemical & Engineering Data*. 52 (2007) 2462–2467.
- [12] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chemical Communications*. (2003) 70–71.
- [13] A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids, *Journal of the American Chemical Society*. 126 (2004) 9142–9147.
- [14] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chemical Reviews*. 114 (2014) 11060–11082.

- [15] A.P. Abbott, K.J. McKenzie, Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 8 (2006) 4265–4279.
- [16] D.R. MacFarlane, A.P. Abbott, F. Endres, *Electrodeposition from ionic liquids*, Wiley Online Library, 2008.
- [17] K. Haerens, E. Mattheijs, K. Binnemans, B. Van der Bruggen, Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues, *Green Chemistry*. 11 (2009) 1357–1365.
- [18] J. Sanderson, C.A. Bayse, The Lewis acidity of bismuth(III) halides: a DFT analysis, *Tetrahedron*. 64 (2008) 7685–7689.
- [19] S. Wang, X. Peng, L. Zhong, S. Jing, X. Cao, F. Lu, R. Sun, Choline chloride/urea as an effective plasticizer for production of cellulose films, *Carbohydrate Polymers*. 117 (2015) 133–139.
- [20] J.H. Park, K.W. Oh, H.-M. Choi, Preparation and characterization of cotton fabrics with antibacterial properties treated by crosslinkable benzophenone derivative in choline chloride-based deep eutectic solvents, *Cellulose*. 20 (2013) 2101–2114.
- [21] A. Pandey, S. Pandey, Solvatochromic Probe Behavior within Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents: Effect of Temperature and Water, *The Journal of Physical Chemistry B*. 118 (2014) 14652–14661.
- [22] S. Zhu, H. Li, W. Zhu, W. Jiang, C. Wang, P. Wu, Q. Zhang, H. Li, Vibrational analysis and formation mechanism of typical deep eutectic solvents: An experimental and theoretical study, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 68 (2016) 158–175.
- [23] D. Yue, Y. Jia, Y. Yao, J. Sun, Y. Jing, Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea, *Electrochimica Acta*. 65 (2012) 30–36.
- [24] N. Delgado-Mellado, M. Larriba, P. Navarro, V. Rigual, M. Ayuso, J. García, F. Rodríguez, Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis, *Journal of Molecular Liquids*. 260 (2018) 37–43.
- [25] P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, *Thermochimica Acta*. 424 (2004) 131–142.
- VII [26] X. Meng, K. Ballerat-Busserolles, P. Husson, J.-M. Andanson, Impact of Water on the Melting Temperature of Urea + Choline Chloride Deep Eutectic Solvent, *New Journal of Chemistry*. 40 (2016) 4492–4499
- [27] E.A.M. Cherigui, K. Sentosun, M.H. Mamme, M. Lukaczynska, H. Terryn, S. Bals, J. Ustarroz, On the Control and Effect of Water Content during the Electrodeposition of Ni Nanostructures from Deep Eutectic Solvents, *The Journal of Physical Chemistry C*. 122 (2018) 23129–23142.

- [28] R. Li, Q. Dong, J. Xia, C. Luo, L. Sheng, F. Cheng, J. Liang, Electrodeposition of composition controllable Zn Ni coating from water modified deep eutectic solvent, *Surface and Coatings Technology*. 366 (2019) 138–145.
- [29] M. Nahra, E. Chainet, L. Svecova, L. Cointeaux, I. Billard, Reliability of Arrhenius and several VTF laws to describe the effect of TaF₅ addition onto the transport properties of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Fluid Phase Equilibria*. 415 (2016) 101–109.
- [30] A.A. Shamsuri, *Ionic Liquids : Preparations and Limitations*, Makara of Science Series 14 (2011).
- [31] M. Badea, A. Cojocaru, L. Anicai,. Electrode processes in ionic liquid solvents as mixtures of choline chloride with urea, ethylene glycol or malonic acid. *UPB Sciences. Bulletin. Series B*, 76 (2014) 21–32.
- [32] L. Bu, D. Liu, Z. Wei, Z. Ma, Physicochemical properties of Bi-containing ionic liquid analogs based on choline chloride, *Chemical Research in Chinese Universities*. 33 (2017) 929–933.
- [33] L.-Y. Hsieh, J.-D. Fong, Y.-Y. Hsieh, S.-P. Wang, I.-Wen. Sun, Electrodeposition of Bismuth in a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent under Ambient Atmosphere., *Journal of the Electrochemical. Society*. 165 (2018) D331–D338.
- [34] F. Golgovici, A. Cojocaru, C. Agapescu, Y. Jin, M. Nedelcu, W. Wang, T. Visan, Electrodeposition of bismuth, tellurium and antimony from ionic liquids based on choline chloride and urea as thermoelectric films, *Studia Univ. Babeş Bolyai Chemia* 54 (2009) 175–188.
- [35] F. Golgovici, A. Cojocaru, M. Nedelcu, T. Visan, Voltammetric and impedance studies of electrodeposition of Te and its binary compounds, *Chalcogenic Letter*, 6 (2009) 323–333.
- [36] F.S. Mjalli, O.U. Ahmed, Characteristics and intermolecular interaction of eutectic binary mixtures: Reline and Glyceline, *Korean Journal of Chemical Engineering*. 33 (2016) 337–343.
- [37] K.W. Fung, M. Begun, G.Mamantov, Raman spectra of molten bismuth trichloride and antimony trichloride and of their mixtures with potassium chloride or aluminum trichloride, *Inorganic Chemistry* 12 (1973) 53–57.
- [38] B. Benfedda, N. Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, Electrodeposition and characterization of manganese–bismuth system from chloride based acidic bath, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 1275–1282.
- [39] H. Nikol, A. Vogler, Photoluminescence of Antimony(III) and Bismuth(III) Chloride Complexes in Solution, *Journal of the American Chemical Society* 23 (1991) 8988–8990.
- [40] G.P. Haight, B.Y. Ellis, Solubility studies on substituted ammonium salts of halide complexes. IV. Tristetramethylammonium enneachlorodiantimonate(III), *Inorganic Chemistry* 4 (1965) 249–250.

- [41] L. Vieira, J. Burt, P.W. Richardson, D. Schloffer, D. Fuchs, A. Moser, P.N. Bartlett, G. Reid, Bernhard. Gollas, Tin, Bismuth, and Tin-Bismuth Alloy Electrodeposition from Chlorometalate Salts in Deep Eutectic Solvents., *Chemistry Open*. 6 (2017) 393–401.
- [42] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, Electrochemical nucleation: Part IV. Electrodeposition of copper onto vitreous carbon, *Journal of Electroanalytical Chemistry Interfacial Electrochemistry* 184 (1985) 357–369.
- [43] E. Sandnes, M.E. Williams, U. Bertocci, M.D. Vaudin, G.R. Stafford, Electrodeposition of bismuth from nitric acid electrolyte, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 6221–6228.
- [44] L. Zhou, Y. Dai, H. Zhang, Y. Jia, J. Zhang, C. Li, Nucleation and Growth of Bismuth Electrodeposition from Alkaline Electrolyte, *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 33 (2012) 1541–1546.
- [45] X. Cao, L. Xu, Y. Shi, Y. Wang, X. Xue, Electrochemical behavior and electrodeposition of cobalt from choline chloride-urea deep eutectic solvent, *Electrochimica Acta*. 295 (2019) 550–557.
- [46] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed, Wiley, New York, 2001.
- [47] H. Matsuda, Y. Ayabe, Zur Theorie der Randles-Sevčik'schen Kathodenstrahl-Polarographie, *Zeitschrift Für Elektrochemie, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*. 59 (1955) 494–503.
- [48] X. Xie, X. Zou, X. Lu, C. Lu, H. Cheng, Q. Xu, Z. Zhou, Electrodeposition of Zn and Cu–Zn alloy from ZnO/CuO precursors in deep eutectic solvent, *Applied Surface Science*. 385 (2016) 481–489.
- [49] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochimica Acta*. 28 (1983) 879–889.
- [50] C.C. Miller, The Stokes-Einstein Law for Diffusion in Solution, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 106 (1924) 724–749.
- [51] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed, Wiley, Hoboken, NJ, 2005.
- [52] V. Agieienko, R. Buchner, Variation of density, viscosity, and electrical conductivity of the deep eutectic solvent reline, composed of choline chloride and urea at a molar ratio of 1: 2, mixed with dimethylsulfoxide as a cosolvent, *Journal of Chemical & Engineering Data*. 65 (2020) 1900–1910.
- [53] S. Boudinar, N. Benbrahim, B. Benfedda, A. Kadri, L. Hamadou, Electrochemical nucleation and optical characterization of highly oriented Bi clusters on Cu substrate, *Thin Solid Films*. 684 (2019) 68–77.
- [54] S. Gupta, R. Singh, G. Agarwal, K. Ray, S.L. Kothari, A.S. Verma, V.K. Saraswat, K. Awasthi, M. Kumar, Electrochemical hydrogen evolution and storage studies on bismuth nano hexagons, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (2018) 21642–21648.

Chapitre IV : Electrodeposition du manganèse en milieu DES

I. Introduction

Le manganèse est un métal de transition et il est antiferromagnétique dans son état fondamental. Toutefois, comme sa température de Néel correspondant à la transition antiferromagnétique/paramagnétique est de 100K [1], on le considérera paramagnétique dans le domaine de température pour la thèse.

Il est habituellement utilisé comme composant d'alliages dans divers domaines technologiques tels que la protection contre la corrosion. Par exemple, les alliages non ferreux de manganèse avec l'étain [2], le cuivre [3] et le zinc [4] présentent une excellente résistance à la corrosion. Le manganèse est également utilisé dans la fabrication de matériaux thermoélectriques [5] et magnétiques [6]. L'électrodéposition du manganèse n'est pas thermodynamiquement favorable en raison du potentiel standard du couple Mn^{2+}/Mn (-1,18V/ESH), mais elle a été largement étudiée en solution aqueuse et le plus souvent en présence d'additifs afin d'améliorer, entre autres, le rendement faradique et la qualité des dépôts. Dans tous les cas, les auteurs rapportent un faible rendement qui est dû à la présence d'autres phénomènes pendant la réduction du manganèse tels que le dégagement de dihydrogène et la formation d'hydroxydes de manganèse à la cathode sans compter la formation de dioxyde de manganèse à l'anode.

Les solvants eutectiques profonds (DESs) ont suscité une attention considérable de la part des chercheurs au cours des dernières années car, en plus d'avoir l'avantage d'être moins chers que les liquides ioniques et plus respectueux de l'environnement, les DESs ont la particularité d'être faciles à synthétiser. Malgré ces faits, seules quelques études ont été réalisées sur l'électrodéposition de manganèse à partir de DESs. Pereira et al. [2] ont effectué une électrodéposition du manganèse sur un substrat de nickel à partir du mélange chlorure de choline/éthylène glycol (ChCl:EG) (Ethaline) et de chlorure de choline/urée (ChCl:U) (Reline) ; ils ont obtenu des revêtements poudreux, fibreux et amorphes. Sides et al. [7] ont étudié l'effet de la glycine sur l'électrodéposition du manganèse à partir du mélange ChCl:U sur une électrode à disque tournant (RDE) ; ils ont conclu que la présence de glycine inhibe le courant de réduction du manganèse. Plus récemment, Guo et al. [8] ont étudié l'effet de la thiourée (TU) sur les processus de nucléation et de croissance du manganèse en utilisant l'Ethaline comme électrolyte ; ils ont montré que la thiourée peut influencer sur différents paramètres tels que l'orientation cristallographique, la forme et la taille des cristaux, etc.

Dans ce chapitre, nous rapportons l'effet du chlorure d'ammonium sur les mécanismes d'électrodéposition, de nucléation et de croissance du manganèse à partir du solvant eutectique profond Chlorure de choline/ éthylène glycol (Ethaline). Le choix a porté sur ce DES à cause des résultats non concluants obtenue dans la Reline : les dépôts réalisés dans ce dernier se détachaient lors du rinçage. A cela s'ajoute une différence importante entre les densités de courant que l'on obtient en voltammétrie cyclique pour la Reline et l'Ethaline due à une différence importante des conductivités ioniques des deux DESs (Figure IV. 1).

Différents modèles théoriques d'électrocristallisation ont été utilisés et les paramètres électrochimiques d'intérêt ont été déterminés. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) ont par ailleurs été utilisées pour analyser la morphologie et la structure des dépôts.

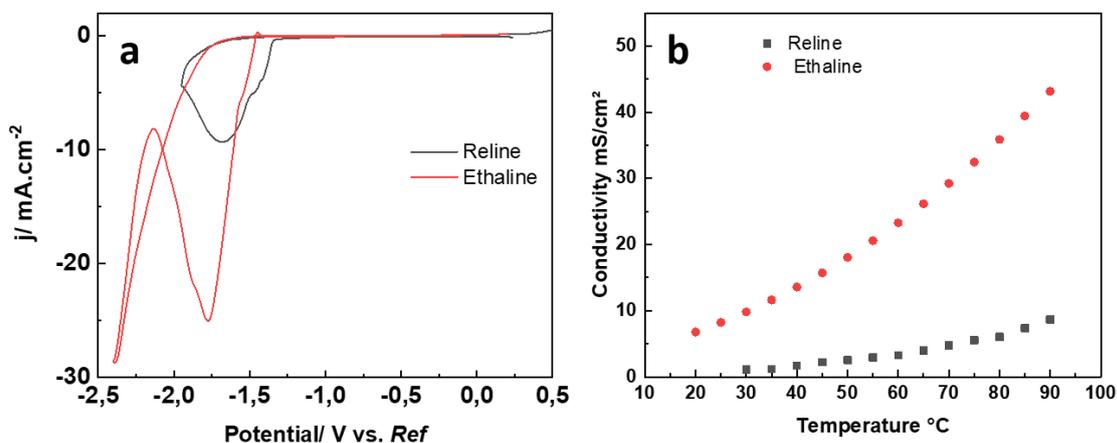


Figure IV. 1 : a) Voltammogrammes cycliques réalisés sur carbone vitreux dans les DESs : Reline (noir) et Ethaline (rouge) contenant, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ $0,218 \text{ mol. (DES mol)}^{-1}$ et NH_4Cl $0,218 \text{ mol. (DES mol)}^{-1}$ à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et 20 mV.s^{-1} . b) Variation des conductivités ioniques de la Reline et l'Ethaline en fonction de la température.

II. Etude potentiodynamique

Le comportement du manganèse dans l'Ethaline contenant $0,218 \text{ mol. (DES mol)}^{-1}$ de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ avec différentes concentrations de chlorure d'ammonium a été étudié par des mesures voltammétriques sur carbone vitreux, comme le montre la Figure IV. 2. Le balayage en potentiel a été effectué à 20 mV.s^{-1} et la cellule électrochimique a été maintenue à $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

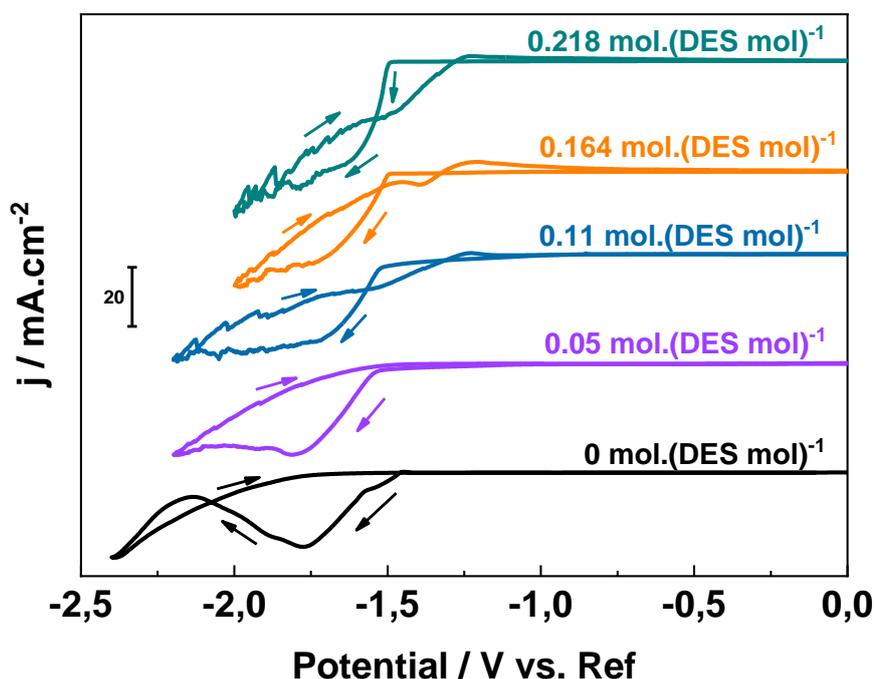


Figure IV. 2 : Voltammogrammes cycliques réalisés sur carbone vitreux pour l'Ethaline contenant $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0,218 \text{ mol.}(\text{DES mol})^{-1}$ et différentes concentrations de NH_4Cl à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} .

Dans tous les cas, on observe la présence de vagues cathodiques évidentes attribuées à la réduction électrochimique des espèces $\text{Mn}(\text{II})$ en $\text{Mn}(0)$, mais aucune vague anodique associée n'est obtenue lors le balayage en retour. Cette caractéristique suggère que la réaction d'électroréduction du manganèse est un processus totalement irréversible [9]. L'introduction de chlorure d'ammonium favorise manifestement le processus de réduction ; en effet, la densité de courant du pic cathodique augmente lors de l'augmentation de la concentration en NH_4Cl comme le démontre la Figure IV. 3b. Le potentiel de début de réduction se déplace légèrement vers des potentiels plus cathodiques (Figure IV. 3a). De plus, une boucle de courant est observée au balayage retour par rapport au balayage dans le sens de la réduction qui est caractéristique d'un processus de nucléation [10]. Il est probable que l'ajout de chlorure d'ammonium puisse affecter la cinétique de cristallisation du manganèse : l'ajout de chlorure d'ammonium augmente la surtension de dépôt du manganèse à la manière d'une complexation plus forte des espèces $\text{Mn}(\text{II})$ par les chlorures.

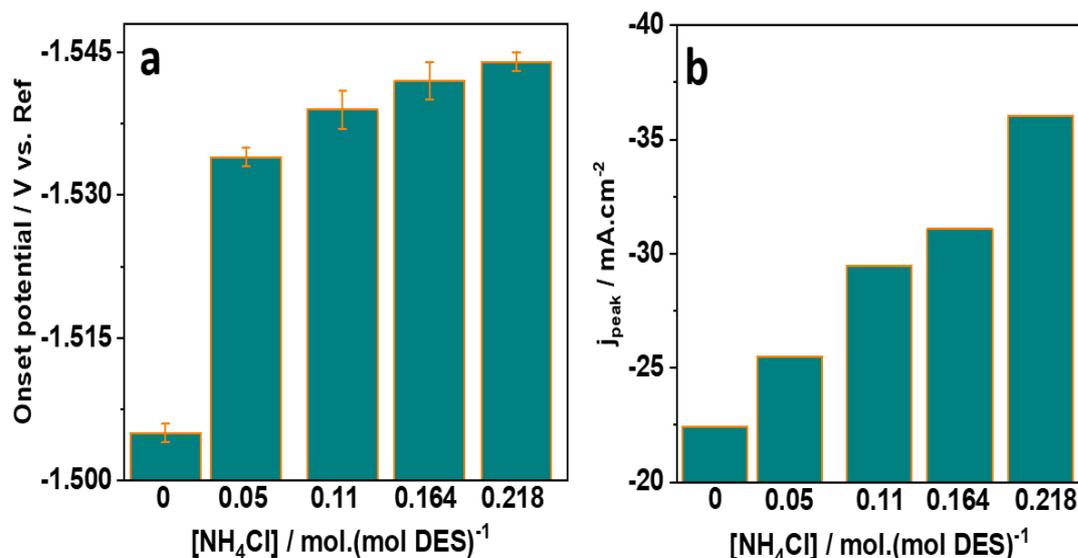


Figure IV. 3 : a) Evolution du potentiel de début de réduction du manganèse en fonction de la concentration en chlorure d'ammonium. b) Evolution des densités de courant cathodiques en fonction de la concentration chlorure d'ammonium.

III. Etude potentiostatique

Pour réaliser l'étude des dépôts de manganèse, il convient dans un premier temps d'analyser la nucléation et la croissance des germes de manganèse corrélativement aux mécanismes de réduction des espèces Mn(II) et de tenir compte de l'effet de l'ajout des chlorures d'ammonium sur les premières étapes de réduction. L'étude expérimentale est menée par chronoampérométrie avec une électrode en carbone vitreux, les chronoampérogrammes étant normalisés et comparés aux modèles théoriques de nucléation existant.

III.1. En l'absence de chlorure d'ammonium, aux temps courts et aux faibles surtensions

La Figure IV. 4a représente les transitoires de densités de courants globaux, $j_{\text{total}}(t)$, enregistrés sur carbone vitreux pendant la réduction du manganèse à différents potentiels dans l'Ethaline à 80 °C.

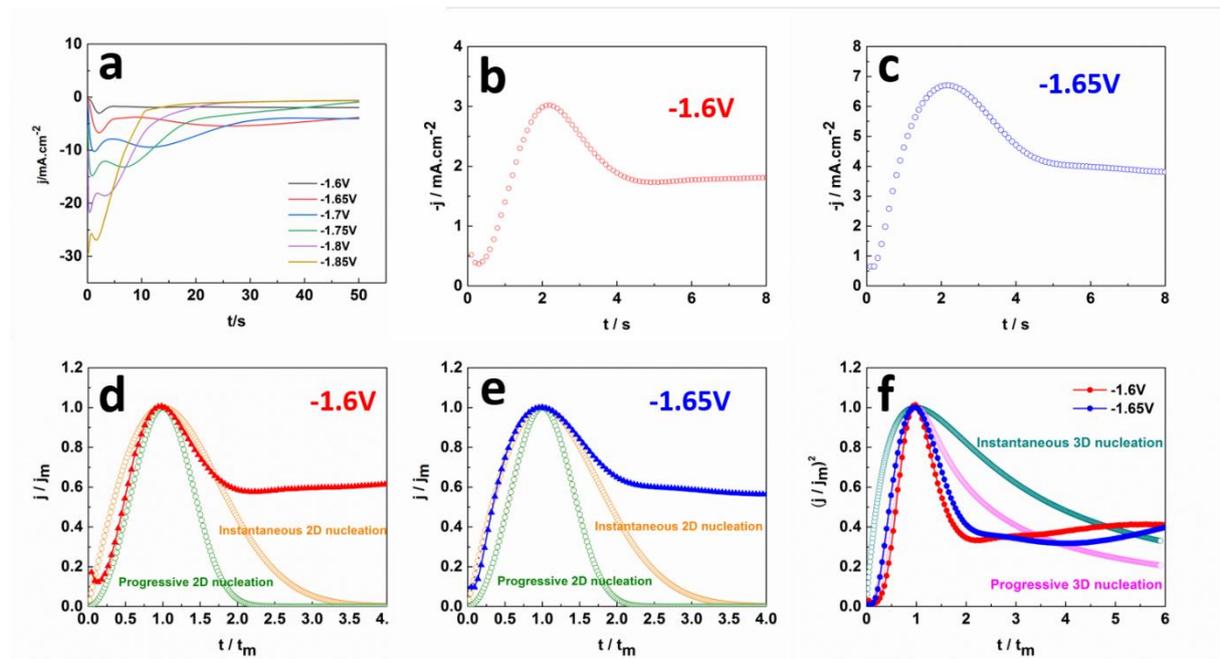


Figure IV. 4 : Transitoires de densités de courant potentiostatiques enregistrés dans l'Ethaline contenant 0,218 mol.(DES mol)⁻¹ MnCl₂.4H₂O à 80 °C pour différents potentiels appliqués. (a) Temps longs, (b et c) temps courts, (d et e) comparaison des formes adimensionnelles des transitoires de densité de courant potentiostatique avec les tracés théoriques pour une nucléation 2D instantanée et progressive, (f) Comparaison des formes non dimensionnelles des transitoires de densité de courant potentiostatique avec les tracés théoriques pour une nucléation 3D instantanée et progressive avec une croissance contrôlée par la diffusion.

En fonction du potentiel appliqué, la présence d'un ou deux pics de densité de courant peut être notée sur les tracés $j(t)$ respectifs (voir Figure IV. 4a). Pour les valeurs de temps courts (Figure IV. 4b et Figure IV. 4c), les tracés $j(t)$ sont formés par un pic de densité de courant bien résolu suivi d'un palier de courant en régime stationnaire. Ces pics ont été normalisés au moyen de leurs maxima de densité de courant respectifs (t_m, j_m) et comparés aux tracés théoriques (Figure IV. 4d et Figure IV. 4e), pour une nucléation et une croissance 2D instantanées (Eq IV.1) et progressives (Eq (IV.2)) [11–15].

$$\frac{j}{j_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left\{\frac{t^2-t_m^2}{t_m^2}\right\}\right] \quad (\text{IV.1})$$

$$\frac{j}{j_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left\{\frac{t^3-t_m^3}{t_m^3}\right\}\right] \quad (\text{IV.2})$$

Il devient évident que le tracé $j(t)$ enregistré à -1.60 V suit de près le mécanisme de nucléation progressive 2D tandis que celui obtenu à -1.65 V correspond mieux au mécanisme instantané ; cependant, les deux s'écartent des tracés théoriques pour $t/t_m > 2$ indiquant qu'une réaction concomitante (par exemple, la réduction de l'eau résiduelle) peut se produire sur la surface des germes de manganèse en croissance comme décrit par Palomar-Pardavé et al. [16]. Il est important de mentionner que par une procédure similaire, les tracés $j(t)$ des Figure IV. 4b et

Figure IV. 4c ont également été comparés avec des tracés adimensionnels pour une nucléation 3D instantanée (Eq. IV.3) et progressive (Eq. IV.4) avec une croissance contrôlée par la diffusion [16] ; cependant, ils ne correspondent pas de manière adéquate à ces tracés théoriques, voir Figure IV. 4f.

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \left(\frac{1.9542}{\frac{t}{t_m}}\right) \left\{1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (\text{IV. 3})$$

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \left(\frac{1.2254}{\frac{t}{t_m}}\right) \left\{1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right]\right\}^2 \quad (\text{IV.4})$$

Ainsi, pour $t \leq 8$ s et $E = -1,60$ V, le transitoire de la densité de courant potentiostatique serait analysé au moyen du modèle décrit par l'équation (IV.5) qui implique la nucléation 2D progressive du manganèse ($j_{2Dp-Li}(t)$) et la réduction simultanée de l'eau résiduelle ($j_{WR-sp}(t)$) à la surface des clusters en croissance ($S_{2Dp}(t)$) [17].

$$j(t) = j_{2Dp-Li}(t) + j_{WR-sp}(t) \quad (\text{IV.5})$$

Et pour $t \leq 8$ s et $E = -1,65$ V par l'équation (IV.6), associée à la nucléation 2D instantanée $j_{2Di-Li}(t)$ et la réduction de l'eau résiduelle $j_{WR-si}(t)$ à la surface des germes en croissance $S_{2Di}(t)$ [17].

$$j(t) = j_{2Di-Li}(t) + j_{WR-si}(t) \quad (\text{IV.6})$$

avec :

$$j_{2Dp-Li}(t) = P_1 t^2 \exp(-P_2 t^3) \quad (\text{IV.7})$$

$$j_{2Di-Li}(t) = P_3 t \exp(-P_4 t^2) \quad (\text{IV.8})$$

$$j_{WR-sp}(t) = P_5 S_{2Dp}(t) \quad (\text{IV.9})$$

$$j_{WR-si}(t) = P_5 S_{2Di}(t) \quad (\text{IV.10})$$

$$S_{2Dp}(t) = 1 - \exp(-P_2 t^3) \quad (\text{IV.11})$$

$$S_{2Di}(t) = 1 - \exp(-P_4 t^2) \quad (\text{IV.12})$$

$$P_1 = \frac{\pi n F M h a N_0 K_g^2}{\rho} \quad (\text{IV.13})$$

$$P_2 = \frac{\pi M^2 a N_0 K_g^2}{3 \rho^2} \quad (\text{IV.14})$$

$$P_3 = \frac{2 \pi n F M h N K_g^2}{\rho} \quad (\text{IV.15})$$

Chapitre IV : Électrodéposition du manganèse en milieu DES

$$P_4 = \frac{\pi M^2 N K_g^2}{\rho^2} \quad (\text{IV.16})$$

$$P_5 = n_{WR} F k_{WR} \quad (\text{IV.17})$$

où t est le temps, K_g est la constante de vitesse de la croissance des nuclei ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), M et ρ sont la masse molaire et la masse volumique du dépôt, respectivement ; h est la hauteur de la couche formée, a est la fréquence de nucléation, N est la densité de nuclei formés instantanément, N_0 est la densité du nombre de sites actifs disponibles pour le processus de nucléation sur la surface du substrat, $n_{WR}F$ est la charge molaire transférée pendant la réduction de l'eau et k_{WR} est la constante de vitesse de la réaction de réduction de l'eau sur la surface du dépôt de manganèse.

Les formes paramétrées des équations (IV.5) et (IV.6) sont données par les équations (IV.18) et (IV.19) respectivement :

$$j(t) = P_5 + (P_1 t^2 - P_5) \exp(-P_2 t^3) \quad (\text{IV.18})$$

$$j(t) = P_5 + (P_3 t - P_5) \exp(-P_4 t^2) \quad (\text{IV.19})$$

La Figure IV. 5 montre une comparaison des transitoires $j(t)$ expérimentaux enregistrés à -1,60V (Figure IV. 5.a) et -1,65 V (Figure IV. 5.b), pour $t \leq 8$ s avec les transitoires théoriques générés par le fit non-linéaire des équations (IV.18) et (IV.19) respectivement. Les deux sont adéquatement décrits par les modèles théoriques proposés dans ce travail. De plus, ces modèles décrits par les équations (IV.7) -(IV.10) permettent de déconvoluer la densité de courant totale en la contribution individuelle due à la nucléation 2D du manganèse et à la réduction de l'eau résiduelle sur les surfaces croissantes de ces nuclei en utilisant les valeurs calculées des paramètres rapportés dans le Tableau IV. 1. D'après les Figure IV. 5c et Figure IV. 5d, il ressort que les deux sont affectés par le potentiel appliqué.

Tableau IV. 1: Valeurs des différents paramètres obtenues après le fit non linéaire des équations (IV.18) et (IV.19) aux courbes $j(t)$ expérimentales rapportées dans les Figure IV. 4b et Figure IV. 4c respectivement.

-E / V	$P_1/ \text{mAcm}^{-2} \text{s}^{-2}$	P_2/ s^{-3}	$P_3/ \text{mAcm}^{-2} \text{s}^{-1}$	P_4/ s^{-2}	P_5/ mAcm^{-2}
1.60	1.17 ± 0.02	0.098 ± 0.003	-	-	1.80 ± 0.02
1.65	-	-	4.70 ± 0.04	0.171 ± 0.002	3.87 ± 0.02

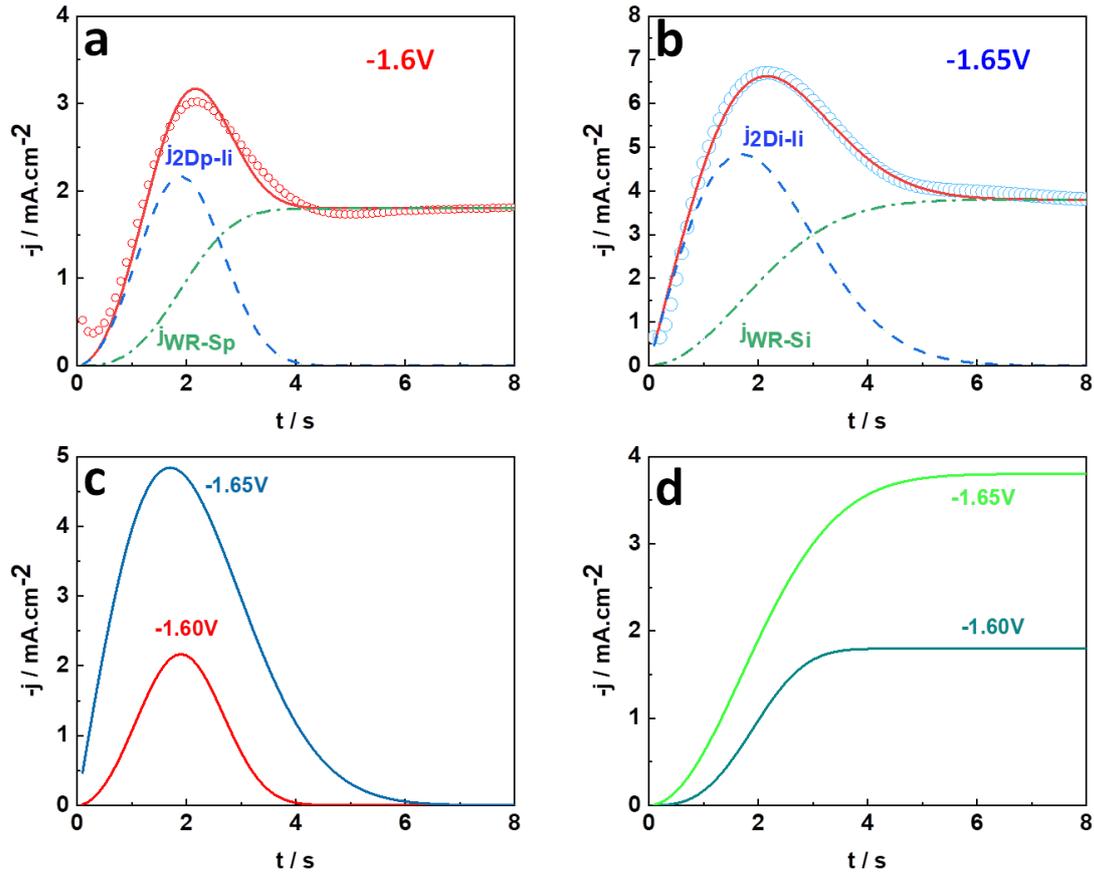


Figure IV. 5 : Comparaison des transitoires expérimentaux de densité de courant rapportés dans les Figure IV. 4b et Figure IV. 4c (points), avec les transitoires théoriques (lignes continues) générés par le fit non linéaire de l'équation (IV.18), pour $E=-1,60V$ et de l'équation (IV.19) pour $E -1,65V$ aux données expérimentales respectives. Les contributions individuelles dues à la nucléation 2D et à la réduction de l'eau résiduelle à la densité de courant totale sont également indiquées. Les Figure IV. 5.c et Figure IV. 5.d montrent l'effet du potentiel appliqué sur ces contributions.

III.2. En l'absence de chlorure d'ammonium, pour des temps plus longs et surtensions plus élevées

Dans ces conditions, les tracés $j(t)$ montrent la formation de deux pics de courant (voir la Figure IV. 4a). Le second pic dans ce tracé $j(t)$ normalisé a également été comparé aux tracés adimensionnels théoriques. A partir de cette comparaison, on peut noter que le second pic correspond également à un mécanisme de nucléation 2D instantanée, soit deux nucléations 2D successives. Par conséquent, le mécanisme suivant a été proposé pour l'analyse de l'ensemble du tracé $j(t)$ enregistré dans ces conditions :

$$j(t) = j_{2Di-Li}(t) + j_{2Di-Li-P_2}(t) + j_{WR-Si-P_2}(t) \quad (IV.20)$$

avec :

$$j_{2Di-Li-P_2}(t) = P_6(t + P_8)\exp(-P_7(t + P_8)^2) \quad (IV.21)$$

$$j_{WR-Si-P_2}(t) = P_5S_{2Di-P_2}(t) \quad (IV.22)$$

$$S_{2Di-P_2}(t) = 1 - \exp(-P_7(t + P_8)^2) \quad (IV.23)$$

La forme paramétrée de l'équation (IV.20) est donnée par l'équation (IV.24) :

$$j(t) = P_3 t \exp(-P_4 t^2) + P_5 + (P_6(t + P_8) - P_5) \exp(-P_7(t + P_8)^2) \quad (IV.24)$$

Les Figure IV. 6b et Figure IV. 7a montrent la comparaison des tracés $j(t)$ théoriques générés par le fit non linéaire de l'équation (IV.24) au tracé $j(t)$ expérimental rapporté dans la Figure IV. 4.a à -1,65 et -1,75V respectivement. Ces dernières illustrent également les contributions individuelles à la densité de courant totale, tandis que les Figure IV. 7c et Figure IV. 7d montrent l'effet du potentiel appliqué sur ces contributions.

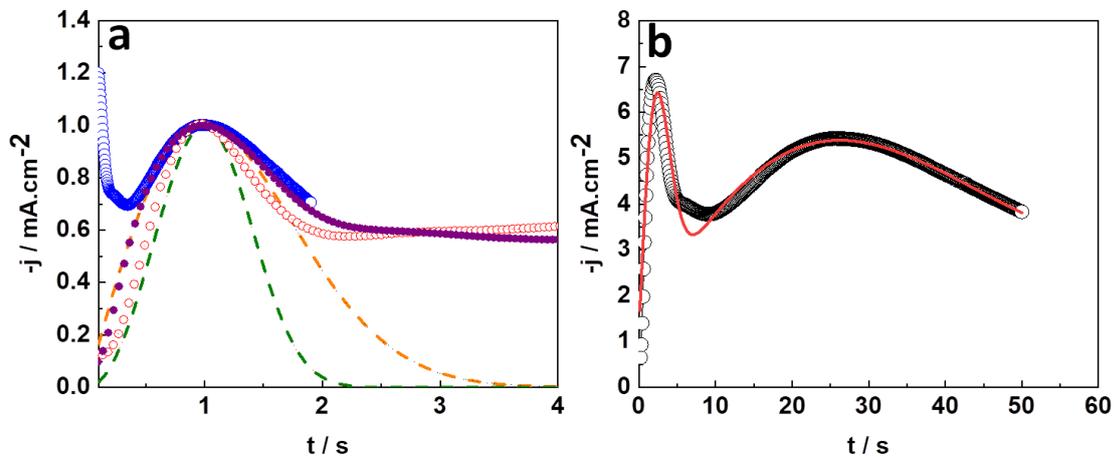


Figure IV. 6 : a) Comparaison des formes adimensionnelles du transitoire de densité de courant potentiostatique rapporté dans la Figure IV. 4a pour $E = -1,65V$ normalisé avec le maximum du premier pic (points violets) ou avec celui du second pic développé à des valeurs de temps plus élevées (points bleus) avec les tracés théoriques pour une nucléation 2D instantanée et progressive (lignes rouge et vert en pointillés respectivement). b) Comparaison des transitoires de densité de courant expérimentaux rapportés dans la Figure IV. 4a à $E = -1,65V$ (points noirs) avec le transitoire théorique (ligne rouge) généré par un fit non linéaire de l'équation IV.9 des données expérimentales.

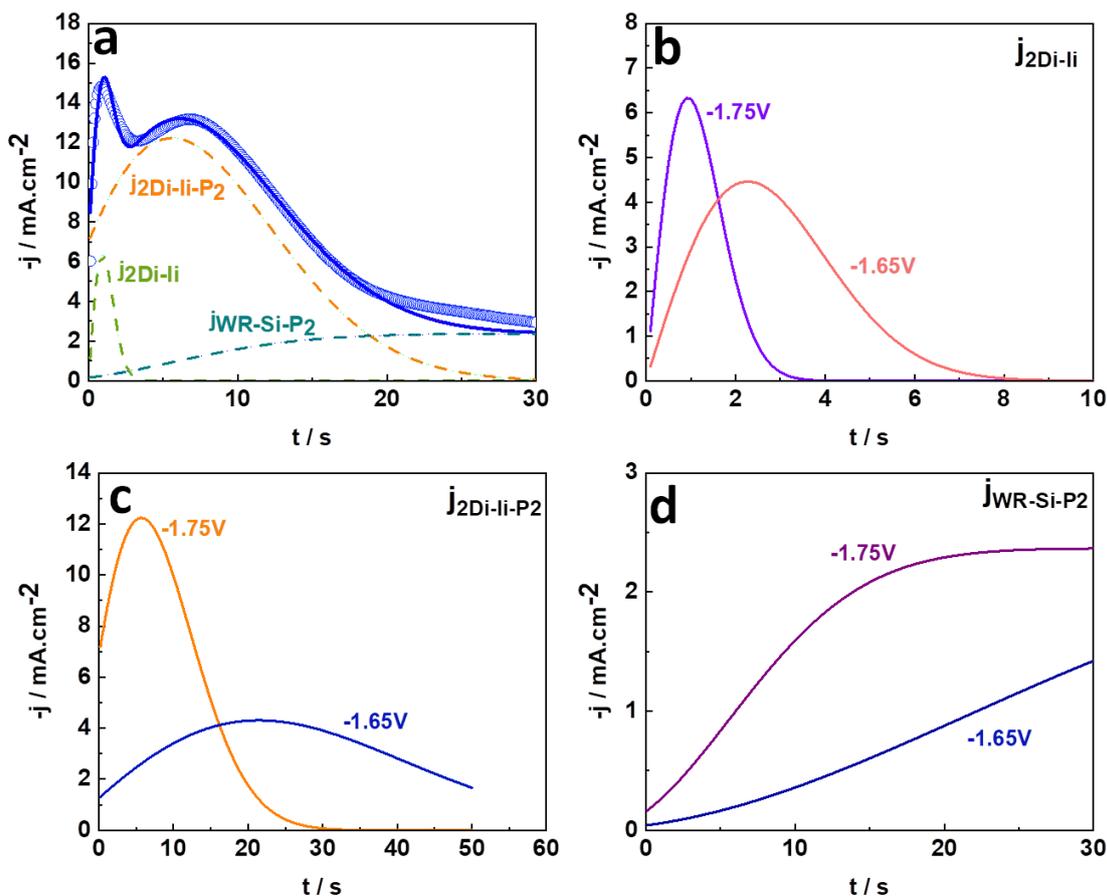


Figure IV. 7 : a) Comparaison des transitoires expérimentaux de densité de courant enregistrés dans le système : GCE / 0,218 mol.(DES mol)⁻¹ MnCl₂.4H₂O dans de l'Ethaline à 80°C et -1,75 V (points) avec un transitoire théorique (ligne continue) généré par un fit non linéaire de l'Eq. (IV.24) des données expérimentales. Les contributions individuelles dues aux deux processus de nucléation 2D et à la réduction de l'eau résiduelle à la densité de courant totale sont également indiquées. Les Figure IV. 7c et Figure IV. 7d montrent l'effet du potentiel appliqué sur ces contributions.

Tableau IV. 2: Valeurs des différents paramètres obtenues après le fit non linéaire de l'équation (25)

-E/ V	$P_3/\text{mAcm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	P_4/s^{-2}	P_5/mAcm^{-2}	$P_6/\text{mAcm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$10^3 P_7/\text{s}^{-2}$	P_8/s
1.65	3.23 ± 0.06	0.096 ± 0.001	2.42 ± 0.22	0.271 ± 0.003	0.73 ± 0.05	4.8 ± 0.3
1.75	11.2 ± 0.3	0.57 ± 0.01	2.37 ± 0.17	2.26 ± 0.03	6.3 ± 0.2	3.3 ± 0.1

III.3. En présence de chlorure d'ammonium

Les Figure IV. 8a et Figure IV. 8b montrent les transitoires de densité de courant potentiostatique enregistrés dans l'Ethaline à 80°C contenant 0,218 mol.(DES mol)⁻¹ de MnCl₂.4H₂O avec deux concentrations différentes de NH₄Cl et différents potentiels appliqués.

Chapitre IV : Électrodéposition du manganèse en milieu DES

Ces tracés $j(t)$ (préalablement normalisés au moyen de leurs maxima de densité de courant respectifs (i_m , j_m)) ont été comparés aux tracés théoriques pour une nucléation 3D instantanée (équation (IV. 3)) et progressive (équation (IV.4) avec une croissance contrôlée par la diffusion. Les tracés $j(t)$ décrivent les caractéristiques d'une nucléation 3D avec la présence de réactions concomitantes, à savoir la réduction de l'eau se produisant sur les surfaces des germes pendant leur croissance [15]. Par conséquent, ils ont été analysés au moyen de l'équation (IV.25) [18–20].

$$j_{\text{total}}(t) = j_{3D}(t) + j_{WR}(t) \quad (\text{IV.25})$$

avec :

$$j_{3D}(t) = P_9 t^{\frac{1}{2}} \theta(t) \quad (\text{IV.26})$$

$$\theta(t) = 1 - \exp\left(-P_{10} \left[t - \frac{1 - \exp(-at)}{a}\right]\right) \quad (\text{IV.27})$$

$$P_9 = \frac{nFD^{1/2} C}{\pi^{1/2}} \quad (\text{IV.28})$$

$$P_{10} = N_0 \pi D \left(\frac{8\pi MC}{\rho}\right)^{1/2} \quad (\text{IV.29})$$

$$j_{WR}(t) = P_{11} \theta(t) \quad (\text{IV.30})$$

$$P_{11} = \left(\frac{2CM}{\pi\rho}\right)^{1/2} z_{WR} F k_{WR} \quad (\text{IV.31})$$

où C et D sont la concentration et le coefficient de diffusion des ions métalliques dans le cœur du bain respectivement.

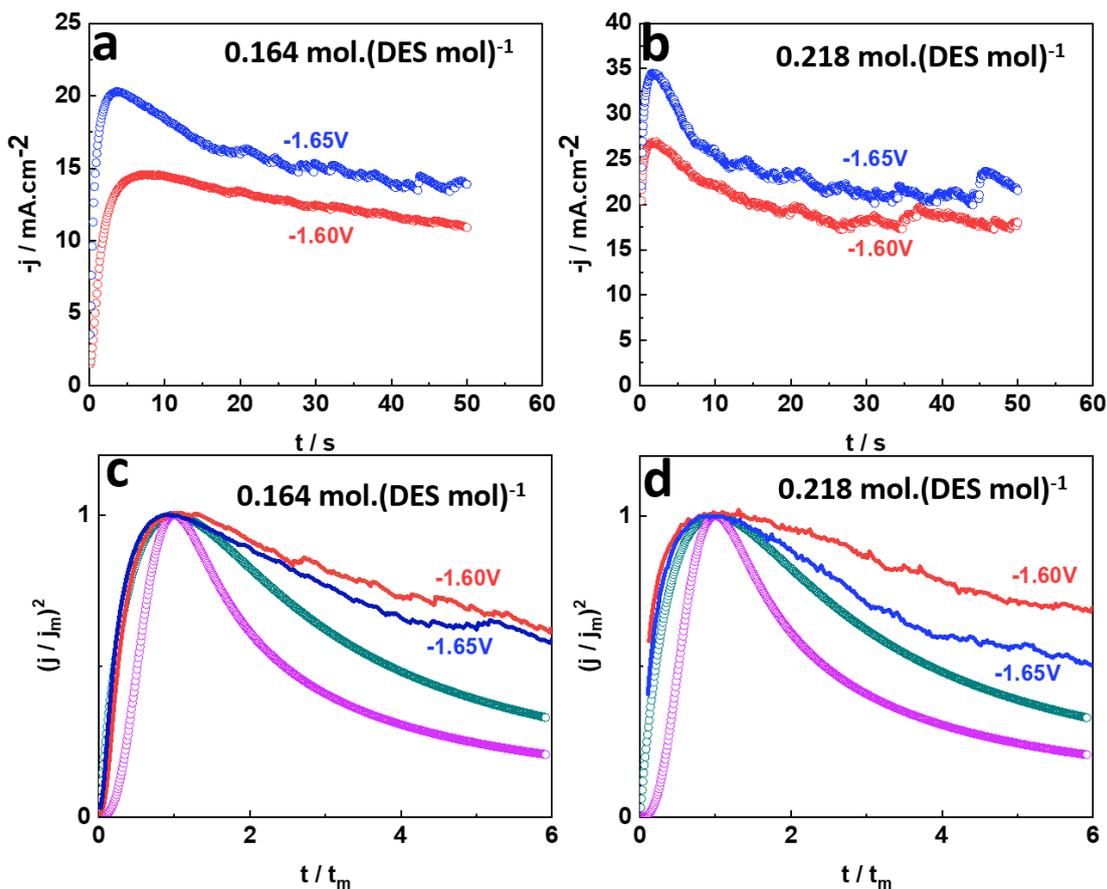


Figure IV. 8 : Transitoire expérimental de densité de courant potentiostatique enregistré dans 0,218 mol.(DES mol)⁻¹ MnCl₂.4H₂O dans l'Ethaline à 80°C ajouté avec deux concentrations différentes de NH₄Cl : (a) 0,164 mol.(DES mol)⁻¹ et (b) 0,218 mol.(DES mol)⁻¹ et les différents potentiels appliqués sont indiqués dans les figures. Comparaison des formes adimensionnelles des transitoires de densité de courant potentiostatique (points) enregistrés à différentes concentrations de NH₄Cl : (c) 0,164 mol.(DES mol)⁻¹ et (d) 0,218 mol.(DES mol)⁻¹ avec les tracés théoriques pour une nucléation 3D instantanée (Eq (IV. 3), couleur verte) et progressive (Eq (IV.4), couleur parme) avec une croissance contrôlée par la diffusion.

La forme paramétrée de l'équation (IV.25) est donnée par :

$$j_{\text{total}}(t) = \left(P_{11} + P_9 t^{\frac{1}{2}} \right) \left(1 - \exp \left(-P_{10} \left[t - \frac{1 - \exp(-at)}{a} \right] \right) \right) \quad (\text{IV.32})$$

A partir de la Figure IV. 9, il devient clair que le modèle associé à l'équation (IV.32) peut décrire adéquatement les données expérimentales dans tous les cas. Cette analyse permet de déconvoluer les contributions dues à la nucléation 3D et à la réduction de l'eau résiduelle et d'extraire des informations cinétiques précieuses associées à la nucléation du manganèse. Dans le Tableau IV. 3, on peut noter que, pour un potentiel appliqué fixe, la fréquence de nucléation a augmente drastiquement avec la concentration de NH₄Cl. A partir du paramètre P₉, le coefficient de diffusion des ions Mn(II) dans l'Ethaline a pu être calculé ; sa valeur est de $4,6 \pm 0,7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur déterminée est petite comparativement à celle des ions bismuth

trouvée au chapitre précédent ce qui impliquera d'utiliser une concentration faible en bismuth comparativement au manganèse pour la réalisation du co-dépôt des deux métaux au chapitre suivant. A titre de comparaison, il est toutefois important de mentionner que Aldana-González et al. [18] ont trouvé une valeur de $2,53 \pm 0.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le coefficient de diffusion des ions Mn(III) dans le DES formé par le mélange eutectique de chlorure d'acétylcholine et d'urée.

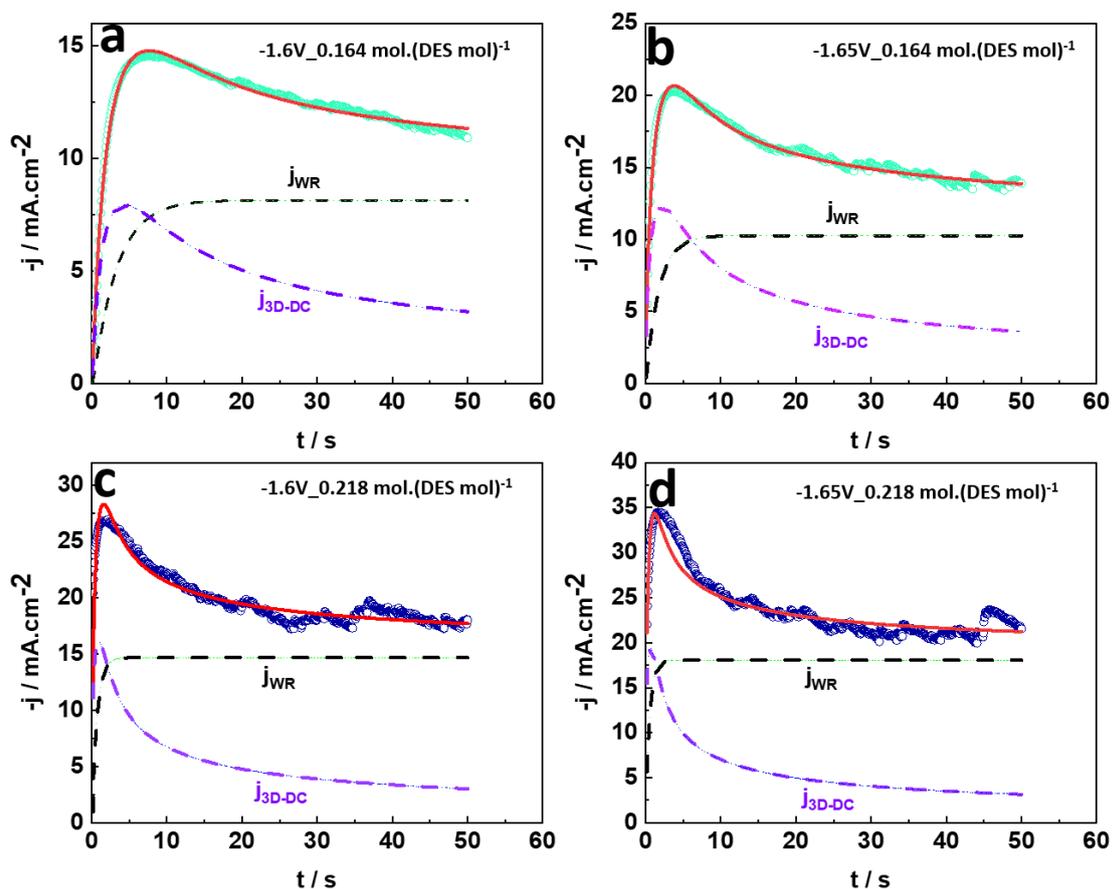


Figure IV. 9 : Comparaison des transitoires expérimentaux de densité de courant enregistrés dans le 1-Ethaline à 80 °C avec $0,218 \text{ mol.}(\text{DES mol})^{-1}$ $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec différentes concentrations de NH_4Cl : $0,164 \text{ mol.}(\text{DES mol})^{-1}$ (a et b) et $0,218 \text{ mol.}(\text{DES mol})^{-1}$ (c et d). Le potentiel appliqué est indiqué dans chaque figure avec les courbes théoriques (lignes rouges continues) générées par le fit non linéaire de l'équation (IV.32) des données expérimentales. Les contributions individuelles dues à la nucléation 3D avec croissance par diffusion-transfert, j_{3D-DC} (Eq. (IV.26)) et à la réduction de l'eau résiduelle, j_{WR} (Eq. (IV.30)) sont également indiquées.

Tableau IV. 3 : Valeurs des paramètres obtenues après le fit non linéaire de l'équation (IV.32) des courbes $j(t)$ expérimentales rapportées dans les Figure IV. 9.a et Figure IV. 9.b.

-E/ V	0.75 M				1 M			
	$P_9/\text{mAcm}^{-2}\text{s}^{1/2}$	P_{10}/s^{-1}	P_{11}/mAcm^{-2}	a/s^{-1}	$P_9/\text{mAcm}^{-2}\text{s}^{1/2}$	P_{10}/s^{-1}	P_{11}/mAcm^{-2}	a/s^{-1}
1.60	22.5 ± 0.3	0.320 ± 0.004	8.14 ± 0.05	4.2 ± 0.2	21.3 ± 0.2	1.44 ± 0.02	14.68 ± 0.06	62 ± 6
1.65	25.4 ± 0.2	0.58 ± 0.01	10.25 ± 0.05	36 ± 5	22.2 ± 0.3	1.91 ± 0.02	18.08 ± 0.06	72 ± 7

L'influence de la concentration en NH_4Cl sur les tracés expérimentaux $j(t)$, enregistrés pendant l'électrodéposition de manganèse sur carbone vitreux à partir de l'Ethaline à un potentiel appliqué constant est montrée dans les Figure IV. 9a et Figure IV. 9b tandis que sur les contributions individuelles à la densité de courant totale sont montrées dans les Figure IV. 9c et Figure IV. 9d. A partir de cette analyse, la présence de NH_4Cl dans le bain électrolytique modifie le mécanisme de la nucléation 2D limitée par l'incorporation dans le réseau des atomes de manganèse en l'absence de NH_4Cl . La présence de NH_4Cl favorise la réduction de l'eau de structure contenue dans le sel comme le démontre l'importance des densités de courant j_{WR} en fonction de la concentration en NH_4Cl . L'effet de l'ajout de NH_4Cl est donc double : il augmente le taux de nucléation du manganèse et facilite en même temps la réduction de l'eau libérée par les espèces Mn(II) . A propos de ce dernier point, Yang et al. [21] ont récemment rapporté que les ions NH_4^+ ont un effet catalytique sur le dégagement de dihydrogène et l'électrodéposition de manganèse sur l'acier inoxydable à partir de milieux aqueux.

IV. Mécanisme proposé pour la réduction de Mn (II)

L'électrodéposition du manganèse à partir du solvant Ethaline dans les conditions expérimentales mises en œuvre dans ce travail de recherche implique un mécanisme de réaction à plusieurs étapes comme démontré en chronoampérométrie. La réduction des espèces Mn(II) conduit à la libération des molécules d'eau contenues initialement dans le sel (eau de structure du sel MnCl_2) ; la formation de nanoparticules métalliques de manganèse est ainsi concomitante à la production de H_2 et d'ions hydroxyles pouvant conduire à la précipitation de Mn(OH)_2 à la surface des particules. Enfin, Mn(OH)_2 est transformé en MnO lors du séchage de l'échantillon. Le mécanisme proposé avec l'ensemble des réactions électrochimiques et chimiques est transcrit dans le Tableau IV. 4. Les mesures de structure et les analyses XPS supportent cette hypothèse.

Chapitre IV : Électrodéposition du manganèse en milieu DES

Tableau IV. 4 : Réactions associées au mécanisme proposé impliqué pendant l'électrodéposition potentiostatique du manganèse dans l'Ethaline

Étapes	Réactions	Equations
1	$\text{Mn(II)}_{\text{DES}(x=0)} + 2e^-_{(\text{électrode})} \xrightleftharpoons{\text{nucléation}} \text{Mn}$	7, 8, 21 ou 26
2	$2\text{H}_2\text{O}_{\text{DES}(x=0)} + 2e^-_{(\text{Mn})} \xrightleftharpoons{} \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{(\text{DES})}$	9,10, 22 ou 30
3	$\text{Mn(II)}_{\text{DES}(x=0)} + 2\text{OH}^- \xrightleftharpoons{} \text{Mn(OH)}_{2(\text{solid})}$	-
4	$\text{Mn(OH)}_{2(\text{solid})} \xrightleftharpoons{} \text{MnO}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{\text{DES}}$	-

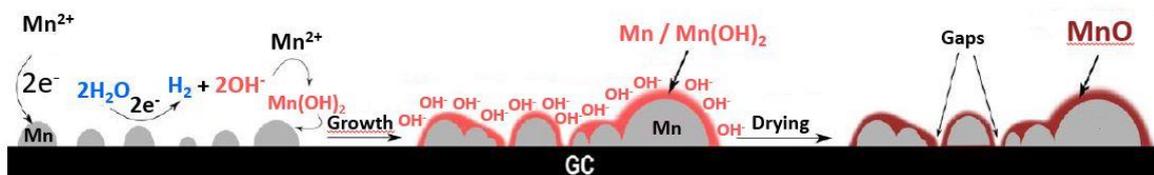


Figure IV. 10 : Processus d'électrodéposition du manganèse dans les conditions étudiées

V. Morphologie et structure des dépôts de manganèse

L'analyse des dépôts en microscopie à balayage montre que dans l'électrolyte sans chlorure d'ammonium, une surface non-uniforme avec de nombreuses fissures, suggérant une croissance aléatoire des clusters de manganèse sur le substrat (Figure IV. 11a et b). Le dépôt témoigne visiblement de l'existence de contraintes internes importantes (contraintes en compression). En revanche, l'échantillon préparé dans le bain avec 0,218 mol.(DES mol)⁻¹ de NH₄Cl présente une surface poreuse bien définie avec une structure en forme de micro-flocons (Figure IV. 11c et d). Les contraintes internes sont beaucoup moins importantes avec l'ajout de NH₄Cl et le dépôt est plus lisse. La présence de chlorure d'ammonium influence clairement sur la croissance des clusters de manganèse, résultant en une architecture du dépôt étonnamment bien organisée.

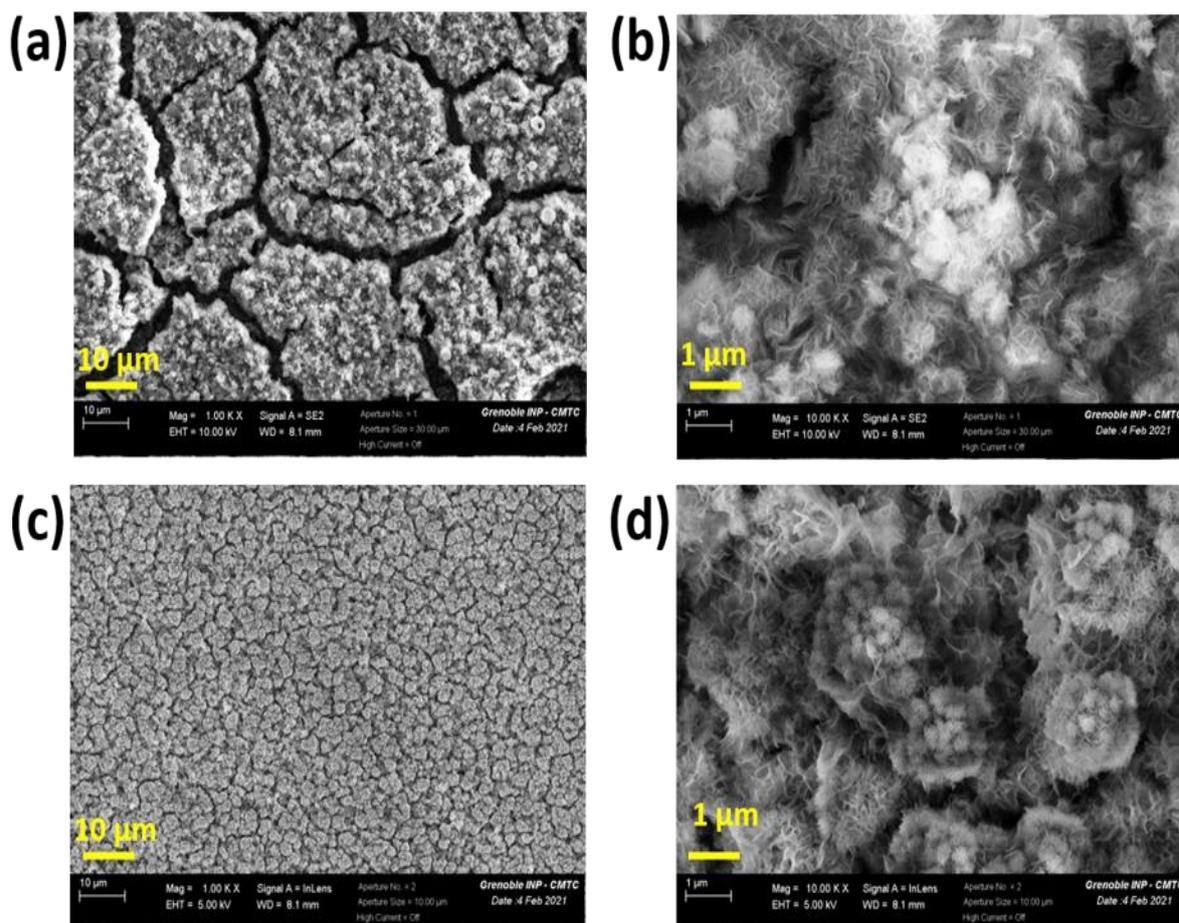


Figure IV. 11 : Images MEB de films minces de manganèse déposés sur un substrat de cuivre: a-b sans chlorure d'ammonium, c-d avec chlorure d'ammonium.

En terme structural, la Figure IV. 12 montre les diagrammes XRD correspondants des échantillons déposés avec et sans l'ajout de chlorure d'ammonium. En dehors des signaux du substrat, aucun pic de diffraction caractéristique n'est détecté pour l'échantillon sans additif, ce qui indique la nature amorphe du dépôt. Après l'ajout de NH_4Cl , le diffractogramme montre l'apparition de pics caractéristiques relatifs au MnO .

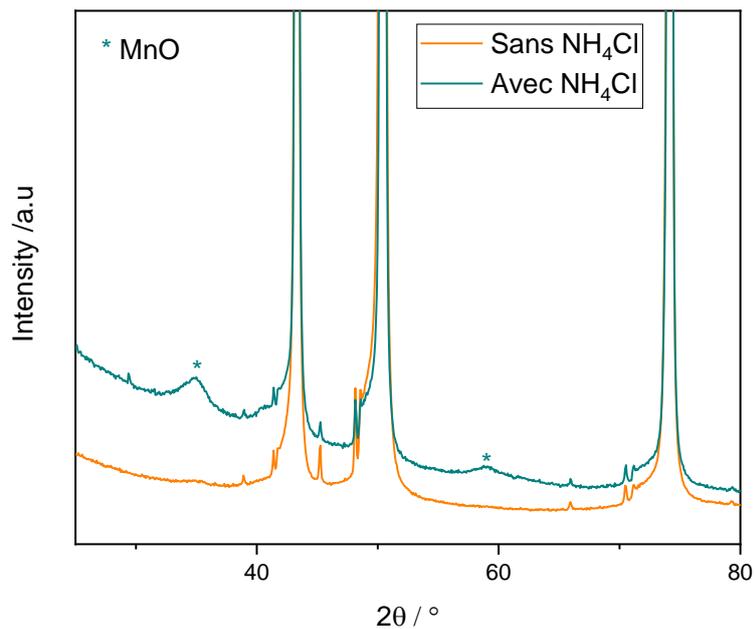


Figure IV. 12 : Diffractogramme des rayons X des films minces de manganèse réalisés avec et sans l'ajout de chlorure d'ammonium

Le spectre XPS des pics Mn 2p (Figure IV. 13) associés au dépôt réalisé dans le bain contenant NH₄Cl montre deux pics distincts obtenus pour des énergies de liaison de 653.3 eV (Mn 2p_{1/2}) et 641.4 eV (Mn 2p_{3/2}) avec une largeur de séparation de 11.9 eV ; ces pics sont caractéristiques du monoxyde manganèse.

L'ensemble des résultats sur les dépôts confirme l'existence de MnO tant en surface qu'au cœur des couches minces et supporte le mécanisme proposé pour la réduction du manganèse.

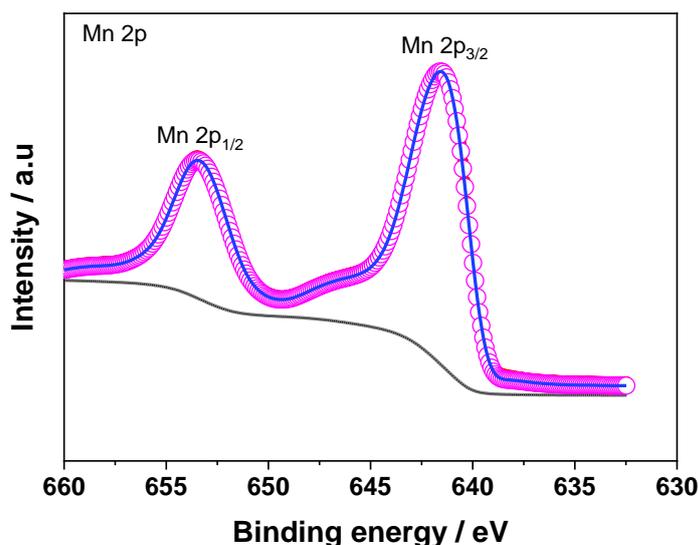


Figure IV. 13 : Spectre XPS Mn 2p du dépôt de manganèse réalisé sur pastille de cuivre dans l'Ethaline contenant 0,218 mol.(DES mol)⁻¹ MnCl₂.4H₂O et 1 M NH₄Cl à 80 °C.

VI. Conclusion

- L'étude voltammétrique a montré que l'électrodéposition du manganèse dans l'Ethaline est un processus irréversible. L'ajout de chlorure d'ammonium comme additif permet de favoriser le processus de réduction, des temps de dépôt plus courts sont nécessaires pour atteindre la même charge de dépôt.
- La croissance des dépôts de manganèse suit une nucléation 2D en l'absence de NH₄Cl. Les dépôts en couches minces présentent des contraintes internes en compression.
- L'ajout de NH₄Cl conduit à réduire les contraintes internes et change la morphologie des dépôts (dépôts plus denses). La nucléation du manganèse suit alors un processus de nucléation 3D.
- Dans tous les cas, l'étude de la nucléation montre qu'il faut tenir compte de l'eau contenue dans le sel. Lors de la réduction des espèces Mn(II), l'eau est réduite conjointement ce qui conduit à la présence de MnO dans les dépôts.
- Le coefficient de diffusion du manganèse dans le bain est beaucoup plus faible que celui du bismuth.

VII. Références

- [1] CRC Handbook of Chemistry and Physics - 97th Edition (2016)
- [2] N.M. Pereira, C.M. Pereira, J.P. Araújo, A.F. Silva, Electrodeposition of Mn and Mn-Sn Alloy Using Choline Chloride-Based Ionic Liquids, *Journal of the Electrochemical Society* 164 (2017) D486–D492.
- [3] W.-S. Chiang, J.-Q. Huang, P.-C. Chen, P.-W. Wu, A. Joi, Y. Dordi, Pulse electrodeposition of copper-manganese alloy in deep eutectic solvent, *Journal of Alloys Compounds* 742 (2018) 38–44.
- [4] S. Fashu, C.D. Gu, J.L. Zhang, H. Zheng, X.L. Wang, J.P. Tu, Electrodeposition, Morphology, Composition, and Corrosion Performance of Zn-Mn Coatings from a Deep Eutectic Solvent, *Journal of Material Engineering Performance*. 24 (2015) 434–444.
- [5] W.-D. Liu, Z.-G. Chen, J. Zou, Eco-Friendly Higher Manganese Silicide Thermoelectric Materials: Progress and Future Challenges, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1800056.
- [6] K. Patel, J. Zhang, S. Ren, Rare-earth-free high energy product manganese-based magnetic materials, *Nanoscale*. 10 (2018) 11701–11718.
- [7] W.D. Sides, Q. Huang, Electrodeposition of manganese thin films on a rotating disk electrode from choline chloride/urea based ionic liquids, *Electrochimica Acta*. 266 (2018) 185–192.
- [8] M.W. Guo, C.B. Sun, W.Q. Yang, L. Chen, H. Lei, Q.B. Zhang, Sulphur-induced electrochemical synthesis of manganese nanoflakes from choline chloride/ethylene glycol-based deep eutectic solvent, *Electrochimica Acta*. 341 (2020) 136017.
- [9] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed, Wiley, New York, 2001.
- [10] S. Fletcher, Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision, *Electrochimica Acta*. 28 (1983) 917–923.
- [11] M. Romero-Romo, J. Aldana-González, L.E. Botello, M.G. Montes de Oca, M.T. Ramírez-Silva, S. Corona-Avenidaño, M. Palomar-Pardavé, Electrochemical nucleation and growth of Cu onto Au nanoparticles supported on a Si (111) wafer electrode, *J. Electroanal. Chem.* 791 (2017) 1–7.
- [12] J. Aldana-González, J. Olvera-García, M.G. Montes de Oca, M. Romero-Romo, M.T. Ramírez-Silva, M. Palomar-Pardavé, Electrochemical quantification of the electro-active surface area of Au nanoparticles supported onto an ITO electrode by means of Cu upd, *Electrochem. Commun.* 56 (2015) 70–74.
- [13] M. Palomar-Pardavé, E. Garfias-García, M. Romero-Romo, M.T. Ramírez-Silva, N. Batina, Influence of the substrate's surface structure on the mechanism and kinetics of

- the electrochemical UPD formation of a copper monolayer on gold, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 10083–10092.
- [14] L.H. Mendoza-Huizar, J. Robles, M. Palomar-Pardave, Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2002) 12.
- [15] M. Palomar-Pardavé, I. González, N. Batina, New Insights into Evaluation of Kinetic Parameters for Potentiostatic Metal Deposition with Underpotential and Overpotential Deposition Processes, *Journal of Physical Chemistry B*. 104 (2000) 3545–3555.
- [16] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 4736–4745.
- [17] A. Milchev, *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*, Chapter 5, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (2002).
- [18] J. Aldana-González, M. Romero-Romo, J. Robles-Peralta, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M.T. Ramírez-Silva, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent, *Electrochimica Acta*. 276 (2018) 417–423.
- [19] L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M.G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M.T. Ramírez-Silva, E.M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, Mechanism and Kinetics of Palladium Nanoparticles Electrochemical Formation onto Glassy Carbon, from a Deep Eutectic Solvent (Reline), *Journal of Physical Chemistry B*. 124 (2020) 3973–3983.
- [20] I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, T.L. Manh, M. Romero-Romo, E.M. Arce-Estrada, I. Campos-Silva, M.T. Ramírez-Silva, M. Palomar-Pardavé, Mechanism and Kinetics of Chromium Electrochemical Nucleation and Growth from a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent, *Journal of the Electrochemical Society* 165 (2018) D393–D401.
- [21] F. Yang, L. Jiang, X. Yu, F. Liu, Y. Lai, J. Li, Catalytic effects of NH_4^+ on hydrogen evolution and manganese electrodeposition on stainless steel, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 29 (2019) 2430–2439.

Chapitre V : Électrodéposition de LTP-BiMn en milieu DES

I. Introduction

Parmi les matériaux magnétiques exempts de terres rares qui ont fait l'objet d'un développement intensif au cours des cinq dernières années, BiMn a suscité un grand intérêt en raison de la possibilité d'utiliser celui-ci dans des applications à haute température, ce qui rend les aimants BiMn compétitifs et alternatifs aux aimants permanents Nd-Fe-B contenant des terres rares qui sont particulièrement coûteuses. A souligner que pour améliorer la tenue en température et augmenter la tenue à la corrosion, des éléments d'addition peuvent être ajoutés aux aimants permanents Nd-Fe-B comme par exemple d'autres terres rares, des éléments de transition ou réfractaires [1, 2] : une composition de ce type de composés est, par exemple, $\text{Nd}_{13,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{76}\text{NbB}_8$ dans laquelle le dysprosium augmente la coercivité et le niobium limite la diminution de la rémanence due à la présence du dysprosium. Toutefois à cause de leur forte teneur en néodyme, la très faible résistance à la corrosion de ces composés oblige toujours de revêtir les aimants avec une couche protectrice comme du nickel, de l'étain ou un polymère. Malheureusement, de nos jours, le développement de BiMn est freiné par la nature péritectique de sa solidification. Cette caractéristique rend les alliages de BiMn polyphasés et donc de faible pureté, de sorte que la phase LTP-BiMn monophasée n'a pas pu être produite à l'échelle industrielle jusqu'à présent. Par ailleurs, ces matériaux sont aussi très sensibles à la corrosion en atmosphère humide comme souligné dans la thèse de Guillaud [3] d'où la nécessité de les produire sous atmosphère confinée : broyage dans l'acétone pour avoir des grains de petites tailles et recuit sous atmosphère inerte [2].

II. Bains purement à base de chlorures

Suite aux travaux présentés dans les chapitres III et IV, nous nous sommes proposés, dans un premier temps, de réaliser le co-dépôt Bi-Mn dans des bains purement chlorure dans la Reline et l'Ethaline. Les concentrations des différents sels sont les suivantes :

BiCl_3 : 2,2 mmol.(DES mol)⁻¹

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 0,218 mol.(DES mol)⁻¹

NH_4Cl : 0,218 mol.(DES mol)⁻¹

La Figure V. 1 représente les voltammogrammes d'oxydo-réduction du co-dépôt des deux métaux sur une électrode de carbone vitreux dans les DES Reline et Ethaline avec les mêmes conditions expérimentales. A souligner que les masses molaires de l'urée et de l'éthylène glycol étant très proches, les concentrations exprimées en termes de molalité sont similaires ainsi que

Chapitre V : Électrodéposition de LTP-BiMn en milieu DES

celles ramenées au nombre de moles dans les deux DES. Comme les masses volumiques des deux DES et leur variation en fonction de la température sont différentes, les concentrations molaires ne sont pas comparables.

La Figure V. 1 montre que les densités de courant des deux mesures voltammétriques dans les deux milieux sont clairement différentes. Si on considère les pics de réduction et d'oxydation liés au bismuth, l'écartement des pics est beaucoup plus important dans la Reline. Ce phénomène s'explique par la différence entre les conductivités ioniques des deux DESs comme il a été démontré au chapitre IV ce qui conduit à une chute ohmique beaucoup plus importante dans les bains à base de Reline. A des potentiels plus cathodiques, les quantités de manganèse déposées sont aussi plus importantes dans l'Ethaline. L'allure de la courbe de réduction fait apparaître en apparence une nucléation beaucoup plus importante.

Le sel de chlorure de manganèse étant hydraté, la réduction de Mn(II) s'accompagne de la libération de 4 molécules de H₂O par molécule de Mn(II). Expérimentalement, le dégagement de bulles est observé à la surface de l'électrode lors des dépôts. Si on prend comme hypothèse que la réduction de Mn(II) est purement conjointe à celle de H₂O, la densité de courant de Mn(II) serait de l'ordre du tiers de la densité du courant mesurée incluant la réduction conjointe du bismuth.

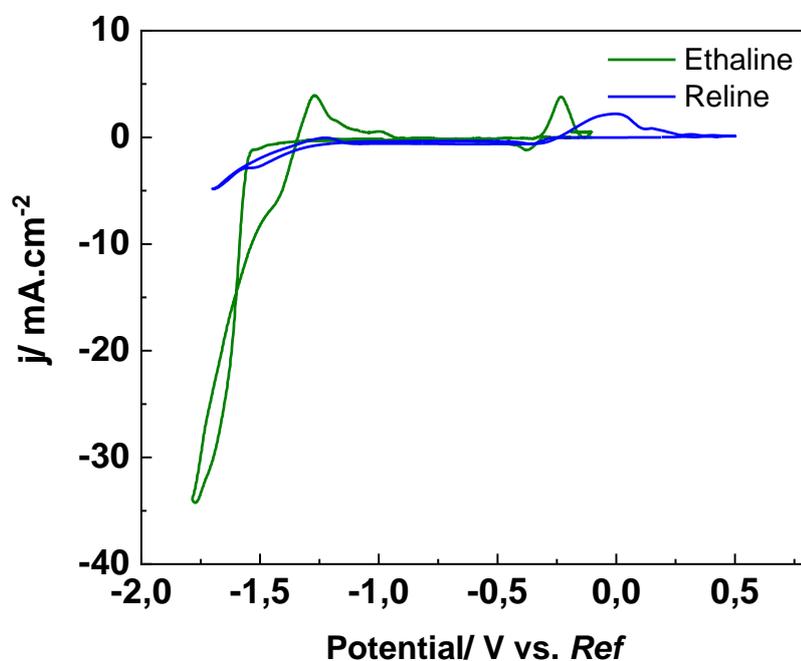


Figure V. 1 : Voltammogrammes cycliques réalisés sur carbone vitreux dans les DESs : Reline (bleu) et Ethaline (vert) contenant BiCl₃ 2,2 mmol.(DES mol)⁻¹, MnCl₂.4H₂O 0,218 mol.(DES mol)⁻¹ et NH₄Cl 0,218 mol.(DES mol)⁻¹ à 80 °C avec une vitesse de balayage de 20mV.s⁻¹

Afin de minimiser le courant de réduction de l'eau qui produit notamment 4OH^- par molécule de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un séchage du DES avec tous les sels a été pratiqué de la même manière qu'avec l'étude du bismuth seul dans la Reline. La température du four Bucchi a donc été fixée à 100°C et le vide était de 4 mbar. Après une nuit de séchage, l'électrolyte est devenu grisâtre. L'analyse s'est orientée dans un premier temps sur le DES seul. Les données thermodynamiques intéressant l'éthylène glycol ont été prises au *National Institute of Standards and Technology* [4]. La Figure V. 2 donne le tracé de la pression de vapeur saturante de l'éthylène glycol calculée à partir de l'équation d'Antoine :

$$\log(P_{\text{sat}}) = 4.97012 - \frac{1914.951}{(T - 84.996)} \quad \text{IV. 1}$$

On constate que l'éthylène glycol peut facilement s'évaporer sous un vide primaire d'autant que la température est de 100°C . Au niveau de l'Ethaline, l'éthylène glycol est liée au chlorure de la choline par des liaisons hydrogène. L'augmentation de la température facilitera la rupture de ces liaisons. Pour ne pas dégrader le DES, l'électrolyte ne subira plus de séchage par la suite.

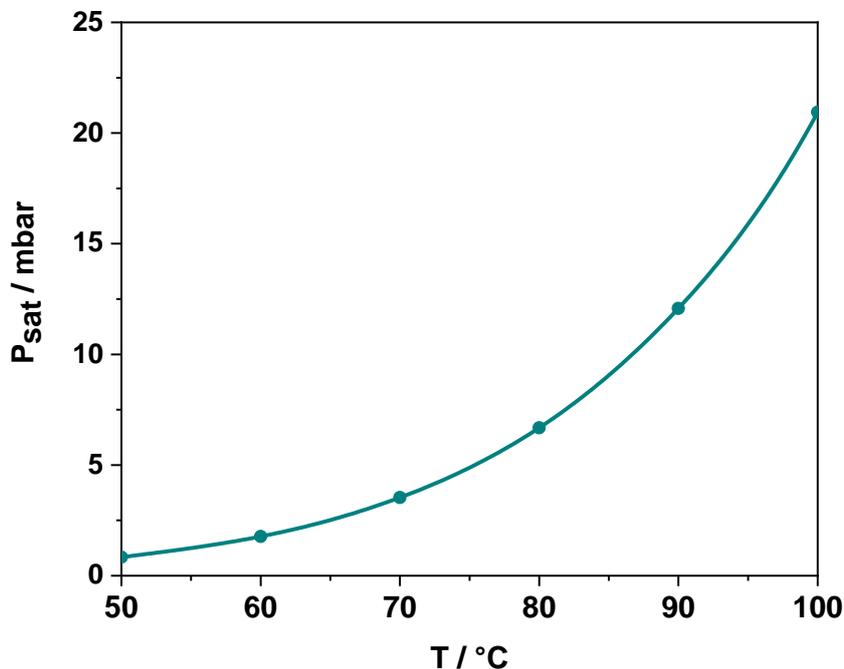


Figure V. 2 : Pression de vapeur saturante de l'éthylène glycol en fonction de la température

Les analyses thermogravimétriques de l'Ethaline et de ses composants pris individuellement sont représentées dans la Figure V. 3 ci-dessous. Pour l'éthylène glycol (tracé en noir), on peut

observer l'apparition d'une pente en dessous de 100 °C relative à une perte de masse ; cette observation a été rapportée par N. Delgado-Mellado et al. [5] qui ont étudié l'Ethaline par ATG et notent que l'évaporation de l'éthylène glycol dans le DES commence à partir de 80°C sous pression atmosphérique d'azote. La température utilisée pour les dépôts correspond donc à la limite du domaine de stabilité de l'Ethaline en température.

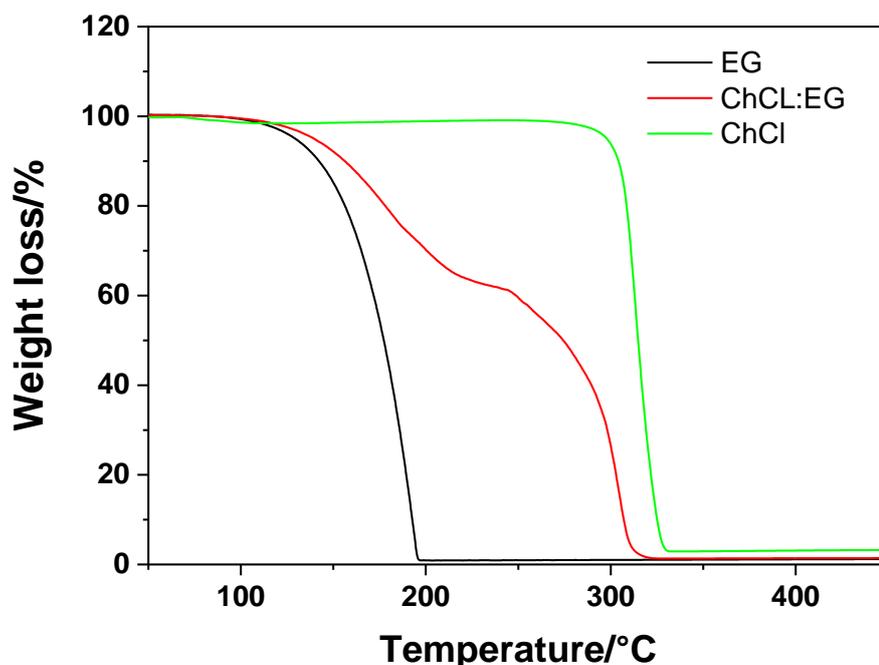


Figure V. 3 : Courbe ATG dynamique pour l'Ethaline (rouge), chlorure de choline(vert) et l'éthylène glycol(noir) sous atmosphère azotée.

Toutes les études réalisées sur BiMn en vue d'obtenir la LTP ont montré qu'il était nécessaire d'effectuer un recuit et ce quelle que soit la méthode d'élaboration. En électrochimie [6–8], les dépôts effectués démontrent la production d'un co-dépôt avec deux phases séparées bismuth et manganèse. Dans les DESs, le manganèse métallique déposé n'est clairement pas parfaitement cristallisé comme nous l'avons observé dans nos premières tentatives contrairement au bismuth y compris sans traitement thermique. Comme il est difficile de réguler les teneurs relatives des deux métaux d'autant que les sels de bismuth sont peu solubles dans les DES, le choix s'est porté sur la réalisation d'une bicouche en alternant le potentiel entre réduction du bismuth seul suivi par un dépôt de manganèse avec un peu de bismuth à un potentiel plus cathodique.

Au niveau du DES, le mélange chlorure de choline et éthylène glycol a été choisi pour la suite de l'étude dans ce chapitre dans la mesure où il présente une conductivité ionique plus importante. La température de 80°C a été conservée pour les dépôts afin d'obtenir une vitesse

d'élaboration des couches minces suffisamment rapide bien qu'étant à la limite de stabilité de l'éthylène glycol sous sa forme liquide dans le bain.

Les dépôts des bi-couches Bi/Mn ont été réalisés de façon à obtenir approximativement la même quantité de matière des deux éléments bismuth et manganèse. Pour ce faire, la charge nécessaire pour chaque élément a été calculée en utilisant la loi de Faraday :

$$m_{th} = \frac{QM}{nF} \quad \text{IV.2}$$

m_{th} représente la masse théorique du dépôt (g), Q est la charge électrique totale (C), M la masse molaire, n le nombre de moles d'électrons échangés lors de la réaction d'électro-réduction et F représente la constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹).

Par exemple, une charge de 120 mC pour le dépôt du bismuth sur une électrode de travail de 1 cm² de surface, à un potentiel constant de -0,35 V/ref, correspond une quantité de matière égale à 4,15. 10⁻⁷ mol. Pour obtenir le même nombre de moles pour le dépôt du manganèse réalisé à un potentiel constant de -1,65V, il faudrait alors arrêter la réaction au bout de 80 mC pour un rendement de dépôt de 100%. On utilisera par la suite ces densités de charge pour l'élaboration de la phase LTP-BiMn.

La Figure V. 4 montre les images MEB, à différents grossissements, du co-dépôt Bi-Mn réalisé sur une pastille de cuivre dans les conditions sus-citées. L'analyse met en évidence un dépôt non uniforme avec une structure fibreuse caractéristique du manganèse comme observé dans le chapitre précédent, sur lequel le bismuth forme des îlots de nanoparticules. Le bismuth étant un métal beaucoup plus noble que le manganèse, il est possible qu'il se dépose par cémentation électrochimique (phénomène de *metal displacement*) juste après le relâchement du contrôle du potentiel en fin d'opération malgré son retrait rapide du bain et son rinçage dans de l'éthanol. Toutefois, comme la concentration en bismuth est faible et que l'oxydation du manganèse ou d'une phase alliée Bi_xMn_y est cinétiquement lente du point de vue voltammétrique, la cémentation du bismuth peut être considéré comme négligeable ; en conséquence, la surface observée est donc celle du dépôt. La morphologie du dépôt avec des îlots 3D groupés en laissant des zones libres riches en manganèse laisse penser que la réduction conduit à deux phases séparées plutôt qu'à une phase alliée homogène.

Malgré la présence de quelques fissures, il est important de noter que le dépôt recouvre la totalité du substrat. Les fissures visibles peuvent être causées par des contraintes internes dues à la température d'élaboration en dépit de l'ajout de NH₄Cl. Une structure fibreuse similaire a été rapportée par Pereira et al. [9] pour le co-dépôt de l'alliage MnSn. L'analyse semi quantitative en EDX (Figure V. 5) révèle que le rapport Mn/Bi est égal à 0,56 ce qui correspond

Chapitre V : Électrodéposition de LTP-BiMn en milieu DES

à une teneur relative de 36 at% pour le manganèse et 64 at% pour le bismuth. L'objectif visé est de s'approcher d'un rapport 1 pour obtenir la phase LTP-BiMn telle que définie dans le chapitre I. Le dépôt étant correctement rincé dans l'éthanol, le pic de carbone est assez faible en comparaison de la teneur en oxygène ce qui tend à confirmer la formation d'oxydes ou d'hydroxydes.

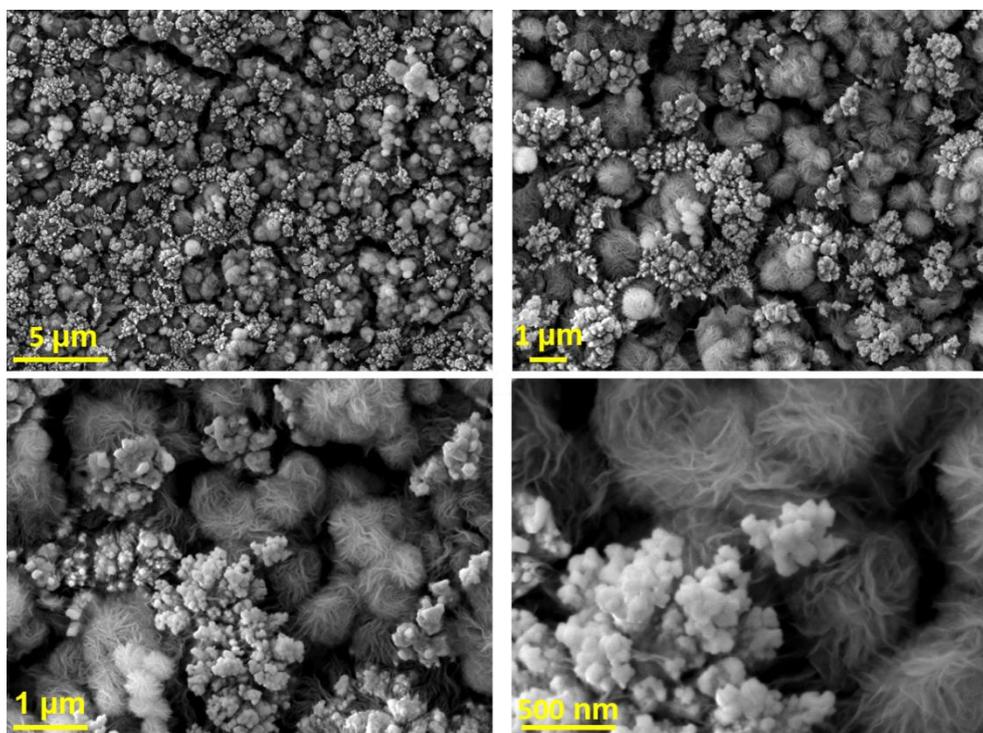


Figure V. 4 : Images MEB du co-dépôt Bi-Mn réalisé sur pastille de cuivre dans l'Ethaline contenant BiCl_3 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl à 80 °C.

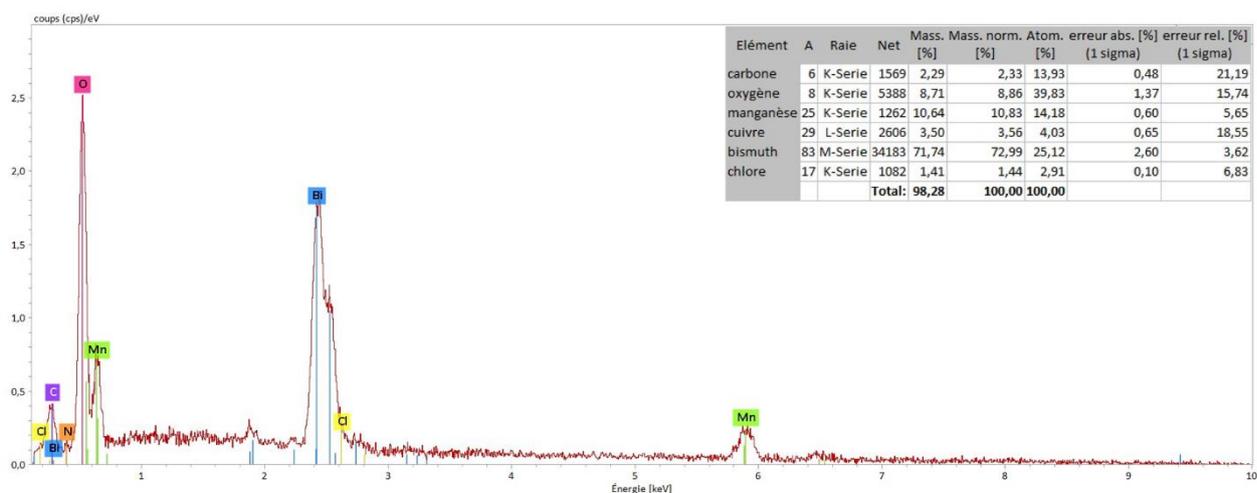


Figure V. 5 : Analyse EDX du co-dépôt Bi-Mn réalisé sur pastille de cuivre dans l'Ethaline contenant BiCl_3 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl à 80 °C.

Comme le séchage de l'électrolyte est impossible dans des conditions poussées de température et de pression, d'autres sels ont fait l'objet de l'étude pour réaliser la phase alliée désirée en recherchant à limiter, dans un premier temps, l'apport en eau par les sels.

III. Autres bains

Le rapport équi-atomique n'ayant pas été obtenu en milieu purement chlorure, d'autres précurseurs ont fait l'objet d'études.

III.1 Chlorure de bismuth/ Sulfate de manganèse monohydraté

Ce bain a été réalisé dans l'Ethaline en remplaçant le chlorure de manganèse par le sulfate de manganèse monohydraté $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec une concentration de $32 \text{ mmol} \cdot (\text{DES mol})^{-1}$ alors que la concentration du chlorure de bismuth est restée inchangée ($2.2 \text{ mmol} \cdot (\text{DES mol})^{-1}$). La teneur en manganèse dans l'électrolyte est donc moins concentrée en eau et plus en espèces Mn(II) en vue d'augmenter la teneur en manganèse dans les dépôts. La Figure V. 6 représente le voltammogramme cyclique réalisé sur carbone vitreux dans le bain contenant le chlorure de bismuth et le sulfate de manganèse ; le comportement électrochimique semble similaire au milieu chlorure avec, toutefois, des densités de courant nettement plus faibles et une surtension de dépôt un peu plus importante. L'absence de chlorure d'ammonium joue aussi, comme on peut le remarquer sur le comportement du bismuth : le chlorure de bismuth se réduit assez rapidement alors que son oxydation est beaucoup plus lente que dans le bain tout chlorure.

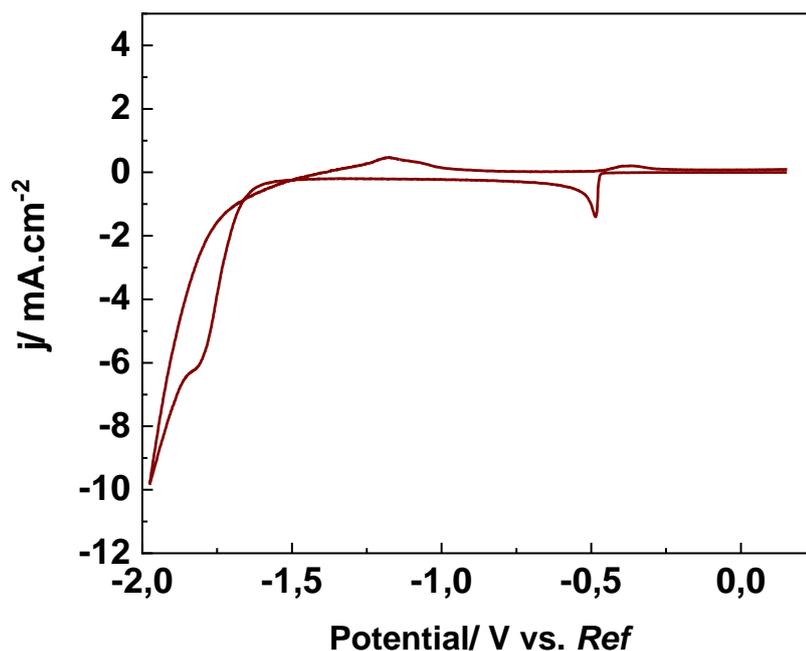


Figure V. 6 : Voltammogramme cyclique réalisé sur carbone vitreux dans l'Ethaline contenant BiCl_3 2.2 mmol.(DES mol)⁻¹, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 32 mmol.(DES mol)⁻¹ avec une température de 80 °C et avec une vitesse de balayage de 20mV.s⁻¹

Des dépôts ont également été réalisés sur une pastille de cuivre en maintenant le potentiel à -0.35V/ref pour le dépôt du bismuth et -1.65V/ref pour le manganèse. Les couches minces obtenues ont été analysées par microscopie électronique à balayage (Figure V. 7).

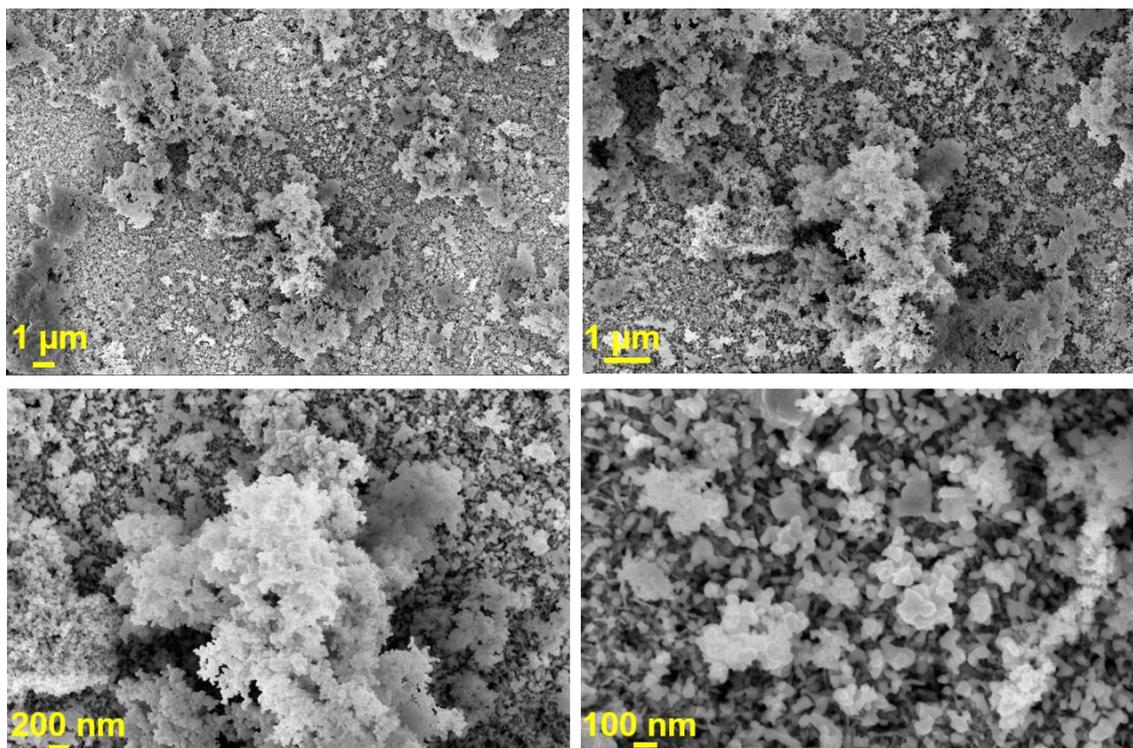


Figure V. 7 : Images MEB du co-dépôt Bi-Mn réalisé sur pastille de cuivre dans l'Ethaline contenant BiCl_3 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 80°C .

Des dépôts Bi-Mn adhérents ont été obtenus à partir de l'Ethaline contenant BiCl_3 et $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il est clair que la morphologie des dépôts de Bi-Mn change remarquablement par rapport au bain chlorure. Le dépôt est assez dense et couvrant avec des grains très fins. Le rapport Mn/Bi dans ce cas est de 0.66 comme indiqué par l'analyse EDX (Figure V. 8). Ainsi, la teneur des deux métaux est globalement la même que celle obtenue avec le bain précédent. A souligner toutefois une diminution relative du pic lié à l'oxygène.

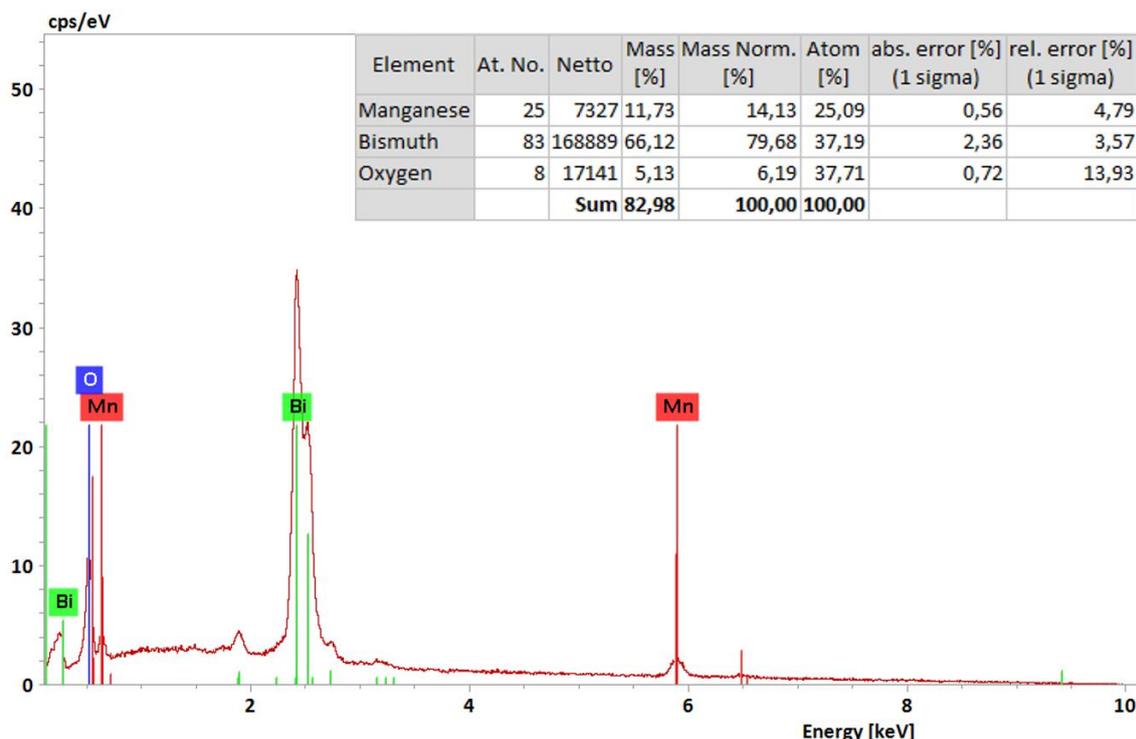


Figure V. 8 : Analyse EDX du co-dépôt Bi-Mn réalisé sur pastille de cuivre dans l'Ethaline contenant BiCl_3 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 80°C .

Des essais ont été menés avec un autre sel pour le bismuth : le nitrate de bismuth qui présente une bonne solubilité dans le bain Ethaline. Au niveau de la morphologie, des grains de taille intermédiaire ont été observés avec du chlorure de manganèse. La morphologie des films se rapproche de celle du dépôt obtenu dans le bain précédent tout chlorure ; bien que la structure fibreuse ne soit pas observée, la croissance du dépôt semble être plus homogène avec une croissance en forme d'îlots de type choux fleurs. Le sulfate de manganèse a été conservé par la suite dans la mesure où il permet d'avoir un dégagement de dihydrogène moins important sur la surface lors de la production de la couche riche en manganèse.

III.2 Nitrates de bismuth/ Sulfate de manganèse

Dans cette partie, le sel de bismuth a été remplacé par un sel de nitrate et sa concentration en solution a été augmentée d'un facteur 4.5. La Figure V. 9 indique que le pic cathodique relatif à la réduction du bismuth se situe à $-0.3\text{V}/\text{ref}$ tandis que celui du manganèse est aux alentours de $-1.65\text{V}/\text{ref}$. La densité de courant pour la réduction du bismuth est alors beaucoup plus

importante. En balayage inverse, deux pics anodiques sont visibles à $-1.25\text{V}/\text{ref}$ et $-0.025\text{V}/\text{ref}$ correspondant, respectivement, au passage des ions Mn(II) et Bi(III) en solution.

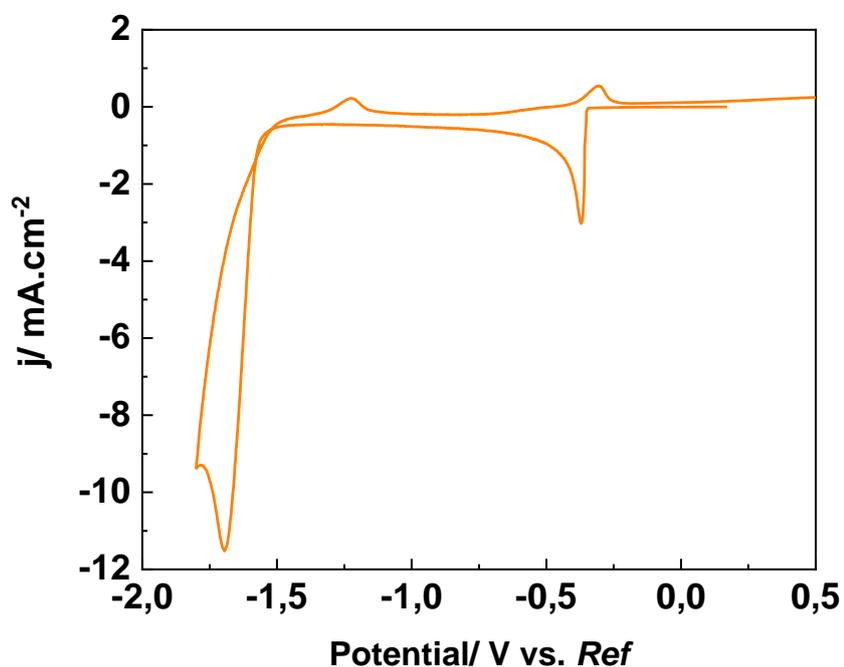


Figure V. 9 : Voltammogramme cyclique réalisé sur carbone vitreux dans l'Ethaline contenant $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $10 \text{ mmol.}(\text{DES mol})^{-1}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $32 \text{ mmol.}(\text{DES mol})^{-1}$ à 80°C et 20mV.s^{-1}

L'analyse MEB montre qu'on retrouve pratiquement la même morphologie que celle des couches minces réalisées dans le bain purement chlorure, la structure fibreuse du manganèse et la forme nanoparticulaire du bismuth sont bien visibles (Figure V. 10).

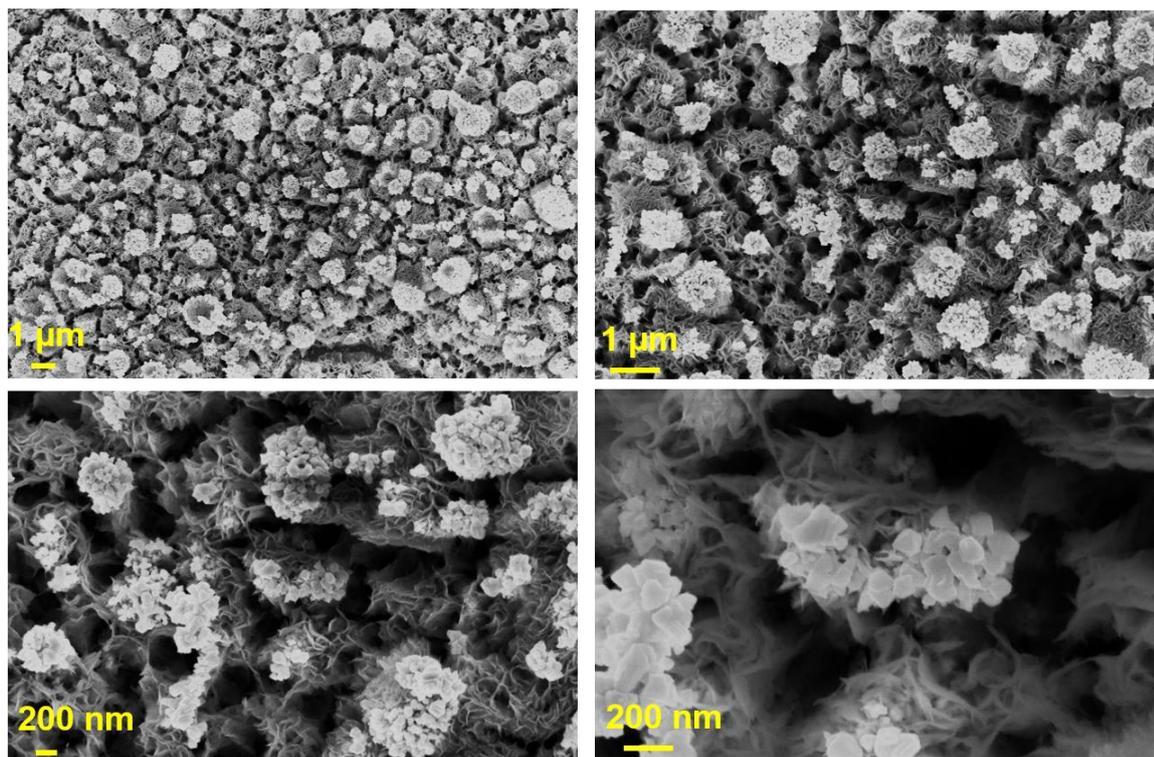


Figure V. 10 : Images MEB du co-dépôt Bi-Mn réalisé sur pastille de cuivre dans l'Ethaline contenant $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 mmol.(DES mol)⁻¹, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 32 mmol.(DES mol)⁻¹ à 80 °C.

L'analyse EDX révèle que le ratio Mn/Bi est de 0.87 comme indiqué dans la Figure V. 11 ce qui correspond à 46 at % pour le manganèse et 54 at% pour le bismuth.

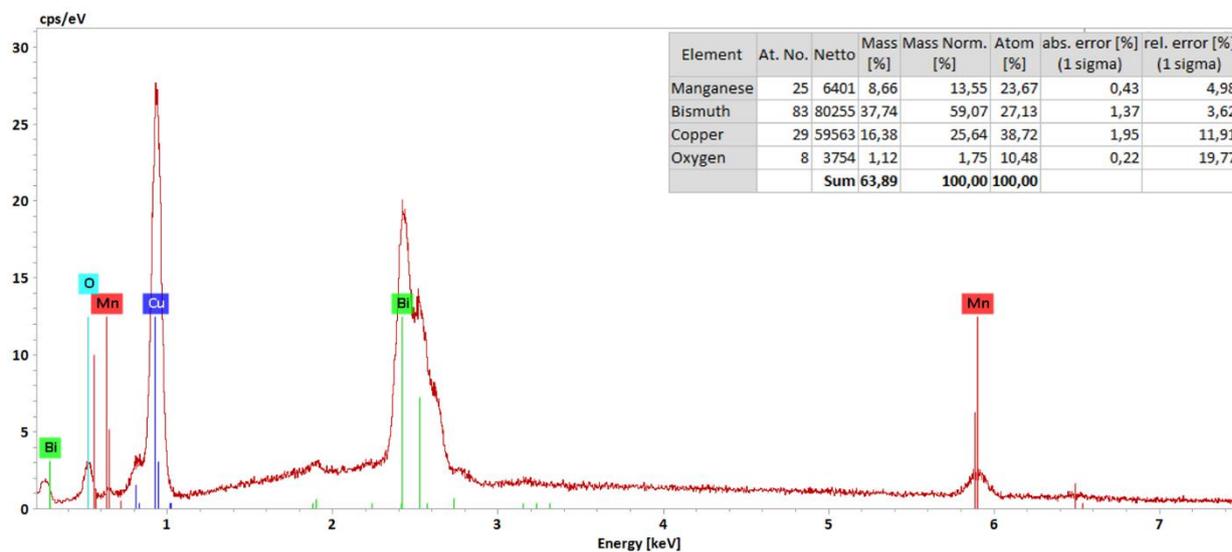


Figure V. 11 : Analyse EDX du co-dépôt Bi-Mn réalisé sur pastille de cuivre dans l'Ethaline contenant $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 80 °C

Ces résultats sont satisfaisants dans la mesure où le rapport se rapproche de la proportion atomique visée ; l'échantillon a donc été recuit sous vide secondaire (10^{-7} mbar) à 300 °C pendant trois heures.

Des analyses DRX ont été par la suite effectuées sur les dépôts effectués dans ce bain, avant et après recuit. Avant le recuit, comme le montre le tracé en noir de la Figure V. 12, on observe uniquement les pics de diffraction (012), (104) et (110) relatifs au bismuth dans sa phase rhomboédrique ainsi que ceux du substrat en cuivre. Par contre, aucun pic de diffraction n'est observé pour le manganèse. Après le traitement de recuit (tracé en rouge), en plus des pics relatifs au bismuth et au substrat, on observe l'apparition de pics de faible intensité ; ces derniers ont été indexés comme étant la phase basse température BiMn (LTP-BiMn).

En vue de faire des analyses plus poussées, notamment sur le magnétisme des couches BiMn, des échantillons ont été refaits dans les mêmes conditions sur un substrat de silicium métallisé par pulvérisation cathodique (PVD) magnétron avec une couche d'accroche de 5 nm de tantale, puis 200 nm de cuivre servant de substrat conducteur. Ce dernier dépôt de cuivre est recouvert par une seconde couche de 5 nm de tantale qui permettra d'éviter l'interdiffusion entre le dépôt électrochimique et le cuivre lors du traitement de recuit. Enfin une autre couche de 5 nm de Ta a été réalisée au-dessus du dépôt de Bi-Mn après électrolyse pour protéger ce dernier, notamment le manganèse, de l'oxydation comme il a été rapporté par Quarterman et al. [10].

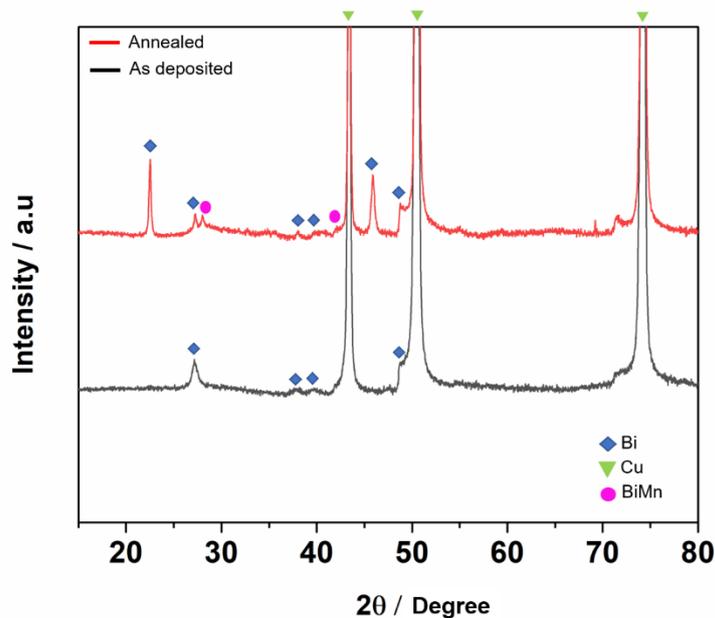


Figure V. 12 : Diffractogramme des rayons X co-dépôt Bi-Mn réalisé sur pastille de cuivre dans l'Ethaline contenant $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 80 °C avant (noir) et après le traitement de recuit (rouge).

Chapitre V : Électrodéposition de LTP-BiMn en milieu DES

La couche de tantale supérieure qui encapsule le dépôt permet de le protéger pendant les analyses afin de mettre en évidence l'ensemble des propriétés intrinsèques du matériau magnétique. Le tantale est connu pour servir de barrière à la diffusion du cuivre notamment en microélectronique. Comme il est efficace comme barrière avec des épaisseurs très minces, il permettra d'induire par ailleurs des contraintes interfaciales au niveau des matériaux qui pourront facilement se relaxer sur de faibles épaisseurs. L'intérêt pour le magnétisme est d'induire peu de magnétostriction dans la couche BiMn.

Les raies caractéristiques du bismuth, manganèse, cuivre et tantale sont toutes visibles sur le spectre EDX obtenu après le traitement de recuit. Après quantification, on obtient un ratio Mn/Bi égal à 0,94 correspondant à 48.5 at % pour le manganèse et 51.5 at % pour le bismuth.

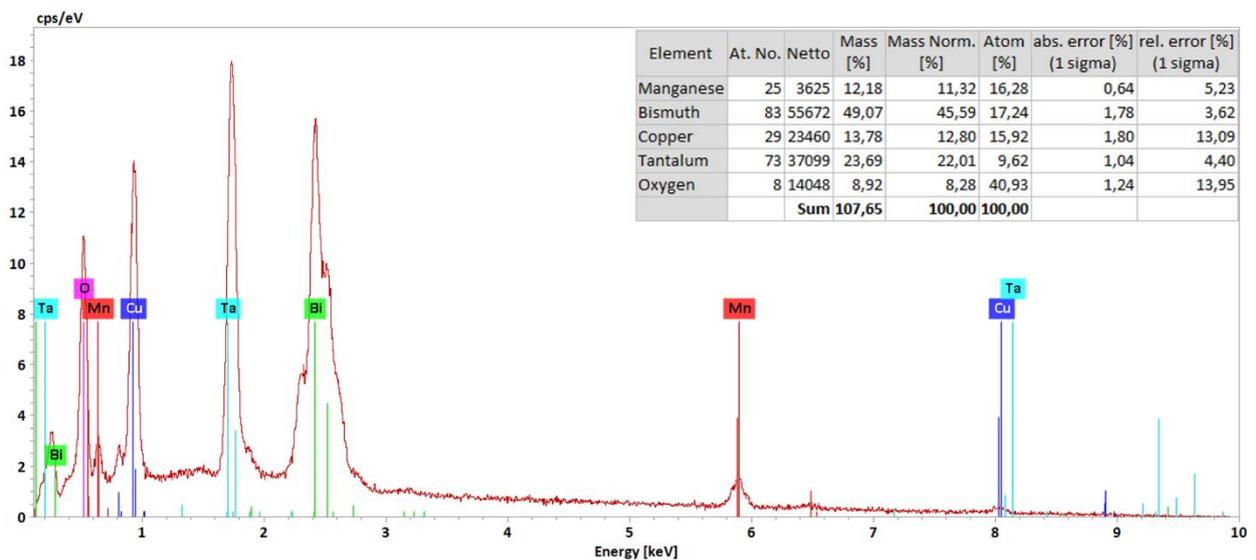


Figure V. 13 : Spectre EDX du co-dépôt Bi-Mn réalisé sur l'électrode Si/Ta/Cu/Ta dans l'Ethaline contenant $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 80 °C

Les analyses DRX des dépôts Ta/BiMn/Ta/Cu/Ta/Si ont été effectuées avant et après recuit à 300°C sous 10^{-7} mbar pendant 3h. La Figure V. 14 met en évidence, comme dans le cas de la Figure V. 12, la présence des pics (002) et (004) relatifs à la LTP-BiMn. Toutefois, les pics de diffraction du bismuth sont comparativement très intenses, signe que l'interdiffusion entre le manganèse et le bismuth n'est pas complète. L'axe c de la phase LTP-BiMn semble perpendiculaire à la surface ce qui conditionnera l'orientation du champ magnétique pour l'analyse au VSM. La présence de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 démontre que soit la couche de tantale au-dessus du dépôt n'est pas totalement couvrante (à noter que le dépôt électrochimique est très rugueux bien que mince et la technique PVD qui a été utilisée pour la couche de tantale

est connu pour être directionnelle), soit le dépôt s'est oxydé avant la réalisation de la couche protectrice de tantale.

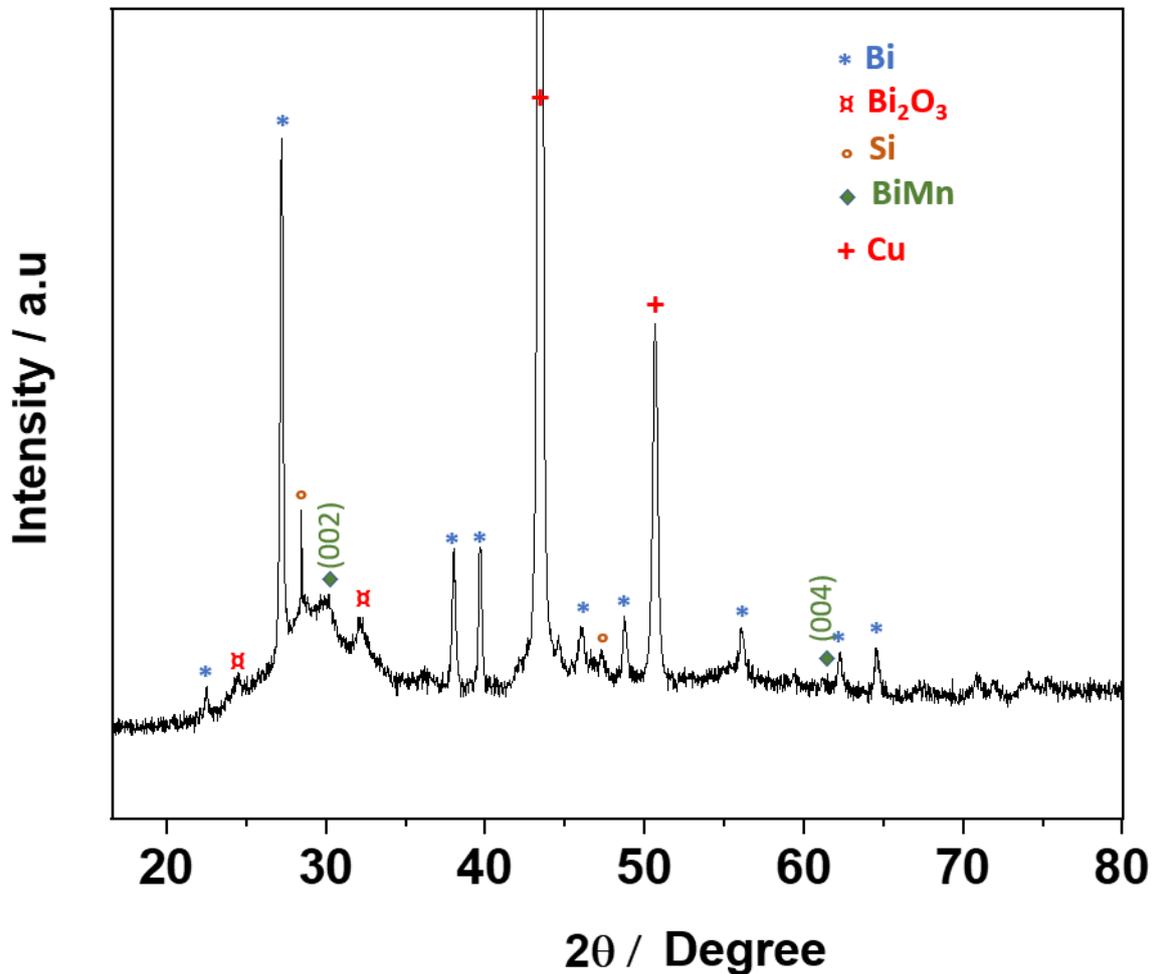


Figure V. 14 : Diffractogramme des rayons X co-dépôt Bi-Mn réalisé sur l'électrode Si-Ta/Cu-Ta dans l'Ethaline contenant $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 80 °C après le traitement de recuit à 300 °C pendant 3h sous ultra vide.

A partir du diffractogramme précédent, une analyse semi-quantitative donne pour les seuls composés du bismuth : Bi 23wt%, Bi_2O_3 73wt% et BiMn seulement 4wt%. Bien que cette détermination soit très peu précise, elle démontre néanmoins la forte oxydation du dépôt électrochimique et la faible interdiffusion du bismuth et du manganèse pendant le recuit.

Malheureusement, les circonstances sanitaires ne nous ont pas permis d'approfondir cette étude et d'effectuer d'autres séries de recuit avec des durées plus importantes pour compléter

l'interdiffusion entre Mn et Bi et favoriser la formation d'une plus grande quantité de la phase LTP-BiMn.

IV. Propriétés magnétiques

Nous avons exploré les propriétés magnétiques des différents échantillons élaborés dans les différents bains utilisés en effectuant des mesures $m(H)$ par VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*).

Pour rappel, deux conditions principales sont nécessaires pour qu'un matériau présente du ferromagnétisme :

- Existence d'un moment magnétique atomique.
- Interactions d'échange positive entre les différents moments magnétiques atomiques du matériau pour assurer leur parallélisme.

Ces deux conditions reprennent ce qui a été décrit au chapitre I.

Le moment magnétique atomique est lié à la présence d'une couche électronique externe incomplète grâce aux électrons à « spin non compensé ». Les éléments ferromagnétiques appartiennent donc aux séries des éléments de transition de la classification périodique comme Fe, Co, Ni et leurs composés avec un moment magnétique qui dépend majoritairement du spin, ainsi qu'aux éléments des terres rares et leurs composés, dans lesquels le moment magnétique total est dû aux contributions orbitales et de spin.

Comme souligné par C. Guillaud dans sa thèse, « Le manganèse, à l'état métallique au-dessus de 100K, a un paramagnétisme qui varie faiblement, mais d'une façon continue, avec la température et, dans ses solutions solides étendues, on met en évidence une constante de Curie ; il est donc probable qu'il possède un moment atomique et que, seule, la deuxième condition n'est pas satisfaite. »

Les interactions d'échange magnétiques dépendent des distances. En étudiant les résultats de nombreux métaux et alliages, L. Néel [11] a établi en 1937, une courbe, appelée courbe Slater-Néel, donnant de manière qualitative l'évolution des interactions d'échange en fonction de la distance entre orbitales externes des atomes, soit $d-2r$ avec d distance interatomique et r rayon moyen de l'orbitale (voir Figure V. 15).

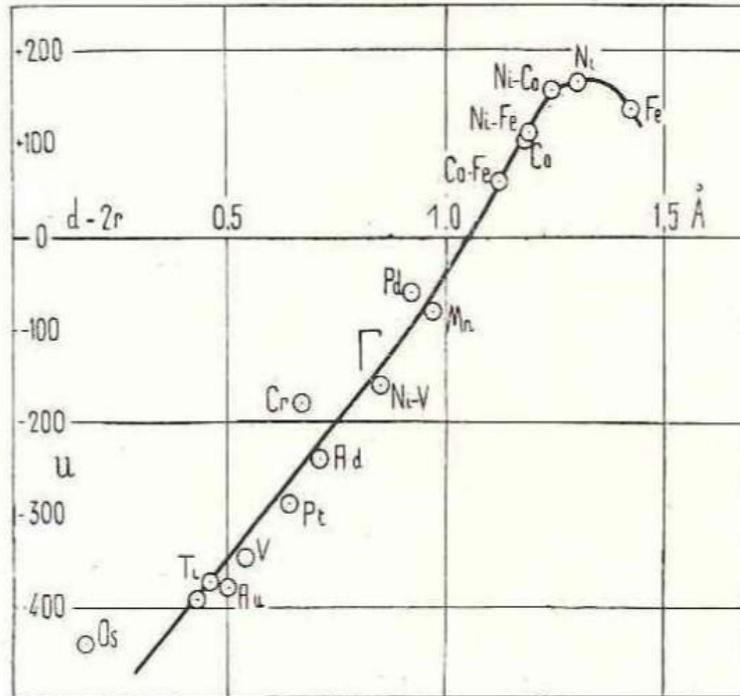


Figure V. 15 : Energie d'interaction en fonction de la distance des couches magnétiques [11].

L'énergie d'interaction positive correspond à l'ordre ferromagnétisme et l'énergie négative correspond à l'ordre paramagnétisme. La position du manganèse sur cette courbe est particulièrement intéressante : on voit en effet que, si la distance entre ses atomes plus proches voisins ($2,58 \text{ \AA}$) est augmentée au-delà de $2,80 \text{ \AA}$, le ferromagnétisme dans le manganèse peut apparaître. Ainsi, si on insère dans le réseau du manganèse des atomes étrangers qui ne déforment pas la sphéricité de ses orbitales 3d comme l'insertion d'atomes métalliques de grande taille et même s'ils ne portent pas de moment magnétique important (contrairement, par exemple, à l'ajout d'oxygène conduisant à la formation d'oxydes qui déforment les orbitales du manganèse), le composé peut effectivement devenir ferromagnétique.

C'est le cas de l'insertion du bismuth qui est un matériau diamagnétique (bien qu'à l'échelle atomique, les atomes soient paramagnétiques) dans le réseau du manganèse. Dans le composé BiMn avec la structure cristalline qui nous intéresse (chapitre I), la distance des plus proches voisins entre atomes de manganèse est de $3,02 \text{ \AA}$ (axe c de la structure hexagonale de type NiAs). L'accroissement de $0,44 \text{ \AA}$ de la distance interatomique des atomes de manganèse permet alors de passer à des interactions d'échange positives proches du maximum de la courbe de Slater-Néel et justifie ainsi l'intérêt porté à ce composé particulier. De plus, il est à souligner que l'anisotropie magnétocristalline d'une telle structure est supérieure à celle du cobalt et l'énergie magnétocristalline est deux fois plus élevée [3].

Chapitre V : Électrodéposition de LTP-BiMn en milieu DES

Les cycles d'hystérésis obtenus sur les différents dépôts BiMn effectués dans les différents bains décrits ci-dessus et recuits à 300°C pendant 3h sont présentés sur la Figure V. 16 ci-dessous. Les mesures présentées ici ont été faites à température ambiante avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan du film. Comme on le voit sur la Figure V. 16, les formes des cycles $m(H)$ dépendent de la nature du bain utilisé : les dépôts obtenus dans des bains purement chlorure et chlorure/sulfate présentent des cycles typiques d'un matériau ferromagnétique doux. L'existence d'un signal ferromagnétique nous révèle déjà qu'une interdiffusion a bien eu lieu entre le bismuth et manganèse et qu'une phase magnétique a été formée ; cependant, la phase LTP BiMn n'a pas été formée. Le cycle $m(H)$ obtenu dans le dépôt élaboré dans le bain nitrate sulfate est lui typique d'un matériau ferromagnétique semi-dur avec un champ coercitif H_c de 4,1 kOe ce qui est en accord avec l'apparition du pic LTP-BiMn dans les diagrammes DRX. A notre connaissance cette valeur de coercivité est la plus grande jamais obtenue pour des films minces BiMn électrodéposés. Cela dit, elle reste tout de même trop faible par rapport à celles obtenues en utilisant les autres techniques citées dans le chapitre I où des coercivités de l'ordre de 20 kOe ont été mesurées [12–15]. Cet écart pourrait être attribué à une formation incomplète de la phase LTP dans notre matériau, comme l'atteste la faible intensité des pics DRX (002 et 004) de la phase LTP ainsi que la forte intensité des pics relatifs au bismuth.

Si on suppose la présence de seulement 1 wt% de BiMn par rapport à la masse totale de la couche mince, l'aimantation à saturation (M_s) calculée est alors de 3,4 μ_B par atome de manganèse. En considérant une masse volumique de 8,3 g.cm^{-3} pour le composé BiMn, le produit énergétique maximum $(BH)_{\text{max}}$ vaut 1,2 MGOe (9,5 kJ.m^{-3}) à 300 K. Ces valeurs sont pour une part satisfaisantes dans la mesure où les mêmes ordres de grandeur ont été mis en évidence dans d'autres études pour lesquelles BiMn a été élaboré par des voies physiques [16, 17]. Ces valeurs restent toutefois faibles de manière générale par rapport à ce qui est attendu pour ce type de matériau. La quantité de matériau magnétique étant faible par rapport à la quantité déposée, les valeurs obtenues sont entachées d'une erreur qu'il est difficile d'estimer. Une augmentation de la durée du recuit aurait sûrement permis une plus grande interdiffusion entre Bi et Mn et la formation d'une plus grande quantité de matériau magnétique avec une meilleure cristallisation de la phase LTP, ce qui aurait abouti à l'amélioration des propriétés magnétiques.

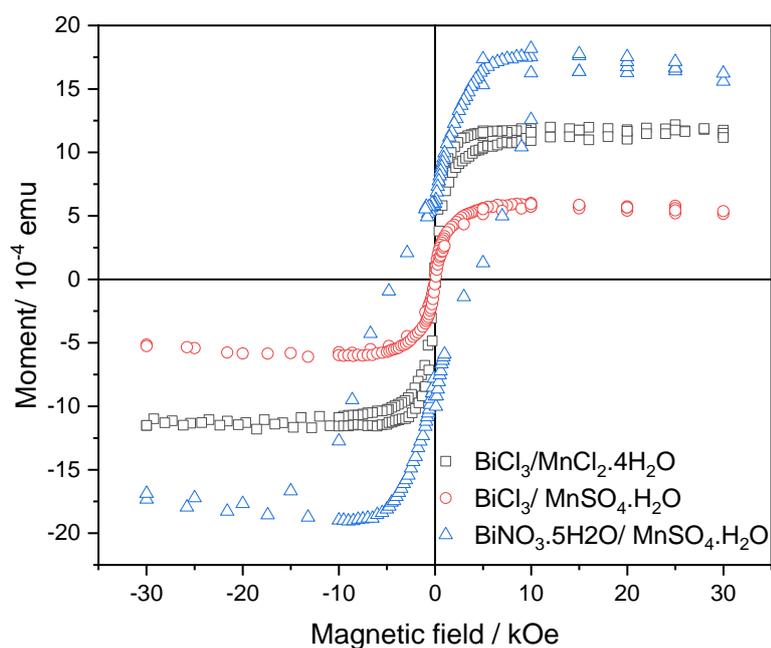


Figure V. 16 : Cycles d'hystérésis du film mince BiMn déposé sur Si/Ta/Cu/Ta dans différents bains.

V. Conclusion

Quelques soient les sels précurseurs utilisés pour préparer le bain d'électrolyse, le co-dépôt du système Bi-Mn reste possible. Cependant, la proportion équi-atomique n'a été réellement approchée qu'avec le bain contenant le nitrate de bismuth et le sulfate de manganèse. La diffraction des rayons X a démontré que la phase alliée BiMn a été obtenue après un recuit des couches minces sous vide secondaire à 300 °C pendant trois heures. Un signal ferromagnétique a été observé lors de la mesure d'aimantation avec un champ coercitif de 4,1 kOe. Cette valeur reste satisfaisante dans la mesure où c'est la première fois, à notre connaissance, qu'une telle valeur est atteinte pour des films BiMn préparés par électrodéposition, mais reste tout de même faible comparée aux films obtenus par les techniques physiques d'élaboration.

Références

- [1] L.Q. Yu, Y.H. Wen, M. Yan, Effects of Dy and Nb on the magnetic properties and corrosion resistance of sintered NdFeB, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 283 (2004) 353–356.
- [2] J. Degauque, Matériaux à propriétés magnétiques dures spécifiques et en devenir, *Techniques de l'ingénieur*. M4602 (2001).
- [3] C. Guillaud, Ferromagnétisme des alliages binaires de manganèse, thèse de doctorat. Université de Strasbourg, (1943)
- [4] National Institute of Standards and Technology, US Department of Commerce, 1,2-Ethanediol, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C107211&Mask=4>
- [5] N. Delgado-Mellado, M. Larriba, P. Navarro, V. Rigual, M. Ayuso, J. García, F. Rodríguez, Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis, *Journal of Molecular Liquid*. 260 (2018) 37–43.
- [6] B. Benfedda, N. Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, Electrodeposition and characterization of manganese–bismuth system from chloride based acidic bath, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 1275–1282.
- [7] S. Boudinar, N. Benbrahim, B. Benfedda, A. Kadri, L. Hamadou, Electrochemical nucleation and optical characterization of highly oriented Bi clusters on Cu substrate, *Thin Solid Films*. 684 (2019) 68–77.
- [8] X. Qin, C. Sui, L. Di, L. Wang, X. Xu, Studies on preparation and properties of low temperature phase of MnBi prepared by electrodeposition, *Journal of Alloys and Compounds*. 787 (2019) 1272–1279.
- [9] N.M. Pereira, C.M. Pereira, J.P. Araújo, A.F. Silva, Electrodeposition of Mn and Mn-Sn Alloy Using Choline Chloride-Based Ionic Liquids, *Journal of The Electrochemical Society*. 164 (2017) D486–D492.
- [10] P. Quarterman, D. Zhang, K.B. Schliep, T.J. Peterson, Y. Lv, J.-P. Wang, Effect of capping layer on formation and magnetic properties of MnBi thin films, *Journal of Applied Physics*. 122 (2017) 213904.
- [11] L. Néel, Études sur le moment et le champ moléculaire des ferromagnétiques, *Annales de Physique*. 11 (1937) 237–308.
- [12] N.R. Rao, A.M. Gabay, G.C. Hadjipanayis, Anisotropic fully dense MnBi permanent magnet with high energy product and high coercivity at elevated temperatures, *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 (2013) 062001.
- [13] U. Rüdiger, G. Güntherodt, P. Fumagalli, L. Thomas, S.S.P. Parkin, A.D. Kent, Micromagnetism and high temperature coercivity of MnBi/Al multilayers, *Journal of Applied Physics*. 88 (2000) 4221–4225.

- [14] S. Liu, J. Wang, F. Dong, A new bottom-up synthesis of MnBi particles with high magnetic performance, *Chemical Physics Letter*. 691 (2018) 325–329.
- [15] V.V. Nguyen, N. Poudyal, X.B. Liu, J.P. Liu, K. Sun, M.J. Kramer, J. Cui, Novel processing of high-performance MnBi magnets, *Materials Research Express*. 1 (2014) 036108.
- [16] X. Guo, Z. Altounian, J.O. Ström-Olsen, Formation of MnBi ferromagnetic phases through crystallization of the amorphous phase, *Journal of Applied Physics*. 69 (1991) 6067–6069.
- [17] J.B. Yang, W.B. Yelon, W.J. James, Q. Cai, S. Roy, N. Ali, Structure and magnetic properties of the MnBi low temperature phase, *Journal of Applied Physics*. 91 (2002) 7866–7868

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de recherche était d'élaborer la phase alliée LTP-BiMn par voie électrochimique en milieu non aqueux en utilisant des solvants eutectiques profonds comme électrolytes. La phase LTP-BiMn de structure hexagonale est ferromagnétique et est connue comme étant un matériau à forte anisotropie magnétique uniaxiale ; elle possède une aimantation à saturation et une température de Curie élevées faisant de ce matériau un candidat idéal pour les applications à haute température en remplacement des aimants à base de terres rares.

Cette thèse est divisée en deux grandes parties ; l'idée de base était d'étudier, dans un premier temps, le comportement électrochimique des deux éléments, manganèse et bismuth, séparément dans les DESs. Ensuite, dans un second temps, procéder au co-dépôt sous forme de couches minces en contrôlant la composition atomique afin d'aboutir à la phase désirée lors du traitement de recuit.

Le comportement électrochimique du bismuth dans la Reline avec un excès de chlorure d'ammonium a été étudié. L'étude voltammétrique indique que l'électrodéposition du bismuth est un processus quasi-réversible contrôlé par la diffusion des espèces Bi(III). Les résultats chronoampérométriques démontrent que la nucléation du bismuth est une nucléation 3D progressive quelle que soit la quantité de chlorure d'ammonium. Les dépôts du manganèse dans la Reline n'étant pas fortement adhérents, l'électrolyte choisi s'est tourné vers l'Ethaline qui présente une meilleure conductivité ionique. L'étude voltammétrique a montré que l'électrodéposition du manganèse dans l'Ethaline est un processus irréversible. L'ajout de chlorure d'ammonium comme additif permet de favoriser le processus de réduction. La croissance des dépôts de manganèse suit une nucléation 2D en l'absence de NH_4Cl mais les dépôts en couches minces présentent des contraintes internes en compression. L'ajout de NH_4Cl conduit à réduire ces dernières et change la morphologie des dépôts (dépôts plus denses). La nucléation du manganèse suit alors un processus de nucléation 3D. L'étude de la nucléation montre qu'il faut tenir compte de l'eau contenue dans la structure du sel. Lors de la réduction des espèces Mn(II), l'eau est réduite conjointement ce qui conduit à la présence de MnO dans les dépôts.

Le co-dépôt Bi-Mn a été réalisé en utilisant différents précurseurs. Pour cela un électrolyte support à base d'Ethaline a été préféré à la Reline compte tenu d'une meilleure conductivité ionique. Les différents bains utilisés sont des bains purement à base de chlorures, mixtes

chlorures/sulfates, mixtes nitrates/chlorures et mixtes nitrates/sulfates. Les dépôts obtenus étaient généralement riches en bismuth, la proportion équi-atomique n'a été réellement approchée qu'avec le bain mixte contenant des nitrates de bismuth et des sulfates de manganèse monohydraté. La diffraction des rayons X effectués pour les dépôts obtenus dans ce dernier bain a révélé que la phase alliée BiMn a été obtenue après un recuit des couches minces sous un vide secondaire à 300 °C pendant trois heures. Cependant, les pics relatifs au bismuth sont encore très intenses signe d'une interdiffusion incomplète entre le manganèse et le bismuth. Les mesures d'aimantation obtenues en appliquant un champ magnétique perpendiculairement au plan des films ont révélé un signal ferromagnétique semi-dur dans les dépôts obtenus dans le bain nitrates/sulfates, avec un champ coercitif de 4,1 kOe. Cette valeur reste satisfaisante pour des couches minces réalisées par voie électrochimique, mais reste tout de même faible comparée à celles obtenues pour les films minces fabriqués par les techniques physiques d'élaboration. Les dépôts élaborés dans les autres bains ont révélé un signal ferromagnétique doux, preuve que l'interdiffusion entre le bismuth et le manganèse a bien eu lieu avec le recuit mais que la phase LTP-BiMn n'a pas pu être formée.

En perspective à ce travail de thèse :

- Il serait intéressant d'augmenter graduellement la durée du recuit au-delà de 3 heures ce qui permettra de connaître le temps nécessaire pour l'obtention d'une interdiffusion complète entre le bismuth et le manganèse et ainsi aboutir à des performances magnétiques plus intéressantes (augmentation de la coercivité, de la rémanence et de l'énergie spécifique).
- Pour favoriser l'interdiffusion lors des recuits, un dépôt réalisé avec des potentiels pulsés permettrait d'avoir un empilement de multicouches bismuth et manganèse avec une plus grande proximité des deux éléments.
- Des recuits sous champ magnétique pourraient également être envisagés pour favoriser une seule direction pour la croissance des grains BiMn.
- Il serait intéressant de jouer sur les potentiels de dépôt et les temps de dépôt pour changer les proportions des deux éléments Bi et Mn dans les autres bains testés dans ce travail en vue d'avoir une composition équi-atomique et former ainsi la phase LTP-BiMn dans ces bains.

Au travers de la bibliographie, il ressort que les propriétés enregistrées dépendent beaucoup des méthodes d'élaboration et de traitement thermique ; dans tous les cas, il convient d'assurer pour

Conclusion générale et perspectives

les métaux une grande pureté. Il existe ainsi une certaine dispersion dans les résultats et permet de comprendre que la phase LTP-BiMn monphasée n'a pas pu être produite à l'échelle industrielle jusqu'à présent.

Résumé

En raison de la crise économique concernant les éléments de terres rares, la synthèse d'aimants permanents exempts de ces derniers a suscité un grand intérêt auprès de la communauté scientifique. Les phases magnétiques dures intermétalliques à base de manganèse comme BiMn sont des candidats prometteurs. Cette thèse a porté sur l'élaboration électrochimique de la phase basse température BiMn (LTP-BiMn) en utilisant des solvants dits 'eutectiques profonds' (DES : Deep Eutectic Solvents) comme électrolytes. Ces derniers ont des propriétés physico-chimiques proches de celles des liquides ioniques et ont l'avantage d'être peu coûteux et respectueux de l'environnement.

Dans un premier temps, les éléments bismuth et manganèse ont été étudiés séparément en vue de comprendre leur comportement électrochimique. Le bismuth a été étudié dans la Reline qui est un mélange chlorure de choline/urée avec un rapport molaire de 0.5 qui s'est avéré être un bon environnement pour obtenir des dépôts de bismuth de haute qualité. Quant au manganèse, les dépôts obtenus dans la Reline n'étaient pas adhérents et présentent un faible rendement faradique. Par conséquent, un autre DES a été utilisé (l'Ethaline) dans lequel l'éthylène glycol remplace l'urée. Dans ce cas, la qualité des couches minces de manganèse a été nettement améliorée ; l'Ethaline possède une conductivité plus élevée et une viscosité moins importante que la Reline.

Dans un second temps, des co-dépôts Bi-Mn ont été réalisés dans l'Ethaline en utilisant différents sels précurseurs comme sources d'ions Bi(III) et Mn(II). Il s'est avéré que la composition équimolaire pour l'alliage n'a été approchée que pour le bain avec le nitrate de bismuth et le sulfate de manganèse. La phase basse température se formant selon un mécanisme d'une réaction péritectique au-dessus de 262 °C, un recuit des couches minces a été réalisé sous vide secondaire à 300 °C en vue de provoquer l'interdiffusion entre les deux éléments. Les mesures magnétiques ont révélé la présence d'un signal ferromagnétique avec une coercivité de 4.1 kOe confirmant la présence de grains magnétiques et donc la formation l'alliage BiMn. Ceci est démontré par la diffraction des rayons X qui a révélé la présence de pics de faible intensité relatifs aux plans réticulaires (00l) de la phase hexagonale compacte BiMn mais aussi des pics plus intenses attribués au bismuth, signe que l'interdiffusion a bien eu lieu mais est incomplète.

Mots clés : LTP-BiMn, aimants, Electrodeposition, DES

Abstract

Due to the economic crisis regarding rare earth elements, the synthesis of rare earth-free permanent magnets has attracted great interest from the scientific community. Manganese-based hard intermetallic magnetic phases such as BiMn are promising candidates. This thesis focused on the electrochemical elaboration of the low temperature BiMn phase (LTP-BiMn) using called "Deep Eutectic Solvents (DES)" as electrolytes. The latter have physicochemical properties close to those of ionic liquids and have the advantage of being inexpensive and environmentally friendly.

First, bismuth and manganese were studied separately in order to understand their electrochemical behavior. Bismuth was studied in Reline which is a mixture of choline chloride and urea with a molar ratio of 0.5 which proved to be a good environment to obtain high quality bismuth deposits. As for manganese, the deposits obtained in the Reline were not adherent, in addition to a low faradic yield. Therefore, another DES was used (Ethaline) where urea was replaced by ethylene glycol. In this case, the quality of the manganese thin films was significantly improved since Ethaline has a higher conductivity and a lower viscosity than Reline.

Secondly, Bi-Mn codeposits were prepared in Ethaline using different precursor salts as sources of Bi(III) and Mn(II) ions. It was found that the equimolar composition for the alloy was only approached for the bath with bismuth nitrate and manganese sulfate. The low temperature phase is formed by a peritectic reaction mechanism above 262 °C, therefore the thin films were annealed under secondary vacuum at 300 °C in order to induce interdiffusion between the two elements. Magnetic measurements revealed the presence of a ferromagnetic signal with a coercivity of 4.1 kOe confirming the presence of magnetic grains and thus the formation of the BiMn alloy. This is demonstrated by X-ray diffraction which revealed the presence of low intensity peaks related to the reticular planes (00l) of the compact hexagonal BiMn phase but also more intense peaks attributed to pure bismuth, sign that interdiffusion is taking place but is incomplete.

Keywords : LTP-BiMn, magnets, Electrodeposition, DES

