



HAL
open science

Contribution à l'électrodéposition en milieu liquide ionique de tellure de bismuth en vue de son dopage

Jonathan Szymczak

► **To cite this version:**

Jonathan Szymczak. Contribution à l'électrodéposition en milieu liquide ionique de tellure de bismuth en vue de son dopage. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0316 . tel-01750657

HAL Id: tel-01750657

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750657>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

CHIMIE

Spécialité: Chimie analytique et Electrochimie

Présentée par :

JONATHAN SZYMCZAK

Contribution à l'électrodéposition en milieu liquide ionique de tellure de bismuth en vue de son dopage

Thèse soutenue publiquement le 22 Juillet 2013 à Metz devant le jury composé de :

Jean-Yves HIHN	Professeur – Université de Franche Comté, Institut UTINAM	Rapporteur
Patrick MASSET	Docteur – Fraunhofer Umsicht	Rapporteur
Micheline DRAYE	Professeur – Université de Savoie, LCME	Examinatrice
Marc STEICHEN	Docteur – Université du Luxembourg, Laboratory for Energy Materials	Examineur
Clotilde BOULANGER	Professeur – Université de Lorraine, IJL	Directrice de thèse
Sophie LEGEAI	MCF – Université de Lorraine, IJL	Co-directrice de thèse
Nicolas STEIN	MCF – Université de Lorraine, IJL	Invité

Institut Jean Lamour – Equipe 208 – 1 Boulevard Arago 57078 Metz CEDEX

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Chimie et Electrochimie des Matériaux (IJL - UMR CNRS 7198) de l'Université de Lorraine (UL)

Je remercie Mme Clotilde BOULANGER (Professeur - UL) pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et avoir dirigé ma thèse.

Je tiens à remercier particulièrement Mme Sophie LEGEAI (MCF - UL) pour son expertise dans le domaine de l'électrodéposition en milieu liquide ionique, pour son soutien pendant ces années de thèse, que cela soit pour les périodes de doute et de stress. C'était un grand honneur de travailler à ses cotés. Je ne t'oublierai jamais.

Je remercie Mme Micheline DRAYE (Professeur - LCME - Université de Savoie) d'avoir présidé le jury de cette thèse ainsi que pour son accueil au sein de son laboratoire pour la synthèse des liquides ioniques.

Je remercie Mr Patrick MASSET (Docteur HDR - Fraunhofer UMSICHT) et Mr Jean-Yves HIGNY (Professeur - UTINAM - Université de Franche-Comté) pour avoir jugé de manière rigoureuse ce mémoire ainsi que pour les discussions qui en ont découlées.

Je remercie Mr Marc STEICHEN (Docteur - Laboratory for Energy Materials - Université du Luxembourg) d'avoir participé à mon jury de thèse en tant qu'examineur.

Je tiens également à remercier Mr Nicolas STEIN (MCF - UL) pour avoir participé au jury de thèse en tant que membre invité mais surtout pour son enthousiasme pour mes travaux de thèse, son soutien pendant la rédaction ainsi que pour son apprentissage pour éviter les souris volantes. Je te remercie de m'avoir donné la chance de faire de l'enseignement.

Je tiens à remercier les gens qui ont contribué à mes recherches : Mr Olivier GREFFIER (MCF - UL) alias Mr Viscosité, qui nous a appris à ne plus casser de capillaires ; Mr Jean-Luc MIELOSZYNSKI, Mr Nicolas OGET, Mme Michèle SINDT, Mr Michel SCHNEIDER et Mme Sandrine RUP pour leur accueil et leur expertise dans la synthèse des liquides ioniques. Je remercie également Mme Christine GENDARME et Mme Sylvie MIGOT (CC-MEM) pour les analyses de microscopie électronique.

Je remercie énormément les personnes qui m'ont entouré tout au long de cette aventure. Tout d'abord les permanents du laboratoire : Eric MEUX, merci pour m'avoir permis de faire de l'enseignement et pour toutes ces discussions scientifiques et autres ; Nathalie LECLERC, tu es la seule qui rigolait de mes blagues pourris. Merci pour ton expertise du tarot, tous ces moments de délire. Et oui c'est pas faux. Et je peux te dire que j'en ai gros de tous ces colibris ; Sébastien DILBERTO, merci pour tes conseils, tes méthodes que certains qualifient de bourrin. Merci pour ton humour également. Merci également à Laetitia GAROUX. Merci pour ton soutien et surtout pour les conversations lunaires.

Un grand grand grand merci à Stéphanie MICHEL et Céline DESVIGNES pour leur grand soutien et les délires qu'on a pu avoir pendant les pauses cafés ou devant des bières. Je ne vous oublierai jamais.

Merci à tous les doctorants qui m'ont accueilli quand j'étais petit. Je pense à Sakina SEGHIR, vraiment merci pour tout, à Virginie RICHOUX et aux personnes qui m'ont aidé à assumer mon humour pourri à savoir Vincent RUIZ et Cédric FRANTZ. Merci pour votre soutien et oui, l'anion fait la force mais il faut faire attention parce que les anions, ça peut faire pleurer.

Merci aux jeunes du laboratoire, Jonathan SCHOENLEBER, Claire HAZOTTE, Elodie GUYOT, Maxime BALVA, Nicolas DUHOUX, Audrey DE PAQUIS, Estelle DRYNSKI et surtout à Mathieu MAAS, alias Azote Man.

Je remercie toutes les personnes que j'ai pu côtoyer à l'université et notamment, Laure, Matthieu, Jonathan et Laurent.

Je remercie également ma famille : mon papa, ma maman, mes deux frères, ma soeur, mon beau-frère et mon filleul pour leur inconditionnel soutien. Cette thèse, c'est aussi la vôtre.

Et bien sûr, la personne que je ne pourrais jamais assez remercier, Julie. Tu as été là au quotidien pour moi, dans les bons moments et dans les mauvais. Ton soutien a été très important pour moi et je n'oublierai jamais tous les bons moments que l'on a vécu ensemble. Je te dédie également cette thèse.

Table des matières

Introduction	13
1 Etat de l'art	15
1.1 Les liquides ioniques : une nouvelle classe d'électrolytes	17
1.1.1 Généralités sur les liquides ioniques	17
1.1.1.1 Définition	17
1.1.1.2 Historique	19
1.1.1.3 Applications	20
1.1.1.4 Synthèse et purification	22
1.1.2 Une nouvelle classe d'électrolytes aux propriétés modulables	25
1.1.2.1 Température de fusion	26
1.1.2.2 Fenêtre électrochimique	28
1.1.2.3 Viscosité et conductivité	31
1.1.2.4 Stabilité chimique et thermique	34
1.2 Electrodéposition en milieu liquide ionique	35
1.2.1 Déposition d'éléments inaccessibles en milieu aqueux	36
1.2.1.1 Electrodéposition de terres rares	37
1.2.1.2 Electrodéposition de métaux alcalins et alcalino-terreux	38
1.2.1.3 Electrodéposition de métaux de transition	39
1.2.1.4 Electrodéposition d'aluminium	39
1.2.2 Verrous scientifiques liés à l'utilisation des liquides ioniques pour l'électrodé- position	40
1.2.2.1 Viscosité et conductivité	40
1.2.2.2 Solubilisation des sels métalliques	40
1.2.2.3 Prix	41

1.2.3	Conclusion	42
1.3	Synthèse de matériaux thermoélectriques	42
1.3.1	La thermoélectricité	42
1.3.1.1	Définition	42
1.3.1.2	Facteur de mérite	43
1.3.1.3	Amélioration des propriétés thermoélectriques par diminution de la conductivité thermique de réseau	45
1.3.2	Le tellure de bismuth Bi_2Te_3	45
1.3.2.1	Cristallochimie	46
1.3.2.2	Propriétés thermoélectriques de Bi_2Te_3	48
1.3.2.3	Voies d'amélioration : le dopage de Bi_2Te_3 par les terres rares	49
1.3.2.4	Synthèse de Bi_2Te_3 par voie électrochimique	51
2	Choix du liquide ionique	59
2.1	Synthèse des liquides ioniques	61
2.1.1	Présélection de l'anion et du cation	61
2.1.2	Synthèse	62
2.1.2.1	Synthèse du liquide ionique de première génération	63
2.1.2.2	Synthèse des liquides ioniques de seconde génération	65
2.2	Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques synthétisés	67
2.2.1	Fenêtre électrochimique	67
2.2.2	Viscosité et conductivité	68
2.2.3	Caractère hygroscopique	71
3	Solubilisation des ions précurseurs dans l'électrolyte	75
3.1	Préparation de sels bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure $\text{M}(\text{TFSI})_n$	77
3.1.1	Principe de la synthèse de sel $\text{M}(\text{TFSI})_n$ par voie chimique	78
3.1.2	Synthèse des sels $\text{M}(\text{TFSI})_n$ des éléments constitutifs du composé $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Te}_3$	78
3.1.2.1	Synthèse de $\text{La}(\text{TFSI})_3$	78
3.1.2.2	Synthèse de $\text{Te}(\text{TFSI})_4$	80
3.1.2.3	Synthèse de $\text{Bi}(\text{TFSI})_3$	80
3.1.3	Conclusion	81
3.2	Dissolution anodique des matériaux élémentaires dans EOPipTFSI	81

3.2.1	Principe	82
3.2.2	Préparation des électrodes	83
3.2.3	Expériences électrochimiques	84
3.3	Solubilisation dans le liquide ionique EOPipTFSI par complexation	85
3.3.1	Etude du domaine d'électroactivité du mélange EOPipTFSI:EOPipBr	85
3.3.2	Dissolution des précurseurs de Bi(III) et Te(IV) dans le mélange EOPipTFSI:EO- PipBr	86
3.3.2.1	Dissolution des sels halogénés	86
3.3.2.2	Dissolution anodique dans le liquide ionique EOPipTFSI:EOPipBr	91
3.4	Conclusion générale	94
4	Electrodéposition de Bi, Te et de Bi₂Te₃	95
4.1	Conditions expérimentales	97
4.1.1	Difficultés expérimentales liées au milieu liquide ionique	97
4.1.2	Préparation d'un substrat de Pt	98
4.2	Electrodéposition de Bi et de Te	98
4.2.1	Electrodéposition de Te	98
4.2.2	Electrodéposition de Bi	99
4.3	Electrodéposition de Bi ₂ Te ₃	100
4.3.1	Etude du système électrochimique d'un mélange binaire Bi(III)-Te(IV) dans le liquide ionique EOPipTFSI :EOPipBr	100
4.3.1.1	Potentiel d'inversion de -0,540 V vs Pt	103
4.3.1.2	Potentiel d'inversion de -0,7 V vs Pt	111
4.3.1.3	Potentiels d'inversion de -0,8 et -1 V vs Pt	119
4.3.1.4	Potentiel d'inversion de -1,5 V vs Pt	122
4.3.1.5	Potentiel d'inversion de -2 V vs Pt	128
4.3.1.6	Conclusion	135
4.3.2	Dépôt électrochimique de Bi ₂ Te ₃	136
4.3.2.1	Influence du rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ sur la composition du dépôt	136
4.3.2.2	Influence de la concentration de l'électrolyte	137
4.3.2.3	Amélioration de la reproductibilité des résultats	138

4.3.2.4	Derniers résultats	139
4.4	Conclusion générale	140
5	Electrodéposition de nanofils de Te	143
5.1	Etude électrochimique du système Te(IV)/Te(0)	145
5.1.1	Réversibilité du système électrochimique	146
5.1.1.1	Critères de réversibilité	146
5.1.1.2	Etude de la réversibilité du système Te(IV)/Te(0)	147
5.1.2	Etude du transport de matière	149
5.1.2.1	Détermination des coefficients de diffusion par chronopotentiométrie (CP)	150
5.1.2.2	Détermination des coefficients de diffusion par chronoampérométrie (CA)	155
5.1.2.3	Discussion	157
5.1.3	Cinétique électrochimique	158
5.1.4	Conclusion sur l'étude du système Te(IV)/Te(0)	162
5.2	Electrodéposition de Te(0)	162
5.2.1	Nucléation et croissance	162
5.2.1.1	Généralités	162
5.2.1.2	Détermination du mode de nucléation	165
5.2.1.3	Densité de nucléi	170
5.2.2	Dépôt électrochimique	172
5.2.2.1	Influence de la température	173
5.2.2.2	Influence de la teneur en bromures dans le liquide ionique EOPipTFSI:EO- PipBr	180
5.2.3	Discussion	185
5.2.4	Conclusion sur l'électrodéposition de Te	186
	Conclusion	189
	Annexe 1 - Synthèse et caractérisations des liquides ioniques	193
	Annexe 2 - Mesures électrochimiques	201

Annexe 3 - Calcul de la constante chronopotentiométrique	205
Annexe 4 - Détermination des coefficients de diffusion par la méthode de Sand corrigée	207
Annexe 5 - Caractérisations des dépôts	211
Glossaire	213

Introduction

La thermoélectricité connaît un essor important depuis quelques années dans un contexte de diminution de l'utilisation des énergies fossiles en faveur des énergies renouvelables. Parmi les matériaux envisagés pour des applications à grande échelle, le tellure de bismuth Bi_2Te_3 possède les meilleures propriétés thermoélectriques pour des applications à température ambiante. Cependant, l'efficacité de ces matériaux est, à l'heure actuelle, en deçà de celle d'autres énergies renouvelables, limitant cette technologie à des applications de niche. De nombreux travaux de recherche et de développement sont consacrés à l'amélioration des propriétés de Bi_2Te_3 . Toutefois, l'amélioration du facteur de mérite, caractéristique des performances thermoélectriques, est complexe en raison du lien étroit entre les propriétés thermiques et électroniques du matériau. Parmi les solutions possibles, le dopage de ces matériaux avec des éléments de type terres rares et/ou la nanostructuration permettraient de diminuer la conductivité thermique de réseau de ces semi-conducteurs, cette dernière étant la seule propriété indépendante des autres.

Le caractère difficilement réductible des terres rares rend la synthèse de composés dopés impossible dans des milieux aqueux. Les liquides ioniques, des sels fondus à basse température, possèdent une stabilité électrochimique importante qui permet la synthèse électrochimique de matériaux difficilement réductibles. Ils présentent également l'avantage d'être peu réactifs (thermiquement et chimiquement), ininflammables et peu volatils, ce qui leur vaut parfois la dénomination de solvants verts.

Une étude antérieure a montré la faisabilité de l'électrodéposition de lanthane en milieu liquide ionique laissant envisager la possibilité de synthèse de composés $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Te}_3$. Dans ce travail, nous proposons l'étude de la synthèse par voie électrochimique du composé Bi_2Te_3 en milieu liquide ionique. Le premier chapitre présentera les propriétés des liquides ioniques et leur potentiel en tant que bains électrolytiques. La thermoélectricité et les propriétés des composés de la famille du tellure de bismuth seront également présentées. Le second chapitre sera dédié à la synthèse des liquides ioniques les mieux adaptés pour l'électrodéposition du lanthane. Puis, dans le chapitre trois, nous

discuterons de la solubilisation des sels de Bi(III), Te(IV) et La(III) dans le liquide ionique choisi. Le chapitre quatre sera consacré à l'étude du comportement électrochimique de mélanges Bi(III)/Te(IV) en milieu liquide ionique ainsi qu'à l'étude de la morphologie par microscopie électronique à balayage des dépôts du composé binaire Bi_2Te_3 . Finalement, le chapitre cinq sera consacré à l'étude du système Te(IV)/Te(0) : cinétique de transfert de charge, du transport de matière dans les bains électrolytiques ainsi qu'à l'influence de différentes conditions expérimentales (température, concentration...) sur la synthèse électrochimique de nanofils auto-supportés de Te(0).

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1 Les liquides ioniques : une nouvelle classe d'électrolytes

1.1.1 Généralités sur les liquides ioniques

1.1.1.1 Définition

Les liquides ioniques sont une nouvelle classe d'électrolytes qui fait partie de la famille des sels fondus. Ces composés sont donc uniquement composés d'ions. Les liquides ioniques se différencient des sels fondus classiques par leur température de fusion, inférieure à 100°C, température arbitrairement fixée par rapport à la température d'ébullition de l'eau. Cependant, le terme « liquides ioniques » est surtout usité pour les sels fondus liquides à température ambiante. On retrouve dans la littérature cette classe d'électrolytes sous le terme de « sels fondus à basse température » ou de « liquides ioniques à température ambiante », souvent désignés par l'acronyme anglo-saxon RTILs pour « Room Temperature Ionic Liquids ». Les liquides ioniques sont constitués d'un cation organique volumineux dissymétrique et d'un anion inorganique ou organique. La dissymétrie et le volume important des cations limitent les interactions entre les ions, ce qui ne permet pas d'obtenir un réseau compact d'ions (contrairement aux sels fondus à haute température) d'où les faibles températures de fusion de ces sels. Les liquides ioniques les plus couramment utilisés sont des sels d'ammonium quaternaires. Ils peuvent être aliphatiques tels que les tétraalkylammoniums ou cycliques, aromatiques (imidazolium, pyridinium) ou non (pipéridinium, pyrrolidinium) (figure 1.1). Leurs propriétés physicochimiques sont proches de celles des sels fondus à haute température mais leur manipulation et leur utilisation aisée ainsi que leur structure particulière justifient l'utilisation d'un terme spécifique.

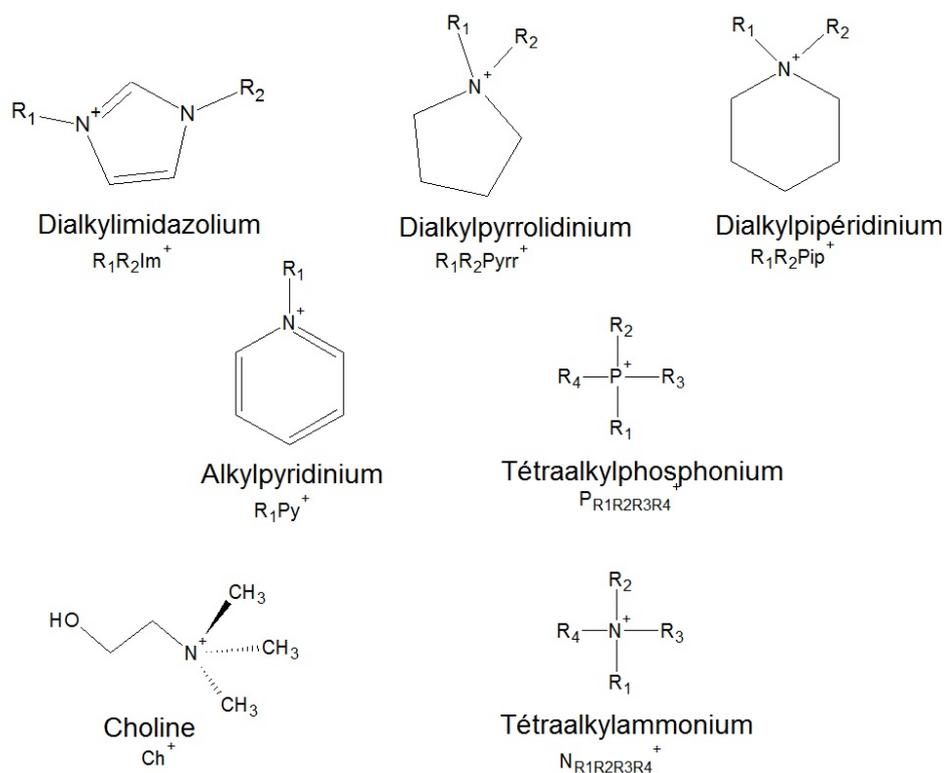


FIGURE 1.1 – Quelques exemples de cations organiques de liquides ioniques

Les anions peuvent être de nature inorganique tels que les halogénures (Cl^- , F^- , Br^-), les chloroaluminates $AlCl_3^-$, les tétrafluoroborates BF_4^- ou les hexafluorophosphates PF_6^- . Ils peuvent être également de nature organique. Parmi les plus répandus, on retrouve l'anion dicyanamide DCA^- (ou $N(CN)_2^-$), thiocyanate SCN^- , trifluorométhanesulfonate OTf^- (que l'on retrouve sous la dénomination de triflate), tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate FAP^- ou l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure NTf_2^- ou $TFSI^-$ (voir figure 1.2).

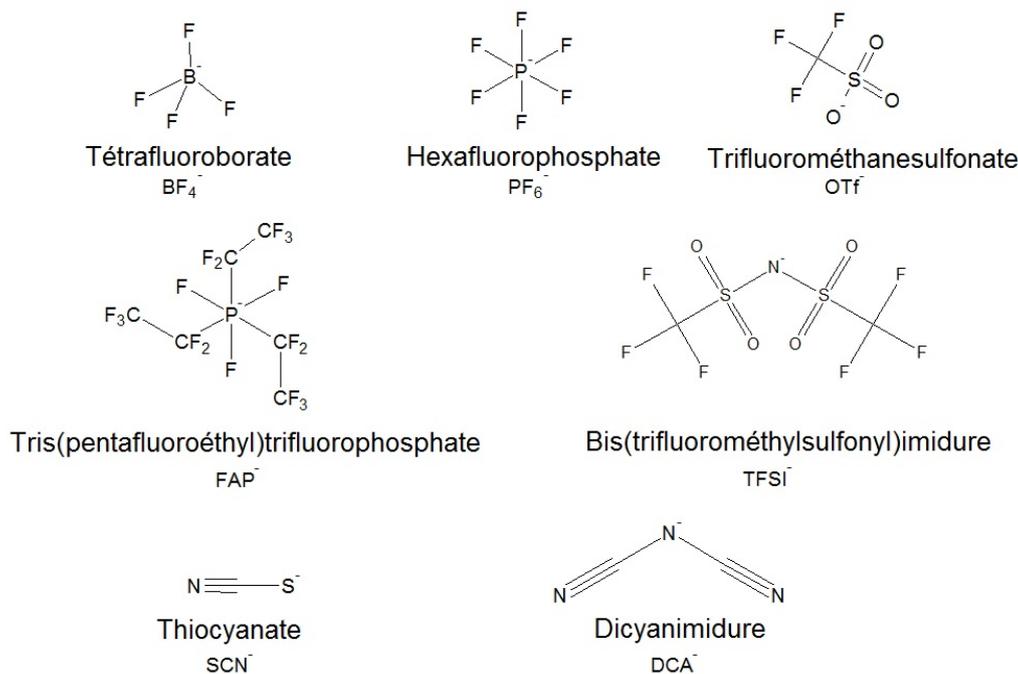


FIGURE 1.2 – Quelques exemples d'anions de liquides ioniques

1.1.1.2 Historique

Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium EtNH_3NO_3 dont le point de fusion est de 12°C , fut synthétisé en 1914 par Walden [1]. Cependant, la découverte du premier liquide ionique est parfois attribuée au professeur Jerry Atwood, qui a décrit, au milieu du 20^{ème} siècle grâce à l'avènement de la RMN, la structure d'une « huile rouge », le chloroaluminate de phénylium (figure 1.3) lors de la réaction de Friedel Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par l'acide de Lewis AlCl_3 , réaction connue dès le milieu du 19^{ème} siècle.

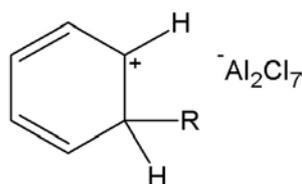


FIGURE 1.3 – Le chloroaluminate de phénylium

En 1948, les premiers liquides ioniques contenant l'anion AlCl_4^- font l'objet de nombreux brevets. De ces liquides ioniques et notamment le mélange $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ (dont le point de fusion est proche de 100°C) naîtra un vaste projet, en 1960, lancé par l'US Air Force en collaboration avec le National Science Foundation sous la direction de John Wilkes. Ce projet a pour but d'utiliser ces sels fondus dans des batteries afin de remplacer le mélange LiCl-KCl dont le point de fusion est plus élevé

(355°C). Les travaux de Hurley et al. [2] sur des dépôts électrolytiques d'aluminium à partir de chlorure d'aluminium et d'halogénure de pyridinium ont inspiré l'US Air Force mais l'utilisation de ce type de liquide ionique a été limité car le cation pyridinium est facilement réductible, entraînant une dégradation cathodique rapide de l'électrolyte [3]. La découverte de cations organiques de stabilité électrochimique plus importante, les cations imidazolium, permet en 1982 à Wilkes de développer des batteries à partir notamment du chloroaluminate d'1-éthyl-3-méthylimidazolium [4]. Cependant, l'utilisation d'électrolytes contenant l'anion chloroaluminate reste limitée du fait de leur réactivité importante avec l'eau. En effet, ces liquides ioniques à base chloroaluminate s'hydrolysent rapidement au contact de l'eau présente dans l'atmosphère ambiante, conduisant à la formation d'espèces corrosives (HCl). De ce fait, Wilkes et al. [5] ont développé en 1992 des liquides ioniques plus stables à l'air et à l'eau en utilisant des anions différents et notamment le tétrafluoroborate. Ce sont ces recherches ce qui ont ouvert la voie à la synthèse d'un grand nombre de liquides ioniques dits « stables à l'air et à l'eau », que l'on retrouve également dans la littérature sous la dénomination « liquides ioniques de deuxième génération », et contribué à l'essor important des applications utilisant les liquides ioniques.

1.1.1.3 Applications

Les liquides ioniques trouvent de nombreuses applications dans différents domaines. La quasi-infinité de combinaisons cation/anion, leur faible tension de vapeur et leurs propriétés modulables en font des candidats idéaux pour remplacer les solvants utilisés actuellement dans l'industrie (solvants organiques, sels fondus à haute température...).

Le tableau 1.1 résume les applications pour lesquelles les liquides ioniques présentent des propriétés intéressantes.

Electrochimie	Biologie	Analyse	Solvants et catalyseurs	Ingénierie	Chimie Physique
Electrolytes pour batteries	Procédé biomasse	Matrice pour spectrométrie de masse	Synthèse	Lubrifiants	Indice de réfraction
Déposition de métaux	Administration de médicaments	Colonne de chromatographie gazeuse	Catalyse	Plastifiants	Thermodynamique
Panneaux solaires	Soins d'hygiène	Phase stationnaire HPLC	Chimie sous micro-ondes	Agents dispersants	Mélanges binaires et ternaires
Pile à combustible	Embaumement		Synthèse de nanoparticules		
Electro optique			Réactions multiphasiques		
			Extraction		

Tableau 1.1 – Applications industrielles potentielles des liquides ioniques

Des projets industriels avancés utilisant les liquides ioniques commencent à voir le jour. On peut citer le projet IONMET créé en 2005. Consortium de 33 partenaires européens, ce projet vise à promouvoir les liquides ioniques dans l'industrie dans des procédés de revêtements de surface de métaux. Ce consortium a permis de développer notamment un procédé permettant d'obtenir des dépôts d'aluminium adhérents et uniformes sur surface d'acier à partir du liquide ionique EMImAlCl₄, en remplacement des sels fondus à haute température [6] et sera sous peu développé à l'échelle industrielle. L'étude de l'extension de ce procédé à d'autres revêtements de surface dans d'autres liquides ioniques [7,8] est en cours (figure 1.4).

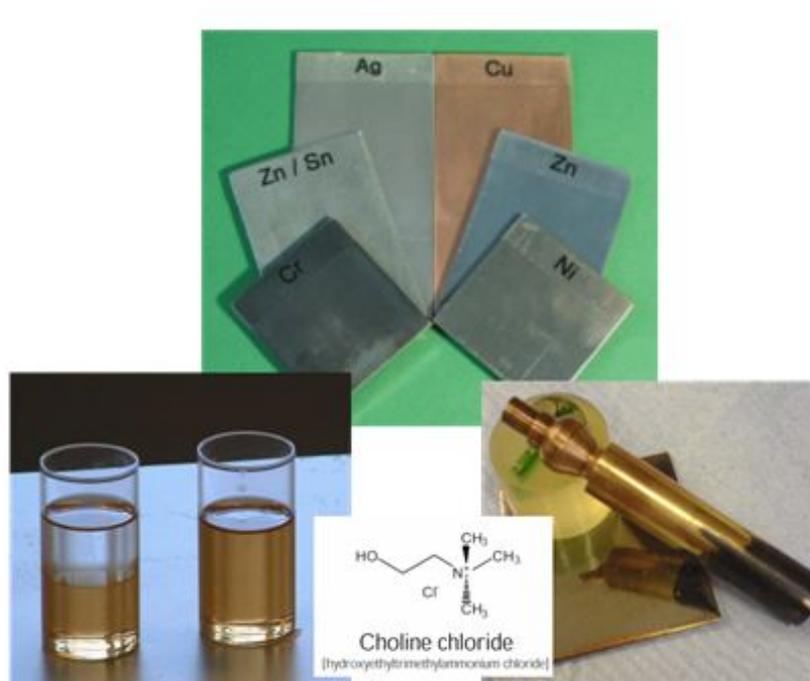


FIGURE 1.4 – Electrodeposition de métaux et d’alliages dans du chlorure de choline

L’entreprise Degussa, à travers son unité Creavis, développe l’utilisation de liquides ioniques pour remplacer les solvants organiques tels que le carbonate d’éthylène dans les batteries lithium.

De nombreuses applications, notamment en chimie organique, sont décrites par Plechkova et al. [9]. On peut citer par exemple le procédé BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids), mis en place par BASF [10, 11]. Le liquide ionique HMIImCl rentre dans le processus de synthèse d’alkoxyphénylphosphines [12], utilisées pour la synthèse de photoinitiateurs que l’on retrouve dans des encres d’impression. Ce nouveau procédé permet d’augmenter de 48% le rendement de synthèse. L’utilisation de chloroaluminates d’imidazolium dans les procédés Difasol et Dimersol, développé par l’Institut Français du Pétrole, permet d’augmenter la conversion et la sélectivité des réactions de dimérisations d’alcènes [13].

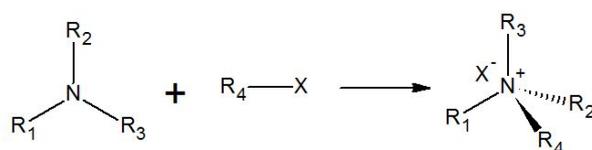
1.1.1.4 Synthèse et purification

Synthèse

Au cours de ce travail, nous avons utilisé des liquides ioniques de deuxième génération en raison de leur basse température de fusion (généralement inférieure à la température ambiante) par rapport aux liquides ioniques de 1^{ère} génération (liquides ioniques halogénés). Plus particulièrement, les liquides ioniques contenant l’ion ammonium ont retenu notre attention. Les liquides ioniques à base

d'ions phosphonium et sulfonium n'ont pas été étudiés. En effet, très peu de données concernant leurs propriétés physico-chimiques et concernant l'électrodéposition dans ces milieux sont disponibles dans la littérature.

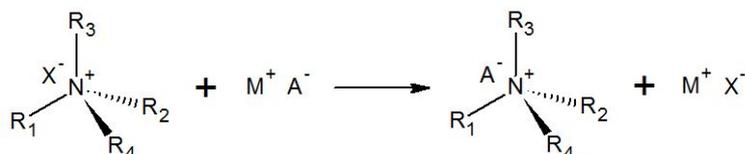
La plupart des liquides ioniques de deuxième génération sont synthétisés en deux étapes. La première étape de synthèse consiste à faire réagir, dans un solvant organique ou non, une amine tertiaire (tel que la N-méthylimidazole, la pyridine, la N-méthylpyrrolidine etc.) avec un halogénoalcane R-X pour obtenir un sel organo-halogéné par quaternisation de l'azote. Il s'agit de la réaction de Menshutkin [14] (figure 30). On obtient un liquide ionique souvent appelé de première génération car issu de la première étape de synthèse.



Amine tertiaire : Alkylimidazole, alkylpyrrolidine, alkylpipéridine etc. R - X : Halogénoalcane

FIGURE 1.5 – Schéma général de la réaction de Menshutkin

S'en suit une réaction d'échange d'anions, appelée métathèse anionique, réalisée dans un solvant aqueux ou organique afin d'obtenir la combinaison d'ions souhaitée : le liquide ionique de deuxième génération (voir figure 31).



Ammonium quaternaire : N-alkylimidazolium, N-alkylpipéridinium, N-alkylpyrrolidinium etc.

X⁻ : halogénure

M⁺ : Cation alcalin

A⁻ : Anion BF₄⁻, PF₆⁻, TFSI⁻ etc.

FIGURE 1.6 – Schéma général de la réaction de métathèse anionique

Purification

Certaines applications, et notamment électrochimiques, nécessitent des liquides ioniques de haute pureté. Pour cela, il est nécessaire d'éliminer les impuretés éventuellement présentes en réalisant des étapes de purification.

La plupart des impuretés proviennent de la synthèse du liquide ionique de première génération. En effet, dans le cas des liquides ioniques contenant un azote quaternaire, cette étape peut conduire à

la synthèse de coproduits (souvent colorés) lors de la réaction de quaternisation de l'azote (réaction de Menshutkin). L'origine de ces impuretés colorées ainsi que leur nature chimique n'ont pas été encore déterminées (Nockemann et al. [15]). La faible teneur de ces impuretés ne permet pas leur détection avec des méthodes usuelles comme la spectroscopie RMN. Appetecchi et al. [16] ont montré que les lavages à l'acétate d'éthyle du solide obtenu après la réaction de Menshutkin permettait de diminuer la quantité d'impuretés colorées. Ces impuretés peuvent également être éliminées par passage sur des adsorbants tels que les charbons actifs [16], la silice [17] ou l'alumine [16, 18]. L'utilisation d'un excès de réactifs ou encore un rendement de synthèse inférieur à 100% sont également des sources d'impuretés. Afin d'éliminer l'amine tertiaire et l'halogénoalcane après la première étape, on lave généralement le liquide ionique de première génération (souvent un solide), à l'aide de solvants dans lesquels le liquide ionique est insoluble et les impuretés solubles. L'amine tertiaire est soluble dans de nombreux solvants organiques. Afin de l'éliminer, on utilise souvent l'acétate d'éthyle car les liquides ioniques sont généralement insolubles dans ce milieu et ce solvant est considéré comme un solvant vert par rapport à d'autres solvants comme l'acétonitrile. Des lavages au cyclohexane permettent d'éliminer les résidus d'halogénoalcane pouvant être emprisonnés dans le solide. A l'issue de la seconde étape, des traces d'halogénures provenant du liquide ionique de première génération ou de l'halogénure alcalin M^+X^- peuvent être présentes. Celles-ci sont gênantes pour l'utilisation des liquides ioniques en électrochimie, car elles sont électroactives et peuvent être responsables de signaux anodiques parasites nuisant à la compréhension des systèmes que l'on souhaite étudier (superposition de signaux, complexation de cations métalliques). Les halogénures peuvent également modifier certaines propriétés physicochimiques du liquide ionique comme sa viscosité, paramètre important pour le transport des espèces. Ils peuvent enfin subir des réactions d'électro-oxydation et générer des dihalogènes (Cl_2 , Br_2 , F_2). La présence de cations alcalins peut également affecter le comportement électrochimique du liquide ionique (signaux cathodiques) et ils doivent donc être éliminés [19]. Ces espèces indésirables étant solubles dans l'eau, elles peuvent être éliminées du liquide ionique hydrophobe par extraction à l'eau ultrapure.

L'eau est une des impuretés les plus gênantes, notamment pour des applications comme l'électrochimie et l'électrodéposition d'éléments difficilement réductibles. La présence d'eau, espèce électroactive, peut limiter la fenêtre électrochimique des liquides ioniques, catalyser leur dégradation électrochimique ou conduire à la formation d'hydroxydes métalliques insolubles. Compte tenu de la faible tension de vapeur des liquides ioniques, une étape de séchage sous ultravide permet d'éliminer l'eau présente dans le liquide ionique à l'issue des étapes d'extraction. Certaines équipes de recherche

utilisent des agents déshydratants tels que les tamis moléculaires et/ou des produits dessiccants. Ces méthodes de séchage n'ont pas été utilisées car elles peuvent être à leur tour sources d'impuretés. De plus, la viscosité importante des liquides ioniques empêche l'utilisation de tamis moléculaire, celui-ci serait difficilement séparable du liquide ionique.

Amélioration des conditions de synthèse

Pour limiter les étapes de lavages qui nécessitent des quantités importantes de solvants, des chercheurs ont adopté une approche dans laquelle les liquides ioniques sont synthétisés de la manière la plus propre possible, afin d'éviter la formation de coproduits. Leurs recommandations sont les suivantes :

- Distillation des réactifs. Les impuretés éventuelles contenues dans les réactifs doivent être éliminées afin de ne pas perturber la réaction de synthèse.
- Désoxygénation des réactifs par barbotage d'un gaz inerte (azote ou argon). L'exposition à l'oxygène doit être minimisée afin d'éviter l'oxydation des produits ou des réactifs [18].
- Séchage de la verrerie avant l'utilisation. En effet, il a été remarqué par Davis et al. [18] que les traces d'acétone peuvent être responsables de la formation de produits colorés.
- La température du réacteur doit être la plus basse possible pour éviter la formation de coproduits. Clare et al. [19] recommandent ainsi de réaliser les synthèses à des températures plus basses et d'augmenter le temps de réaction.
- Les réactions de quaternisation étant exothermiques, Nockemann et al. [15] suggèrent de synthétiser les liquides ioniques en faible quantité ($< 0,3$ mol) afin de limiter des échauffements locaux.

1.1.2 Une nouvelle classe d'électrolytes aux propriétés modulables

Chaque liquide ionique présente des propriétés différentes selon la nature du cation et de l'anion. La multitude de cations et d'anions permet d'avoir un nombre de combinaisons quasiment infini. Une connaissance de l'influence de la nature du cation et de l'anion sur les propriétés physicochimique du liquide ionique permet de moduler les propriétés afin d'obtenir le composé idéal pour le type d'application visé. Les données discutées plus loin correspondent à des tendances. Certaines exceptions existent.

1.1.2.1 Température de fusion

Parmi les sels fondus, les liquides ioniques se différencient par leurs faibles températures de fusion. L'apport d'énergie sous forme de chaleur nécessaire pour leur utilisation sera donc moins important que pour les sels fondus inorganiques. Ces derniers se caractérisent par des températures de fusion élevées (supérieures à 700°C), reflétant des énergies de réseau importantes dues à l'interaction électrostatique forte entre les ions de petites tailles constituant ces sels. Les faibles températures de fusion des liquides ioniques s'expliquent par des interactions électrostatiques moins fortes entre les ions constituant les liquides ioniques en raison de la taille importante des cations et des anions organiques. En effet, pour des ions possédant des charges équivalentes, l'interaction électrostatique est inversement proportionnelle à la taille des ions selon la loi de Coulomb :

$$F = \frac{q_+q_-}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{r_+r_-} \quad (1.1)$$

Avec : q_+ et q_- : charges respectives du cation et de l'anion et r_+ et r_- : rayons respectifs du cation et de l'anion

Les liquides ioniques sont composés d'ions volumineux. Leur énergie de réseau est donc plus faible que celle des sels fondus inorganiques et leur température de fusion est donc plus basse (tableau 1.2).

Cations	Anions				
	Cl ⁻ (1,81Å)	Br ⁻ (1,96Å)	I ⁻ (2,20Å)	BF ₄ ⁻ (2,29Å)	TFSI ⁻ (3,25Å)
Na ⁺ (1,02Å)	808	747	662	384	
K ⁺ (1,38Å)	772	734	685	350	
Cs ⁺ (1,67Å)	645	636	621		
N ₂₂₂₂ ⁺ (3,35Å)	300	285	300	72	104
EMIm ⁺ (3,04Å)	87	77	78	11	-15

Tableau 1.2 – Points de fusion de différents sels - Influence de la taille du cation et de l'anion, d'après [20]

Les sels organiques possèdent des températures de fusion inférieures à celles de leurs homologues inorganiques. Pour un même cation, la température de fusion diminue lorsqu'on augmente la taille de l'anion. La température de fusion est également diminuée lorsque, pour un même anion, on augmente la taille du cation.

Les températures de fusion de liquides ioniques classiquement utilisés en électrochimie sont résumées dans le tableau 1.3.

Liquide ionique	Température de fusion, °C	Référence bibliographique
Imidazolium		
MMIm ⁺ BF ₄ ⁻	100	[21]
EMIm ⁺ Cl ⁻	89	[22]
EMIm ⁺ PF ₆ ⁻	62	[22]
EMIm ⁺ BF ₄ ⁻	11	[22]
EMIm ⁺ BF ₄ ⁻	15	[5]
EMIm ⁺ OTf ⁻	-15	[23]
EMIm ⁺ TFSI ⁻	-15	[22]
EMIm ⁺ DCA ⁻	-21	[24]
EMIm ⁺ FAP ⁻	-37	[25]
BMIm ⁺ Cl ⁻	65	[26]
BMIm ⁺ PF ₆ ⁻	-8	[26]
BMIm ⁺ TFSI ⁻	-4	[26]
BMIm ⁺ FAP ⁻	-50	[25]
Pyrrolidinium		
EMPyrr ⁺ TFSI ⁻	90,1	[27]
BMPyrr ⁺ TFSI ⁻	-6,3	[27]
HMPyrr ⁺ TFSI ⁻	-1,6	[27]
MOPyrr ⁺ TFSI ⁻	-15,2	[27]
Pipéridinium		
EMPip ⁺ TFSI ⁻	87,3	[27]
BMPip ⁺ TFSI ⁻	-6,1	[27]
HMPip ⁺ TFSI ⁻	17,9	[27]
MOPip ⁺ TFSI ⁻	-9	[27]

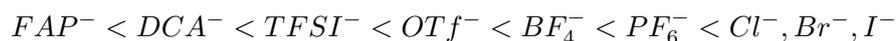
Tableau 1.3 – Points de fusion de différents liquides ioniques

D'autres interactions que les interactions électrostatiques ont une influence sur la température de fusion. En effet, compte tenu de leur structure, les ions organiques sont sujets à des interactions de type Van der Waals, des liaisons hydrogènes et des interactions π - π . La délocalisation des charges contribue également à la diminution de la température de fusion [20]. Les liquides ioniques constitués de cations insaturés (imidazolium, pyridinium) auront donc des températures de fusion plus basses que les liquides ioniques à cations saturés (pyrrolidinium, pipéridinium).

La dissymétrie du cation a une influence sur la température de fusion. L'augmentation de la symétrie induit une augmentation du point de fusion. Par exemple, la température de fusion du tétrafluoroborate de 1-méthyl,3-méthylimidazolium (100°C) [21] est supérieure à celle du tétrafluoroborate de

1-éthyl,3-méthylimidazolium (15°C) [5]. Des symétries plus élevées permettent aux ions de former des structures plus compactes lorsque que les ions présentent une dissymétrie forte.

En accord avec la loi de Coulomb, la taille de l'anion a également une influence sur la température de fusion du liquide ionique. Pour un même cation, les températures de fusion les plus faibles sont obtenues pour les liquides ioniques possédant les anions les plus volumineux comme l'anion tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate FAP^- et les plus importantes pour les halogénures selon la tendance suivante :



1.1.2.2 Fenêtre électrochimique

Pour des applications électrochimiques, la fenêtre électrochimique (appelé également domaine d'électroactivité (DEA) ou stabilité électrochimique) est une des caractéristiques les plus importantes. La large fenêtre des liquides ioniques fait de ces sels des solvants intéressants pour des applications telles que l'électrodéposition [28, 29], les batteries [30, 31] ou les supercondensateurs [32, 33] en remplacement des solvants organiques moléculaires ou des sels fondus à haute température. La fenêtre électrochimique correspond généralement au domaine de potentiel compris entre les signaux d'oxydation et de réduction des espèces qui constituent l'électrolyte. Pour les liquides ioniques, le domaine d'électroactivité sera compris entre les signaux d'oxydation de l'anion et de réduction du cation [34]. La fenêtre électrochimique est généralement définie pour une valeur de courant donnée, choisie arbitrairement par les auteurs. Elle dépend principalement de la nature chimique de l'électrolyte, des impuretés et du matériau d'électrode, et dans une moindre mesure de la vitesse de balayage et de la température. Compte tenu de la multitude de paramètres, la comparaison des domaines d'électroactivité établis par différents auteurs s'avère difficile puisque les valeurs de fenêtre électrochimique ont été déterminées dans des conditions différentes. L'utilisation de systèmes électrochimiques de référence (Ag^+/Ag , Fc^+/Fc , Li^+/Li etc.) de différente nature ou de pseudo-références pour déterminer les limites cathodiques et anodiques compliquent la situation.

Le tableau 1.5 présente les domaines d'électroactivité, les stabilités cathodique et anodique ainsi que les conditions de détermination correspondantes pour une série de liquides ioniques.

Liquide ionique	Limite cathodique, V	Limite anodique, V	DEA, V	Electrode travail	Système de référence	Référence bibliographique
Ammonium non cyclique aliphatique						
$N_{1114}^+TFSI^-$	-3,3	2,50	5,8	Carbone vitreux	Fc^+/Fc	[35]
$N_{1224}^+TFSI^-$	-3,4	2,3	5,7	Carbone vitreux	Fc^+/Fc	[35]
$N_{4444}^+FAP^-$	-3,3	3,7	7,0	Carbone vitreux	Fc^+/Fc	[25]
Imidazolium						
$EMIm^+BF_4^-$	-2,6	2,6	5,2	Carbone vitreux	Fc^+/Fc	[25]
$EMIm^+BF_4^-$	-2,1	2,2	4,3	Pt	$AgCl/Ag$	[36]
$EMIm^+OTf^-$	-1,8	2,3	4,1	Pt	I_3^-/I^-	[23]
$EMIm^+DCA^-$	-1,6	1,4	3,0	Pt	Ag^*	[37]
$EMIm^+TFSI^-$	-2,0	2,0	4,0	Pt	Ag^*	[37]
$EMIm^+TFSI^-$	-1,8	2,5	4	Pt	I_3^-/I^-	[23]
$BMIm^+PF_6^-$	-2,3	3,4	5,7	Pt	Pt^*	[38]
$BMIm^+PF_6^-$	-2,5	3,4	5,9	Au	Pt^*	[38]
$BMIm^+PF_6^-$	-1,9	2,5	4,4	Pt	Ag^+/Ag	[39]
$BMIm^+BF_4^-$	-1,8	3,4	5,2	Au	Pt^*	[38]
$BMIm^+BF_4^-$	-1,6	3	4,6	Pt	Pt^*	[38]
$BMIm^+BF_4^-$	-1,8	2,4	4,2	Pt	Ag^+/Ag	[39]
$BMIm^+Br^-$	-2,0	0,2	2,2	Pt	Ag^+/Ag	[39]
$BMIm^+TFSI^-$	-2,0	2,6	4,6	Pt	Ag^+/Ag	[39]

* Pseudo-référence

Tableau 1.4 – Stabilité électrochimique d'une série de liquides ioniques - Partie 1

Liquide ionique	Limite cathodique, V	Limite anodique, V	DEA, V	Electrode travail	Système de référence	Référence bibliographique
Pyridinium						
O2M3MPy ⁺ TFSI ⁻	-1,0	2,6	3,6	Carbone vitreux	AgCl/Ag	[40]
O2M5EPy ⁺ TFSI ⁻	-1,2	2,6	3,8	Carbone vitreux	AgCl/Ag	[40]
O2M3M5Py ⁺ TFSI ⁻	-1,3	2,6	3,9	Carbone vitreux	AgCl/Ag	[40]
O2M5MPy ⁺ TFSI ⁻	-1,3	2,6	3,9	Carbone vitreux	AgCl/Ag	[40]
Pyrrolidinium						
PMPyrr ⁺ TFSI ⁻	-2,5	2,8	5,3	Pt	Ag *	[37]
PMPyrr ⁺ TFSI ⁻	-3,7	2,1	5,8	Pt	Ag ⁺ /Ag	[27]
BMPyrr ⁺ TFSI ⁻	-3,7	2,0	5,7	Pt	Ag ⁺ /Ag	[27]
BMPyrr ⁺ TFSI ⁻	-3,0	2,5	5,5	Graphite	Ag ⁺ /Ag	[41]
BMPyrr ⁺ TFSI ⁻	-3,0	3,0	6,0	Carbone vitreux	Ag ⁺ /Ag	[42]
BMPyrr ⁺ TFSI ⁻	-3,3	3,5	6,8	Carbone vitreux	Fc ⁺ /Fc	[25]
BMPyrr ⁺ FAP ⁻	-2,9	3,7	6,8	Carbone vitreux	Fc ⁺ /Fc	[25]
HMPyrr ⁺ FAP ⁻	-3,8	2,1	5,9	Pt	Ag ⁺ /Ag	[27]
Pipéridinium						
PMPip ⁺ TFSI ⁻	-3,0	2,0	5,0	Pt	Ag ⁺ /Ag	[43]
BMPip ⁺ TFSI ⁻	-3,2	2,0	5,2	Pt	Ag ⁺ /Ag	[43]
HMPip ⁺ TFSI ⁻	-3,6	2,1	5,7	Pt	Ag ⁺ /Ag	[43]
OMPip ⁺ TFSI ⁻	-3,8	2,0	5,8	Pt	Ag ⁺ /Ag	[43]
BEPip ⁺ TFSI ⁻	-2,9	1,8	4,7	Pt	Ag ⁺ /Ag	[43]

* Pseudo-référence

Tableau 1.5 – Stabilité électrochimique d'une série de liquides ioniques - Partie 2

Les liquides ioniques possèdent des fenêtres électrochimiques importantes, comprises entre 2 et 6 V, et pour la plupart proches de 5 V. Par comparaison, le DEA sur Pt d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H₂SO₄ 1 M s'étend sur un domaine de potentiel compris entre -0,4 V vs ECS et 1,2 V vs ECS. La valeur maximale de fenêtre électrochimique référencée dans la littérature est égale à 7 V

pour le tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate de tétrabutylammonium $N_{4444}^+FAP^-$.

De manière générale, les liquides ioniques possédant des cations saturés tels que les cations ammoniums aliphatiques, pyrrolidinium et pipéridinium possèdent des domaines d'électroactivité supérieurs à ceux possédant des cations aromatiques tels que les imidazoliums ou les pyridiniums.

Pour un cation donné, la limite cathodique est déplacée vers des potentiels plus cathodiques lorsqu'on augmente la longueur de la chaîne alkyle. Montanino et al. [43] ont montré que la stabilité cathodique augmente avec la dissymétrie entre les chaînes alkyles se situant au niveau de l'azote quaternaire. Par exemple, le cation 1-butyl,1-méthylpipéridium possède une stabilité cathodique supérieure à celui du cation 1-butyl-1-éthylpipéridinium.

Du côté anodique, les liquides ioniques halogénés possèdent des stabilités anodiques inférieures à ceux contenant les ions hexafluorophosphate PF_6^- ou tétrafluoroborate BF_4^- , eux-mêmes moins stables que ceux constitués des anions trifluorométhansulfonate OTf^- , bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure $TFSI^-$ ou encore tris(pentafluoroéthyl) trifluorophosphate FAP^- .

La stabilité électrochimique ne dépend pas rigoureusement que de la stabilité cathodique du cation et de la stabilité anodique de l'anion. Par exemple, pour un même cation, la limite cathodique du liquide ionique varie avec l'anion auquel il est associé et inversement. Par exemple, la stabilité cathodique du liquide ionique BMPyrrTFSI est de -3,3 V vs Fc^+/Fc alors que celle du liquide ionique BMPyrrFAP est de -2,9 V vs Fc^+/Fc [25].

1.1.2.3 Viscosité et conductivité

Outre la fenêtre électrochimique, la viscosité est une propriété importante pour l'électrodéposition. Elle a une influence sur le transport de matière et donc sur les vitesses de déposition électrochimique. Le coefficient de diffusion des espèces dans un électrolyte dépend de la viscosité selon la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (1.2)$$

D : coefficient de diffusion (m^2/s), k_B : constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} m^2.kg.s^{-2}K^{-1}$), T : température (K), η : viscosité ($kg.m^{-1}.s^{-1}$), r : rayon de l'ion (m)

De la viscosité dépend également la conductivité σ . En milieu aqueux, les deux grandeurs sont liées

entre elles par le produit de Walden :

$$\sigma\eta = \text{constante} \quad (1.3)$$

Pour Bonhôte et al. [23], cette relation n'est pas valable dans le cas des liquides ioniques. Selon eux, la conductivité n'est pas liée uniquement à la viscosité et évolue selon la relation suivante :

$$\sigma = \frac{yF^2d}{(6\pi N_A M \eta) [(\zeta_a r_a)^{-1} + (\zeta_c r_c)^{-1}]} \quad (1.4)$$

σ : conductivité ($A^2.s^3.m^{-3}.kg^{-1}$), y : degré de dissociation ($0 < y < 1$), N_A : nombre d'Avogadro, M : masse molaire ($kg.mol^{-1}$), F : constante de Faraday ($C.mol^{-1}$), d : densité, η : viscosité ($kg.m^{-1}.s^{-1}$), r_a et r_c : rayon respectivement de l'anion et du cation (m), ζ_a et ζ_c : facteur de microviscosité respectivement de l'anion et du cation ($m.kg^{-1}$)

Le tableau 1.6 regroupe des valeurs de viscosité et de conductivité pour quelques liquides ioniques couramment utilisés en électrochimie.

Liquide ionique	Viscosité η , mPa.s	Conductivité σ , mS.cm ⁻¹	Température, °C	Référence bibliographique
Imidazolium				
EMIm ⁺ DCA ⁻	16	28	25	[44]
EMIm ⁺ TFSI ⁻	34	8,8	20	[23]
EMIm ⁺ OTf ⁻	45	8,6	20	[23]
EMIm ⁺ BF ₄ ⁻	60	11	20	[45]
EMIm ⁺ FAP ⁻	75	4	20	[45]
BMIIm ⁺ TFSI ⁻	52	3,9	20	[23]
Pyrrolidinium				
BMPyr ⁺ TFSI ⁻	60	2,59	30	[27]
HMPyr ⁺ TFSI ⁻	76	1,52	30	[27]
OMPyr ⁺ TFSI ⁻	100	0,87	30	[27]
Pipéridinium				
BMPip ⁺ TFSI ⁻	240	0,65	20	[43]
HMPip ⁺ TFSI ⁻	270	0,36	20	[43]
HMPip ⁺ TFSI ⁻	370	0,22	20	[43]
Electrolytes classiques				
Electrolytes classiques	Viscosité η , mPa.s	Conductivité σ , mS.cm ⁻¹	Température, °C	Référence bibliographique
H ₂ SO ₄ 1 M	1	210	25	[46]
LiCl-KCl	1,27	5980	610	[46]

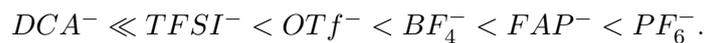
Tableau 1.6 – Valeurs de viscosité η et de conductivité σ pour quelques liquides ioniques

Les viscosités mesurées pour les liquides ioniques sont très supérieures à celles obtenues dans les milieux aqueux et dans les sels fondus à haute température.

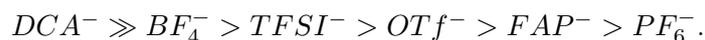
La viscosité est liée au cation, à l'anion et à la paire anion/cation.

Pour une même structure cationique et un même anion, la viscosité augmente lorsque la longueur des chaînes alkyles portées par le cation augmente. Pour des longueurs de chaînes alkyles équivalentes, les liquides ioniques constitués d'un cation imidazolium sont moins visqueux que les liquides ioniques de type pyrrolidinium, eux-mêmes moins visqueux que les liquides ioniques de type pipéridinium.

La viscosité dépend également, pour un même cation, de l'anion auquel il est associé. Les viscosités les plus faibles sont obtenues pour les liquides ioniques possédant l'anion DCA⁻. Les plus élevées sont obtenues pour les liquides ioniques constitués de l'anion hexafluorophosphate PF₆⁻. La tendance globale est la suivante :



Tout comme la fenêtre électrochimique et la viscosité, la conductivité dépend de la paire anion/cation. De manière générale, la conductivité augmente lorsque la viscosité diminue. Lorsque la longueur de chaîne alkyle d'un cation (à anion constant) augmente, la conductivité a tendance à diminuer. A cation constant, les conductivités les plus importantes ont été obtenues pour les liquides ioniques possédant l'anion DCA^- et les plus faibles pour les liquides ioniques composés de l'anion PF_6^- selon l'ordre suivant :



Il est à noter que l'ordre n'est pas rigoureusement l'inverse de celui observé pour la viscosité, preuve que d'autres paramètres interviennent dans la relation liant la conductivité et la viscosité des liquides ioniques.

1.1.2.4 Stabilité chimique et thermique

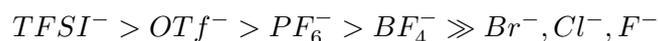
La stabilité chimique et thermique des liquides ioniques dépend, comme les autres propriétés, de la structure de l'anion et du cation.

La stabilité chimique des liquides ioniques vis à vis de l'eau dépend fortement de leur caractère hygroscopique, conféré principalement par l'anion du liquide ionique. Les liquides ioniques possédant des anions de type halogénures ou chloroaluminates se dégradent rapidement en présence d'eau atmosphérique. Les liquides ioniques dits de deuxième génération (anions $TFSI^-$, PF_6^- , BF_4^- , *etc.*), présentent une stabilité plus importante vis-à-vis des conditions atmosphériques. Les liquides ioniques possédant l'anion $TFSI^-$ sont de loin les plus stables chimiquement. En effet, une dégradation de l'ion PF_6^- et BF_4^- [47] sous forme d'acide fluorhydrique HF, composé toxique et corrosif, peut avoir lieu en présence d'eau, contribuant à la dégradation chimique du liquide ionique.

Les liquides ioniques sont légèrement instables vis-à-vis de l'oxydation par les dihalogènes. Tan et al. [48] ont montré que le dichlore pouvait réagir avec le cation imidazolium. Cela conduit à une chloration partielle du cation. Une fluoration partielle de cations pyrrolidinium et imidazolium a été observée par Hirschberg et al. [49] après bullage dans des liquides ioniques d'un mélange gazeux $N_2:F_2$ 95:5 (vol:vol).

Les liquides ioniques sont, de manière générale, très stables thermiquement et présentent des températures de dégradation souvent supérieures à 250°C, ce qui les rend intéressants pour des applications à haute température, inaccessibles en milieu aqueux ou organique moléculaire. En ce qui concerne

l'électrodéposition, l'accès à des températures élevées peut permettre la synthèse de matériaux de haute cristallinité. On trouve dans la littérature certains liquides ioniques dont les températures de décomposition dépassent 400°C. La stabilité thermique dépend principalement de la nature de l'anion. Les liquides ioniques dont la partie anionique est un halogénure présentent des températures de décomposition plus faibles que ceux composés d'anions BF_4^- , PF_6^- et $TFSI^-$. Ce comportement serait lié, selon Huddleston et al. [50], au caractère hygroscopique du liquide ionique, qui dépend fortement de la nature de l'anion. L'ordre de stabilité thermique est le suivant :



La structure du cation n'a qu'une très faible influence sur la température de décomposition. Par exemple, la température de décomposition du liquide ionique BMI^+TFSI^- est proche de celle de $BMPip^+TFSI^-$ (respectivement 439°C [50] et environ 400°C [43]). Il est à noter qu'une augmentation de la longueur des chaînes alkyles portées par l'atome d'azote provoque une diminution de la température de décomposition. En effet, selon Montanino et al. [43], l'augmentation de la longueur d'une chaîne fait d'elle un meilleur groupe partant et favorise, de ce fait, la rupture de la liaison C-N.

1.2 Electrodeposition en milieu liquide ionique

L'électrodéposition de métaux et d'alliages en milieu liquide ionique connaît un intérêt particulier ces dernières années. Malgré les nombreux avantages des électrolytes aqueux (coût faible, ininflammables, solubilité élevée des sels et faible viscosité permettant un transport de matière rapide), ils ne peuvent pas être systématiquement utilisés comme électrolytes étant donné le faible domaine d'électroactivité de l'eau et son point d'ébullition égal à 100°C. De tels électrolytes sont donc inutilisables pour des applications électrochimiques nécessitant des températures supérieures à 100°C ou mettant en jeu des éléments difficilement réductibles.

Parmi les électrolytes utilisés classiquement dans ce cas de figure figurent les sels fondus à haute température ($LiCl$, KCl ...) et les solvants organiques ($DMSO$, carbonate de propylène...). Les solvants organiques présentent l'inconvénient d'être volatils et pour certains toxiques. Les sels fondus à haute température possèdent des stabilités thermiques élevées ($> 500^\circ C$) et des domaines d'électroactivité importants. Ils possèdent également une grande conductivité électrique et permettent de solubiliser des quantités importantes de sels métalliques grâce au pouvoir coordinant des halogénures. L'inconvénient majeur de ce type d'électrolytes est leur température de fusion élevée, pouvant

atteindre plus de 700°C, qui implique une consommation énergétique importante afin de chauffer le sel et contrebalancer l'énergie de réseau. De plus, leur réactivité chimique vis-à-vis de l'air et de l'eau présente dans l'atmosphère peut conduire à la formation de gaz toxiques et corrosifs tels que les acides halogénohydriques. Ces conditions expérimentales difficiles limitent également le choix des matériaux d'électrode.

Les liquides ioniques possèdent indéniablement de nombreux atouts pour l'électrodéposition. Leurs températures de fusion sont inférieures à 100°C et la plupart d'entre eux sont liquides à température ambiante. Ils possèdent une large fenêtre électrochimique et une stabilité thermique importante. Le caractère aprotique de la plupart des liquides ioniques permet également d'éviter les problèmes liés à la présence d'ions hydronium tels que la formation de dihydrogène durant les électrolyses. Les dépôts sont ainsi souvent moins dendritiques qu'en milieu aqueux et possèdent donc des propriétés mécaniques meilleures. Ils sont également très peu volatils (tension de vapeur de l'ordre de 10^{-10} mbar) et non inflammables, ce qui présente un avantage certain en termes de sécurité et leur a valu la dénomination de solvants verts. Leur faible réactivité chimique vis-à-vis des matériaux permet également d'utiliser comme substrat des matériaux sensibles à l'eau tels que, par exemple, le magnésium.

1.2.1 Déposition d'éléments inaccessibles en milieu aqueux

Le domaine d'électroactivité important des liquides ioniques ainsi que le caractère aprotique et faiblement hygroscopique de certains d'entre eux sont les avantages principaux de ce type d'électrolytes pour l'électrodéposition. En effet, de nombreux ions métalliques ne sont réductibles qu'à des potentiels inférieurs au potentiel de réduction de l'eau, et ne sont donc pas déposables sous leur forme élémentaire (par exemple Al, Ti, Nb, W, Li, U . . .), ou avec de faibles rendements en milieu aqueux. La grande stabilité électrochimique et surtout la grande stabilité cathodique de certains liquides ioniques donnent donc accès à la déposition d'un nombre important d'éléments.

A l'heure actuelle, la plupart des travaux concernant l'électrodéposition en milieu liquide ionique mettent en jeu des liquides ioniques halogénés, la majorité étant consacrée à l'électrodéposition de l'aluminium ou d'alliages à base d'aluminium, ayant connu un essor important grâce à l'utilisation des liquides ioniques à base de chloroaluminates [51–54]. Peu de travaux traitent de la déposition d'éléments difficilement réductibles tels que les terres rares et les métaux alcalins ou alcalino-terreux. Cependant leur nombre est en augmentation ces dernières années.

1.2.1.1 Electrodeposition de terres rares

L'électrodeposition d'éléments de type terres rares (RE pour rare-earth) est impossible en milieu aqueux. En effet, ces éléments sont difficilement réductibles, leurs potentiels de dépôt étant bien inférieurs au potentiel de réduction des ions hydronium en dihydrogène (tableau 1.7).

Potentiels normaux (vs ENH) des couples RE^{III}/RE^0								
Sc ³⁺ /Sc	Y ³⁺ /Y	La ³⁺ /La	Ce ³⁺ /Ce	Pr ³⁺ /Pr	Nd ³⁺ /Nd	Pm ³⁺ /Pm	Sm ³⁺ /Sm	Eu ³⁺ /Eu
-2,077	-2,372	-2,379	-2,336	-2,353	-2,323	-2,3	-2,304	-1,991
Gd ³⁺ /Gd	Tb ³⁺ /Tb	Dy ³⁺ /Dy	Ho ³⁺ /Ho	Er ³⁺ /Er	Tm ³⁺ /Tm	Yb ³⁺ /Yb	Lu ³⁺ /Lu	
-2,279	-2,28	-2,295	-2,33	-2,331	-2,323	-2,319	-2,319	

Tableau 1.7 – Potentiels normaux des couples RE^{III}/RE^0 , d'après [55]

Tsuda et al. [56] ont étudié le comportement électrochimique du La(III) dans le liquide ionique EMImCl-AlCl₃ contenant du chlorure de lanthane LaCl₃ sur électrode de tungstène. Le système se compose d'une vague cathodique correspondant à la réduction de La(III) en La(0). Des dépôts électrochimiques ont été réalisés, mais les analyses n'ont pas confirmé la présence de La(0). La chute rapide du courant lors de l'électrodeposition laisse penser à Tsuda et al. [56] que le film déposé correspond à l'oxyde de lanthane.

Des dépôts de lanthane ont été réalisés sur platine dans le liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure d'1-méthyl,1-octylpyrrolidinium (OMPyrTFSI) sous atmosphère ambiante par notre équipe [57]. L'étude du système électrochimique a révélé que le système électrochimique du lanthane est irréversible. En effet, seul le signal de réduction de La(III) en La(0) est observable. Différentes conditions de concentration et de température ont été testées. Des dépôts de 350 nm d'épaisseur, adhérents, homogènes et couvrants ont été obtenus à température ambiante à partir du liquide ionique OMPyrTFSI contenant 60 mM de La(III) au potentiel de -1,5 V vs AgCl/Ag. La présence d'oxygène sur le dépôt, due à la formation éventuelle d'oxyde de lanthane, n'a pas été décelée.

Concernant les autres lanthanides, l'électrodeposition d'alliages Al-Ce par codéposition a été reportée par Lisenkov et al. [58]. Les films déposés étaient adhérents et homogènes.

Kondo et al. [59] ont réalisé l'électrodeposition de couches minces de néodyme sur substrat de Cu. Ces couches minces ont été obtenues à partir du liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de triéthylpentylphosphonium (P₂₂₂₅TFSI) à une température de 150°C. Les dépôts se composent de particules sphériques dont la taille moyenne est de l'ordre de 1,68 μ m.

Des couches minces de samarium ont été déposées sur carbone vitreux dans le liquide ionique chlorure de choline:urée [60]. Les dépôts obtenus à -1,45 V vs AgCl/Ag présentent de nombreuses fissures alors que des ceux obtenus à -1,9 V vs AgCl/Ag sont très peu rugueux et non fissurés. Gomez et al. [60] rapportent également l'électrodéposition de l'alliage Sm-Co à partir d'un électrolyte contenant les ions métalliques correspondants avec un rapport molaire Sm/Co égale environ à 4. Les dépôts se composent de particules sphériques dont la composition diffère selon le potentiel de dépôt appliqué. L'électrodéposition de dysprosium sur un substrat de platine à partir du liquide ionique tétrafluoroborate d'1-éthyl,3-méthylimidazolium EMImBF₄ a été étudiée par Pyonghun et al. [61]. Les films obtenus se composent de particules dont le diamètre est légèrement inférieur à 1 μm .

1.2.1.2 Electrodeposition de métaux alcalins et alcalino-terreux

Les potentiels normaux des couples redox des métaux alcalins (M^I/M^0) et alcalino-terreux (M^{II}/M^0) ne permettent pas de déposer ces éléments en milieu aqueux sous leur forme élémentaire (tableau 1.8).

Potentiels normaux (V vs ENH) des couples M^I/M^0					
Li ⁺ /Li	Na ⁺ /Na	K ⁺ /K	Rb ⁺ /Rb	Cs ⁺ /Cs	Fr ⁺ /Fr
-3,04	-2,71	-2,93	-2,98	-3,02	-2,90
Potentiels normaux (V vs ENH) des couples M^{II}/M^0					
Be ²⁺ /Be	Mg ²⁺ /Mg	Ca ²⁺ /Ca	Sr ²⁺ /Sr	Ba ²⁺ /Ba	Ra ²⁺ /Ra
-1,85	-2,37	-2,87	-2,90	-2,91	-2,80

Tableau 1.8 – Potentiels normaux des couples M^I/M^0 et M^{II}/M^0 , d'après [55]

Piersma et al. [62] ont déposé du lithium et du sodium métalliques dans le liquide ionique EMImCl-AlCl₃. Katayama et al. [63] ont également déposé du lithium métallique dans le liquide ionique BMPTFSI, stable à l'eau et l'air.

Des films de potassium élémentaire ont été déposés par Vega et al. [64] dans les liquides ioniques Bu₃He₁PTFSI et Bu₃He₁NTFSI.

Des dépôts de rubidium ont été synthétisés sur des substrats de platine et de nickel dans le liquide ionique BMPTFSI par Wibowo et al. [65].

Chen et al. [66] ont déposé du césium sur électrode de mercure dans le liquide ionique Bu₃MeNTFSI.

NuLi et al. [67, 68] a synthétisé des dépôts compacts de magnésium élémentaire sur des électrodes d'argent dans les liquides ioniques BMImBF₄ et PMPipTFSI à partir de Mg(TFSI)₃.

1.2.1.3 Electrodeposition de métaux de transition

L'électrodeposition en milieu liquide ionique de titane élémentaire à partir de TiCl_4 a été reportée dans la littérature par Andriyko et al. [69]. La synthèse par voie électrochimique d'alliages binaire Ti-Al et ternaires Ti-Al-Mo a également été reportée [70, 71].

Tsuda et al. [72] ont déposé des couches minces d'alliage Al-V sur des substrats de cuivre à partir du liquide ionique EMImCl-AlCl₃ contenant du chlorure de vanadium (II).

El Abedin et al. [73] ont montré qu'il était possible de déposer des couches de tantale élémentaire sur substrat or dans le liquide ionique BMPTFSI à -1,8 V vs Pt à une température de 200°C.

Du manganèse élémentaire et des alliages Zn-Mn ont été synthétisés par voie électrochimique dans le liquide ionique Bu₃MeNTFSI à partir de Mn(II) et Zn(II) obtenus par dissolution anodique des métaux Mn et Zn dans le liquide ionique [74, 75].

Du ruthénium métal a été déposé à partir de chlorure de ruthénium (III) dans les liquides ioniques BMImCl [76], BMImDCA [77] et BMImPF₆ [78].

1.2.1.4 Electrodeposition d'aluminium

L'électrodeposition d'aluminium a connu un essor important dans les liquides ioniques grâce au développement de sels chloroaluminates à bas point de fusion [51–54]. Parmi les travaux importants, Zein El Abedin et al. [79] ont montré que la structure du liquide ionique peut avoir une influence sur la morphologie des dépôts. Des dépôts d'aluminium ont été réalisés dans des conditions similaires dans les liquides ioniques BMPyrrTFSI et EMImTFSI. Dans le cas du liquide ionique BMPyrrTFSI, le dépôt d'aluminium est nanostructuré alors que dans le cas du liquide ionique EMImTFSI, le dépôt se compose de microstructures. Une des hypothèses est que l'interaction du cation pyrrolidinium avec la surface de l'électrode et/ou des nucléi entrave la croissance des germes [80]. Une meilleure compréhension de l'interaction cation/anion avec la surface de l'électrode est nécessaire pour étayer cette hypothèse. Cependant, peu de travaux portent sur ce sujet. On peut toutefois citer les travaux de Baldelli [81] qui a étudié l'influence du potentiel appliqué sur l'adsorption du cation à la surface d'une électrode. Il montre que l'angle que forme le cation avec la normale de l'électrode varie en fonction du potentiel. Des différences d'énergie d'adsorption sont donc envisagées, ce qui pourrait influencer la croissance des germes lors de l'électrodeposition.

1.2.2 Verrous scientifiques liés à l'utilisation des liquides ioniques pour l'électrodéposition

1.2.2.1 Viscosité et conductivité

La viscosité élevée des liquides ioniques et leur faible conductivité pourrait laisser penser que la déposition de métaux dans ces milieux n'est pas viable. En effet, les liquides ioniques peuvent avoir une viscosité jusqu'à 500 fois celle de l'eau à température ambiante et donc des conductivités faibles (240 mPa.s et 0,65 mS.cm⁻¹ à 20°C pour le liquide ionique BMPipTFSI contre 1,1 mPa.s et 210 mS.cm⁻¹ à 25°C pour une solution aqueuse H₂SO₄ 1 M). Cette viscosité élevée implique une diffusion des espèces très lente au sein du liquide ionique. En effet, les coefficients de diffusion des espèces dans les liquides ioniques sont de l'ordre de 10⁻⁷–10⁻⁸ cm².s⁻¹ [82–84] (milieux aqueux : 10⁻⁵–10⁻⁶ cm².s⁻¹ [85]). De plus, lors de la dissolution d'un sel dans un liquide ionique, il y a augmentation de la viscosité et diminution de la conductivité électrique, malgré l'ajout d'espèces chimiques. Cependant la viscosité des liquides ioniques décroît très rapidement avec la température selon une loi exponentielle de type Vogel Fulcher Tamman [86] :

$$\eta = AT^{1/2} \exp\left(\frac{-k}{T - T_0}\right) \quad (1.5)$$

η : viscosité (kg.m⁻¹.s⁻¹), A : constante, T : température (K), k : composante de l'énergie d'activation (K), T₀ : constante (K)

Ainsi à température modérée (par exemple 80-100°C), beaucoup de liquides ioniques ont des viscosités de quelques mPa.s, donc proches de celle de l'eau.

Par ailleurs, des progrès récents dans la synthèse des liquides ioniques ont permis d'obtenir des milieux de viscosité plus faible, inférieure à 30 mPa.s à température ambiante [24]. Des liquides ioniques de très faible viscosité, environ 5 mPa.s à température ambiante (soit seulement 5 fois la viscosité de l'eau) sont espérés dans le futur.

1.2.2.2 Solubilisation des sels métalliques

La faible solubilité des sels métalliques dans certains liquides ioniques est un verrou important pour l'électrodéposition, notamment dans les liquides ioniques stables vis-à-vis de l'air et de l'eau. En effet, les liquides ioniques possédant l'anion TFSI⁻, particulièrement prisés pour leur grande stabilité électrochimique et leur faible viscosité, possèdent des constantes diélectriques plus faibles

($\varepsilon=10$) que celles de leurs homologues halogénés ($\varepsilon=15$) [87]. A titre de comparaison, la constante diélectrique de l'eau est égale à 78. La dissociation d'un sel dans un milieu étant d'autant plus facile que sa constante diélectrique ε est grande, la solubilité de beaucoup de sels métalliques et notamment les halogénures métalliques, est faible dans les liquides ioniques stables vis-à-vis de l'eau et de l'air. Par ailleurs, les anions des liquides ioniques stables à l'air et à l'eau sont faiblement coordinants, en particulier l'anion TFSI⁻. Le pouvoir coordinant de l'anion du liquide ionique étant plus faible que celui du sel métallique, la dissociation des ions du sel n'est pas favorisée.

L'utilisation de sels métalliques possédant le même anion que celui qui constitue le liquide ionique devrait permettre d'atteindre des solubilités élevées et d'obtenir des vitesses de dépôts équivalentes à celles obtenues en milieu aqueux. Endres et al. [88] suggèrent donc, notamment pour les éléments réactifs comme le Ta, Mg, Ti et Mo, etc., l'utilisation de précurseurs spécifiques aux liquides ioniques utilisés comme par exemple les sels de types $M(\text{TFSI})_n$ dans les liquides ioniques à anion TFSI⁻. Récemment, de nombreuses publications font état de l'utilisation de sels de type $M(\text{TFSI})_n$ pour l'électrodéposition. Ces précurseurs sont obtenus par dissolution anodique du métal massif dans le liquide ionique possédant l'anion TFSI⁻ ou par synthèse du précurseur par réaction entre le métal ou l'oxyde et l'acide HTFSI. Depuis peu, certains d'entre eux sont commercialisés (par exemple $\text{La}(\text{TFSI})_3$, $\text{Bi}(\text{TFSI})_3$, $\text{Ba}(\text{TFSI})_3$) mais à des prix prohibitifs : environ 170 euros les 10 g.

1.2.2.3 Prix

Le prix des liquides ioniques est un frein, à l'heure actuelle, à leur utilisation. Le prix des liquides ioniques disponibles chez les fournisseurs spécialisés varie de 1 à 10 euros le g (pour des lots de 100g). Les liquides ioniques les plus chers sont ceux possédant un anion TFSI⁻ ou FAP⁻, en raison du prix élevé des sels de métathèse correspondants. Cependant, l'essor des entreprises spécialisées dans la synthèse de liquides ioniques et la mise en concurrence de ces entreprises permet la baisse des prix des liquides ioniques et des réactifs de synthèse. Par exemple, le prix du précurseur LiTFSI a baissé de 20 % en 1 an et demi. Des synthèses à l'échelle de la tonne permettent également de faire diminuer le prix des liquides ioniques. Par exemple, la synthèse à grande échelle du chlorure de choline permet d'obtenir un prix de l'ordre de 5 euros le kg.

Au vu du prix élevé des liquides ioniques, il est apparu nécessaire au cours de la thèse de développer des procédures de synthèse en grande quantité des liquides ioniques utilisés. Actuellement, le prix de revient de la synthèse au laboratoire est d'environ 0,40 euro/g (temps nécessaire : environ 6 h pour 130 g) contre 6 euros/g chez les fournisseurs spécialisés.

1.2.3 Conclusion

Les liquides ioniques, ou sels fondus à température ambiante, possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes pour leur utilisation en tant qu'électrolytes, modulables par la nature de l'anion et du cation. Les liquides ioniques stables à l'air et à l'eau, dits de deuxième génération, sont particulièrement prometteurs pour des applications en électrochimie. Ils sont caractérisés par des stabilités électrochimiques importantes permettant la déposition d'éléments difficilement réductibles et représentent ainsi une alternative aux solvants organiques moléculaires et aux sels fondus à haute température. Cependant, leur viscosité élevée et la faible solubilité des sels métalliques dans les liquides ioniques de deuxième génération restent, à l'heure actuelle, des verrous pour leur utilisation à grande échelle.

1.3 Synthèse de matériaux thermoélectriques

1.3.1 La thermoélectricité

1.3.1.1 Définition

La thermoélectricité décrit les processus liant un transfert de chaleur à un flux de charges électriques au sein d'un matériau ainsi que la conversion réversible d'énergie thermique en énergie électrique. Utilisée jusqu'alors uniquement dans des applications de niche tels que l'informatique ou l'aérospatiale, la technologie basée sur la thermoélectricité connaît un regain d'intérêt depuis quelques années dans le domaine de la microélectronique (refroidissement) ou dans le domaine environnemental (production d'énergie électrique à partir de la chaleur perdue) pour limiter les émissions de gaz à effet de serre. Cependant, à l'heure actuelle, le rendement des modules thermoélectriques reste faible (inférieur à 10%) par rapport à d'autres énergies renouvelables comme les cellules photovoltaïques dont le rendement se situe aux alentours de 20%. Des rendements 2 à 3 fois supérieurs sont donc nécessaires pour l'utilisation de modules thermoélectriques à grande échelle.

Les effets thermoélectriques

La thermoélectricité met en jeu des processus thermodynamiques largement décrits par les trois effets thermoélectriques découverts au 19^{ème} siècle par le prussien Thomas Johann Seebeck, le français Jean Peltier et l'anglais William Thomson. L'effet Seebeck, découvert en 1822 [89], décrit l'établissement d'une différence de potentiel (ΔV) le long d'un barreau conducteur soumis à un gradient de température (ΔT) selon la relation :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.6)$$

S : Coefficient Seebeck ($V.K^{-1}$)

La différence de potentiel au sein du matériau provient de la différence d'énergie des porteurs de charges conduisant à un flux de charges de la face chaude vers la face froide du matériau.

En 1834, Jean Peltier [90] montre que l'effet Seebeck est réversible : le passage d'un courant électrique entraîne l'établissement d'une différence de température. Le coefficient Peltier Π exprime le flux de chaleur Q en fonction de la densité de courant J selon la relation :

$$\Pi = \frac{Q}{J} \quad (1.7)$$

Π : coefficient Peltier (V), Q : flux de chaleur ($V.A$), J : densité de courant (A)

En 1852, William Thomson (Lord Kelvin) met en évidence la corrélation des effets Seebeck et Peltier : un mouvement de charges au sein d'un matériau homogène soumis à une différence de température s'accompagne d'un échange de chaleur proportionnel au coefficient Thomson τ .

$$\vec{\nabla} Q = \tau \cdot J \cdot \vec{\nabla} T \quad (1.8)$$

∇Q : flux de chaleur ($V.A$), τ : coefficient de Thomson ($V.K^{-1}$), J : densité de courant (A), ∇T : différence de température (K)

Thomson a pu établir les relations de Kelvin qui lient les trois effets thermoélectriques :

$$\Pi = S \cdot T \quad (1.9)$$

$$\tau = T \cdot \frac{dS}{dT} \quad (1.10)$$

τ : coefficient de Thomson ($V.K^{-1}$), T : température (K), S : coefficient Seebeck ($V.K^{-1}$), Π : coefficient Peltier (V)

1.3.1.2 Facteur de mérite

Afin de pouvoir comparer l'aptitude de différents composés à être de bons matériaux thermoélectriques, le facteur de mérite ZT (sans dimension) a été introduit. Le facteur de mérite est fonction du coefficient Seebeck S , de la conductivité électrique σ , de la conductivité thermique κ ainsi que de

la température T selon l'équation :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1.11)$$

T : Température (K), S : Coefficient Seebeck (V/K), σ : conductivité électrique ($S.m^{-1}$), κ : conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

Il est à noter que la conductivité thermique κ du matériau correspond à la somme de deux contributions : une conductivité thermique due aux électrons κ_e et une conductivité thermique de réseau κ_g due aux phonons. On aura donc :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_g + \kappa_e} T \quad (1.12)$$

Un matériau thermoélectrique sera d'autant plus performant que ZT est élevé. A l'heure actuelle, les meilleurs matériaux thermoélectriques ont un ZT égal à 1. Un facteur de mérite égal à 3 est espéré pour le développement à grande échelle. Selon cette relation, un matériau thermoélectrique performant doit posséder un coefficient Seebeck S élevé, une bonne conductivité électrique σ et une faible conductivité thermique κ . Néanmoins, de nombreuses concomitances existent entre les différents paramètres compliquant grandement l'optimisation des propriétés thermoélectriques d'un matériau. Le coefficient Seebeck S dépend de la structure de bande des matériaux. La valeur du coefficient Seebeck est élevée pour les matériaux isolants et faible pour les métaux. Ce comportement est inverse à celui de la conductivité électrique, également lié à structure électronique. La conductivité thermique est également liée à la conductivité électrique de part sa composante κ_e directement proportionnelle à la conductivité électrique σ , à la température T et au facteur de Lorentz L , selon la loi de Wiedmann-Franz :

$$\kappa_e = L.T.\sigma \quad (1.13)$$

κ : conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$), L : constante de Lorentz ($2,5.10^{-8} V^2.K^{-2}$), T : Température (K), σ : Conductivité électrique ($S.m^{-1}$)

Il faut également noter que les trois paramètres κ , σ et S dépendent de la température et que donc, la performance d'un matériau thermoélectrique sera optimale à une température définie et le matériau ne sera utilisable que sur une plage de température donnée.

1.3.1.3 Amélioration des propriétés thermoélectriques par diminution de la conductivité thermique de réseau

L'interdépendance des paramètres κ_e , σ et S entre eux limite les possibilités d'amélioration du facteur de mérite ZT à la diminution de la conductivité thermique de réseau κ_g . Contrairement aux autres paramètres cités précédemment, la conductivité thermique de réseau κ_g est indépendante de la structure électronique du matériau. Cette conductivité thermique de réseau est due à la vibration du réseau cristallin. Lors de la vibration du réseau, des échanges énergétiques ont lieu et cela s'effectue généralement par l'émission ou l'absorption de quasi-particules, les phonons. De cet effet découle la conductivité thermique de réseau κ_g . Cette conductivité est fonction de la vitesse du son V_s , de la chaleur spécifique C_v et du libre parcours moyen des phonons l_g dans le milieu considéré selon la loi de Debye :

$$\kappa_g = \frac{1}{3} \cdot V_s \cdot C_v \cdot l_g \quad (1.14)$$

κ : conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$), V_s : vitesse du son ($m.s^{-1}$), C_v : chaleur spécifique ($J.K^{-1}.m^{-3}$), l_g : libre parcours moyen des phonons (m)

Deux voies d'améliorations sont possibles pour améliorer le facteur de mérite par diminution de la conductivité thermique de réseau :

- le dopage par des éléments possédant des masses moléculaires élevées. Le dopage permet de rigidifier la structure cristalline du matériau thermoélectrique et ainsi limiter la vibration de cette structure et, de ce fait, la formation de phonons. L'élément dopant va également jouer le rôle de défauts dans la structure cristalline et limiter ainsi le libre parcours moyen des phonons.
- la nanostructuration. Le confinement spatial dû aux faibles dimensions limite le parcours moyen des phonons [91]. La modification des propriétés électroniques conduit également, selon Singh et Bhandhari [92], à l'augmentation du facteur de mérite.

1.3.2 Le tellure de bismuth Bi_2Te_3

Découvert en 1954 par Donges [93], le tellure de bismuth Bi_2Te_3 est le matériau de base de la plupart des systèmes thermoélectriques opérant à température ambiante. En effet, malgré les aspects environnementaux et sanitaires liés à la présence de tellure, les composés de type Bi_2Te_3 sont les seuls envisageables tant la concurrence est pauvre dans ce domaine de température. De nombreuses voies d'amélioration des propriétés thermoélectriques sont rapidement apparues grâce à l'utilisation de solutions solides de composés ternaires par Ioffe et al [94,95]. Le dopage par les éléments lourds

tels que le sélénium Se ou l'antimoine Sb permet de diminuer la conductivité thermique de réseau et donc d'augmenter le facteur de mérite ZT .

1.3.2.1 Cristallochimie

Structure cristallographique

Compte tenu de la différence d'électronégativité de Pauling entre le bismuth (2,02) et le tellure (2,09), le tellure de bismuth stœchiométrique Bi_2Te_3 est un solide iono-covalent. Il cristallise dans un système rhomboédrique simple appartenant au groupe spatial D_{3d}^5 de classe $R\bar{3}m$. Il est cependant plus aisé de représenter la structure du tellure de bismuth dans une maille hexagonale de paramètres $a = 4,3835 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ et $c = 30,487 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [96]. La représentation en maille hexagonale (figure 1.7) met en évidence une alternance de couches d'atomes de bismuth et de tellure, perpendiculaires à l'axe \vec{c} , suivant le quintet $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi-Te}^{(2)}\text{-Bi-Te}^{(1)}$

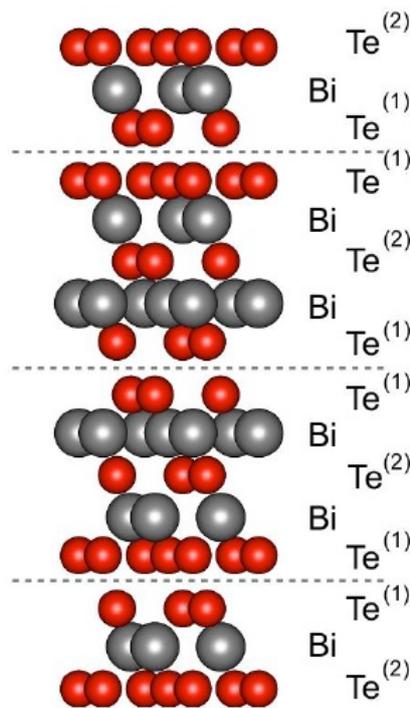


FIGURE 1.7 – Structure cristallographique du Bi_2Te_3 selon sa représentation hexagonale

Les atomes $\text{Te}^{(1)}$ sont disposés dans des sites octaédriques composés de 3 $\text{Te}^{(2)}$ et de 3 Bi. Les atomes $\text{Te}^{(2)}$ se situent dans des sites octaédriques composés de 6 Bi. Les atomes de Bi sont quant à eux au centre d'un octaèdre composé de 3 atomes $\text{Te}^{(1)}$ et 3 $\text{Te}^{(2)}$. La liaison entre les couches d'atomes $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$ est de type Van der Waals. Cette liaison de faible énergie implique une importante anisotropie des propriétés ainsi qu'une facilité de clivage selon les plans (001).

Diagramme de phase

Les propriétés thermoélectriques du tellure de bismuth sont liées à la composition exacte du matériau. Une variation de la stoechiométrie peut engendrer des défauts ponctuels au sein de la structure cristalline, défauts électriquement actifs. Ceux ci peuvent entraîner des modifications des propriétés thermoélectriques. Le diagramme de phase (figure 1.8 d'après [97]) montre que la solution solide Bi_2Te_3 existe dans un étroit domaine de composition allant de 59,8 à 60,2% at. Te.

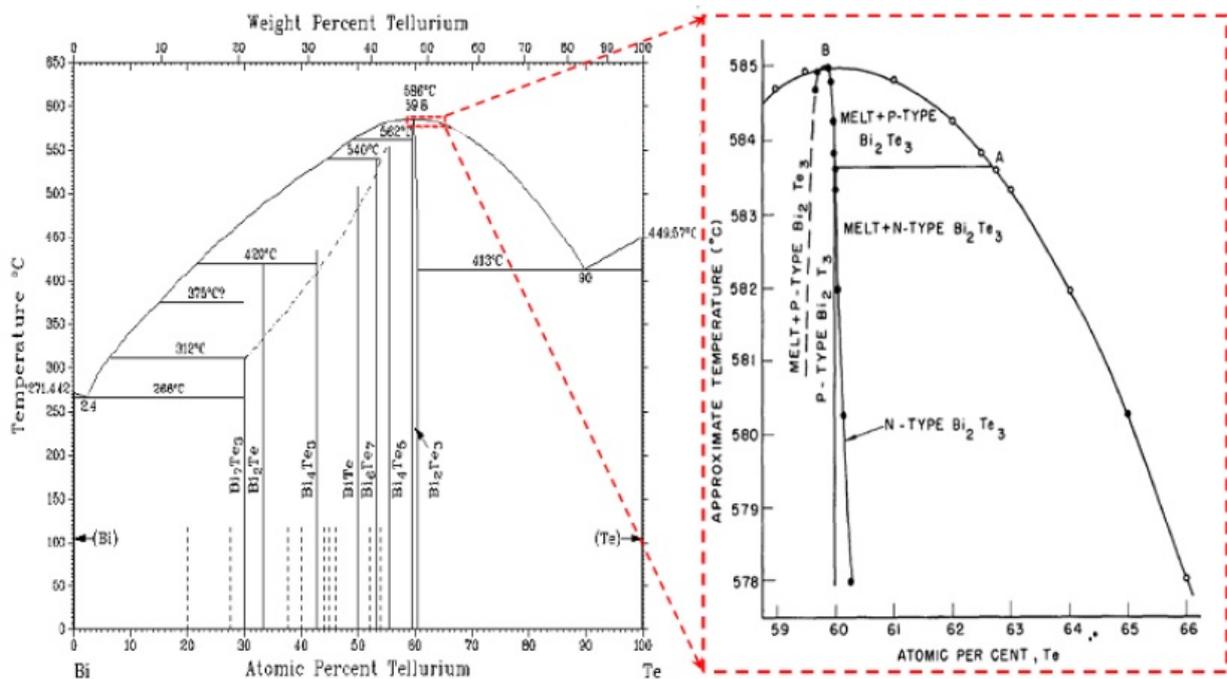


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase du système binaire bismuth–tellure d'après [97]

Le tellure de bismuth est le composé binaire Bi–Te le plus riche en Te. Au-delà de 60,2% at. Te, du tellure élémentaire est localisé au niveau des joints de grains ou forme des précipités dans la matrice environnante. Concernant les composés riches en Bi, plusieurs composés stables ont été reportés, par exemple Bi_4Te_5 , Bi_6Te_7 et d'autres composés pouvant être décrits comme l'empilement de couches de Bi et de Bi_2Te_3 .

1.3.2.2 Propriétés thermoélectriques de Bi_2Te_3

Le tellure de bismuth est un semi-conducteur à faible gap ($E_g = 0,12 \text{ eV}$). La figure 1.9 montre l'évolution des différents paramètres que sont la conductivité thermique κ , la conductivité électrique σ et le coefficient Seebeck S de Bi_2Te_3 en fonction de la température.

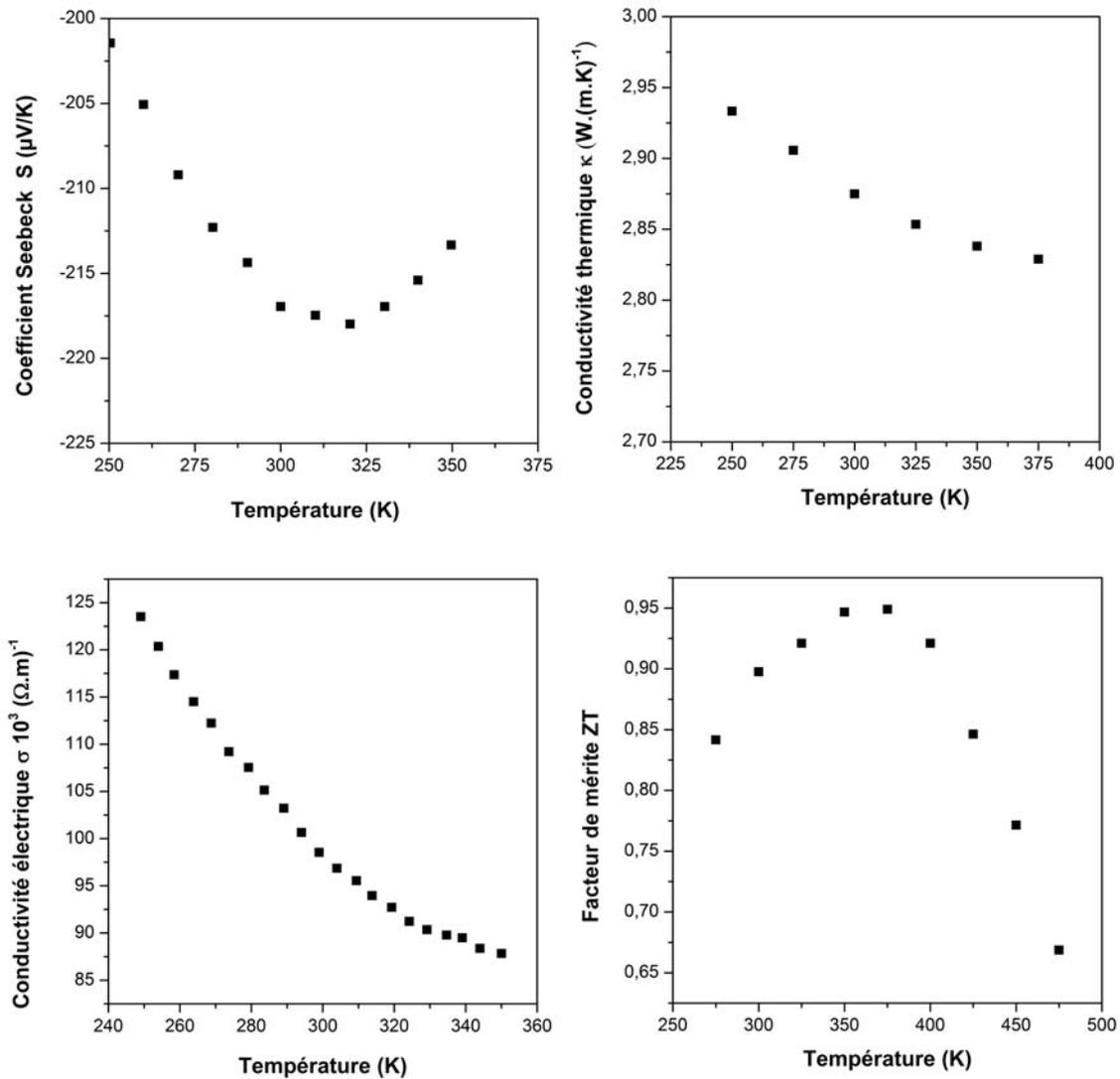


FIGURE 1.9 – Propriétés thermoélectriques de Bi_2Te_3 , d'après [98]

Le tellure de bismuth a un coefficient Seebeck S négatif qui atteint son maximum de $-218 \mu\text{V/K}$ à la température de 320 K. Les valeurs négatives indiquent que le tellure de bismuth est un semi-conducteur de type n. La conductivité thermique du tellure de bismuth est relativement élevée avec une valeur comprise entre 3 et $2,80 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ et diminue avec la température. Cette diminution de la conductivité thermique provient de la diminution de la contribution κ_e proportionnelle à la conductivité électrique σ . L'évolution du facteur de mérite ZT avec la température montre que le

facteur de mérite du tellure de bismuth atteint une valeur maximale de 0,93 à la température de 400 K et une valeur de 0,73 à 300 K, ce qui fait du tellure de bismuth un des composés les plus efficaces à température ambiante.

1.3.2.3 Voies d'amélioration : le dopage de Bi_2Te_3 par les terres rares

Le dopage des matériaux thermoélectriques par des éléments lourds est une voie intéressante pour améliorer leurs propriétés. La structure électronique des terres rares et surtout leurs masses moléculaires élevées pourraient conduire à une amélioration du facteur de mérite ZT par diminution de la conductivité thermique de réseau. L'augmentation de la rigidité de la structure cristalline grâce au dopage par des éléments lourds permettrait de limiter la formation de phonons. Actuellement, peu de publications reportent l'influence du dopage du tellure de bismuth par les éléments de type terres rares. Seule l'équipe de Zhang et al. [99, 100] a travaillé sur de tels composés et étudié le dopage du tellure de bismuth par le cérium, le samarium, l'erbium et le lanthane. La figure 1.10 résume les résultats obtenus pour les différents paramètres constituant le facteur de mérite.

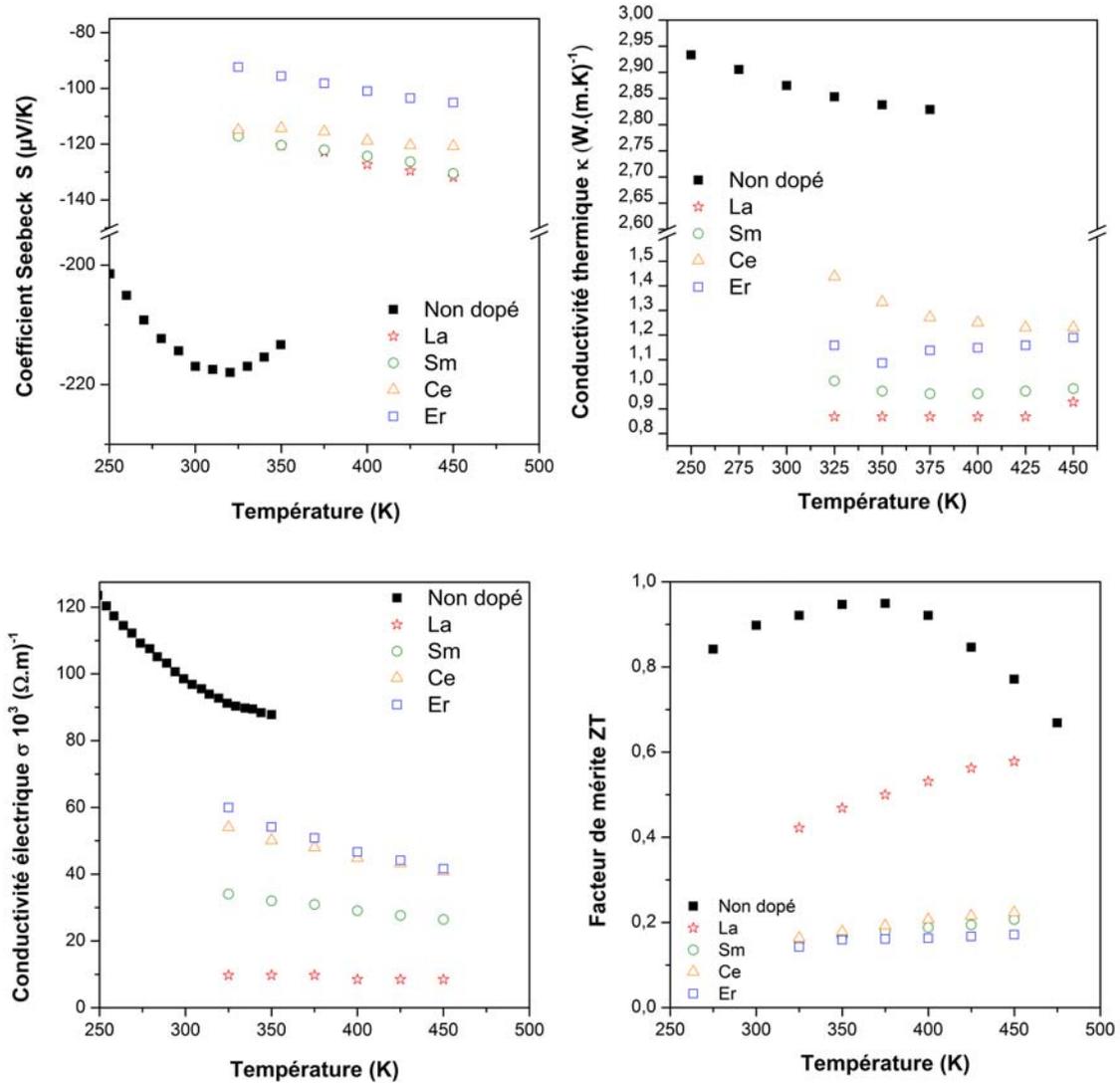


FIGURE 1.10 – Influence du dopage de Bi_2Te_3 par les terres rares sur les propriétés thermoélectriques d'après [98–100]

Le dopage du tellurure de bismuth stœchiométrique par les terres rares provoque une diminution du coefficient Seebeck. Le coefficient Seebeck du composé ternaire atteint un maximum de $-125\mu\text{V}/\text{K}$ pour une température de 470 K. Ces valeurs sont moins bonnes que celle du composé binaire dont la valeur maximale est de $-218\mu\text{V}/\text{K}$.

La conductivité thermique des composés ternaires est plus faible que celle du composé non dopé, comme attendu. Cependant, cette diminution de la conductivité thermique est en partie due à une diminution de la conductivité électrique.

Les composés ternaires dopés par les éléments de type terres rares possèdent des facteurs de mérite inférieurs à celui du composé binaire. Les solutions solides dopées à l'erbium, au samarium et au cérium ont un facteur de mérite inférieur à 0,2. Le composé ternaire contenant du lanthane possède

des performances intéressantes avec un facteur de mérite de 0,4 à température ambiante.

Conclusion

Les composés dopés possèdent des propriétés thermoélectriques inférieures à celle de Bi_2Te_3 non dopé. Le tellure de bismuth dopé au lanthane présente un facteur de mérite intéressant (par rapport aux autres terres rares étudiés) et une conductivité thermique bien inférieure à la conductivité thermique du matériau non dopé. Cependant, on observe un décalage de la température optimale d'utilisation de ces composés vers les hautes températures (température optimale de 450 K pour Bi_2Te_3 dopé au lanthane contre 400 K pour le composé binaire non dopé), ce qui pourrait limiter l'utilisation de ces matériaux à température ambiante.

1.3.2.4 Synthèse de Bi_2Te_3 par voie électrochimique

Parmi les voies de synthèse de couches minces de métaux ou d'alliages, la synthèse par voie électrochimique présente de nombreux avantages tels que le coût faible, la facilité de mise en oeuvre et un contrôle aisé des paramètres de synthèse.

En milieu aqueux

La faisabilité de dépôt du tellure de bismuth par électrodéposition a été démontrée par Takahashi et al. [101] en 1993. Ils parviennent, après solubilisation des ions Bi(III) et Te(IV) en milieu acide nitrique, à déposer pour la première fois un alliage Bi_xTe_y par une méthode potentiostatique. L'année suivante, ils montrent que la stoechiométrie varie avec la composition de l'électrolyte et réalisent l'électrodéposition d'une solution solide $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ à partir d'un mélange équimolaire de Bi(III) et Te(IV) [102]. Magri et al. [103] déposent par une méthode galvanostatique le composé Bi_2Te_3 et proposent la réaction suivante :



En 2002, Martin-Gonzalez et al. [104] proposent une étude détaillée du mécanisme de formation de Bi_2Te_3 (figure 1.11).

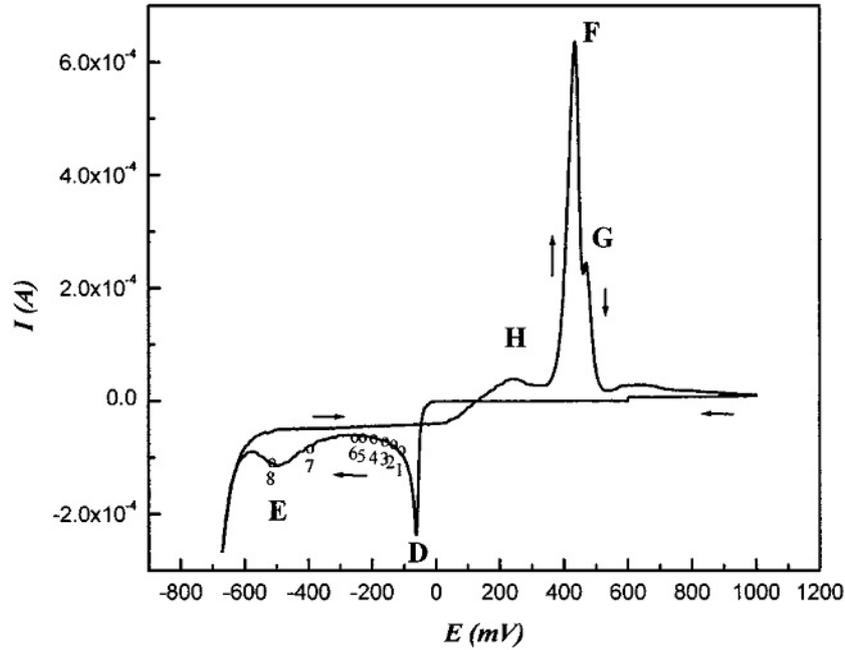
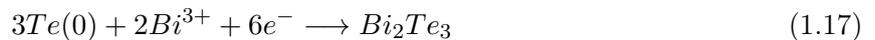
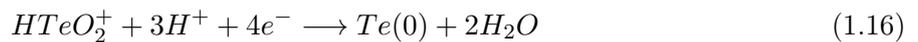


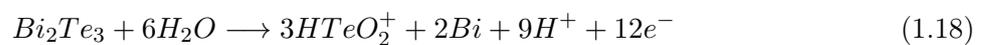
FIGURE 1.11 – Etude du système électrochimique d'un mélange d'ions Bi(III)/Te(IV) en milieu aqueux
 HNO_3 1 M, 7,5 mM Bi(III), 10 mM Te(IV), 10 mV/s d'après [104]

Selon eux, le pic D vers -60 mV vs AgCl/Ag correspondrait à la réduction de HTeO_2^+ en Te(0) suivie de la réduction de Bi^{3+} en Bi(0). Celle-ci serait facilitée en présence de Te(0). Les relations mises en jeu sont les suivantes :



Le pic E correspondrait également à la formation de Bi_2Te_3 par réduction de HTeO_2^+ en Te(-II), espèce qui réagirait avec Bi^{3+} pour donner du tellure de bismuth Bi_2Te_3 .

Au balayage retour, trois signaux apparaissent. Le signal H correspond à l'oxydation d'une couche de Bi déposé à la surface du dépôt de Bi_2Te_3 . Les signaux F et G sont dus à la redissolution anodique de Bi_2Te_3 . Selon Martin-Gonzalez et al. [104], cette redissolution se ferait en deux étapes. Dans un premier temps, Bi_2Te_3 est dissous en HTeO_2^+ et Bi(0) selon la réaction :



Le bismuth élémentaire est ensuite oxydé en Bi^{3+} selon la réaction :



Glatz et al. [105] ont étudié l'influence de la concentration du bismuth, par rapport à celle du tellure, sur le comportement électrochimique (figure 1.12).

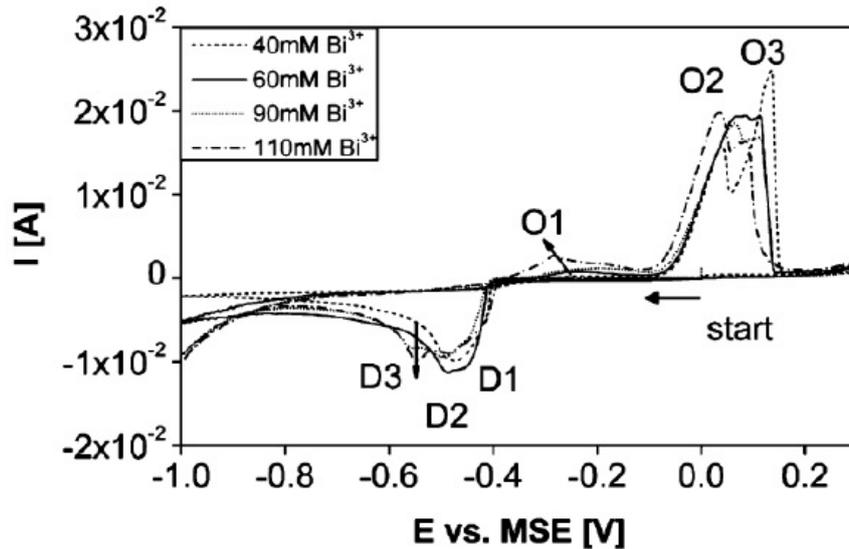


FIGURE 1.12 – Etude du système électrochimique d'un mélange d'ions $\text{Bi(III)}/\text{Te(IV)}$ en milieu aqueux - Influence de la concentration en Bi(III)
 HNO_3 2 M, 80 mM Te(IV) , 10 mV/s d'après [105]

Les voltampérogrammes (figure 1.12) montrent que le signal cathodique est formé de trois systèmes (D1, D2, D3), dont les intensités respectives dépendent de la concentration en Bi(III) . D1 et O3 sont attribués, respectivement, à la déposition et la redissolution de Te à la surface de l'électrode. Les pics D2 et O2 sont liés à la déposition et l'oxydation du tellure de bismuth. Les pics D3 et O1 apparaissent uniquement lorsqu'il y a un excès de Bi(III) et peuvent donc être attribués à l'enrichissement en bismuth dans le dépôt.

De nombreuses publications, dont un certain nombre sont issues de notre équipe, font état de l'électro-déposition de tellure de bismuth et de leurs alliages. Les dépôts de Bi_2Te_3 peuvent être obtenus par voie potentiostatique [106,107] et intensiostatique [106,108–111] en mode continu ou pulsé [105,112]. Les films sont généralement peu rugueux, homogènes en composition et polycristallins avec des épaisseurs allant de $1\mu\text{m}$ à plusieurs centaines de micromètres avec des vitesses de déposition importantes. Parmi ces travaux, Magri et al. [111] ont élaboré des films d'environ $70\mu\text{m}$ d'épaisseur avec des vitesses allant jusqu'à $20\mu\text{m/h}$ à partir de solution d'acide nitrique 1 M contenant les cations Bi(III) et

Te(IV) en proportions égales. Glatz et al. [105] ont réalisé des plots de tellure de bismuth d'environ $800\ \mu\text{m}$ d'épaisseur avec des vitesses de déposition de $50\ \mu\text{m}/\text{h}$ par des méthodes galvanostatiques pulsées en milieu HNO_3 2M contenant 80 mM de HTeO_2^+ et 60 mM de Bi^{3+} (figure 1.13).

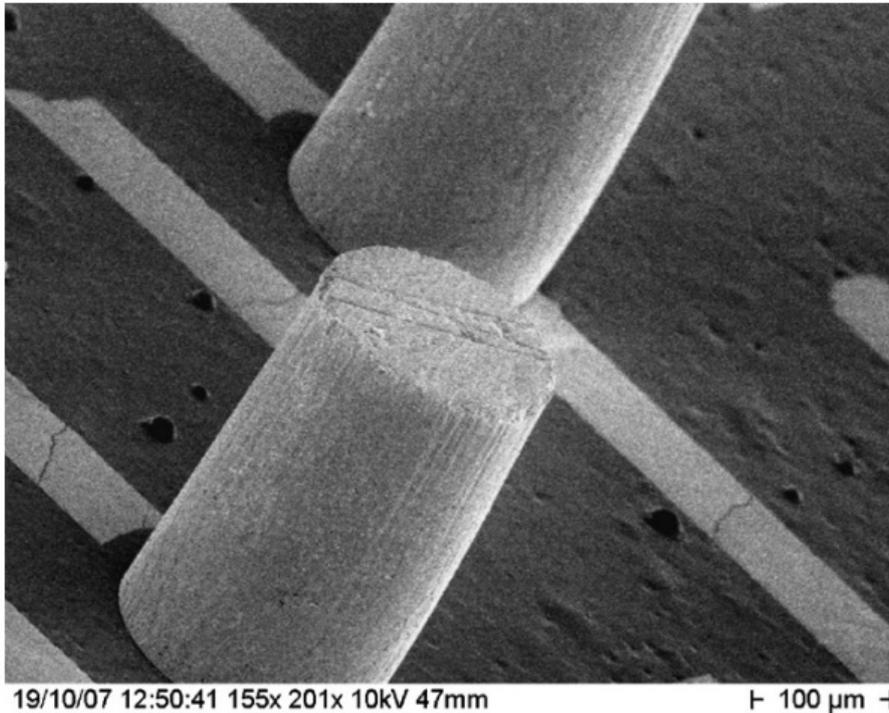


FIGURE 1.13 – Micrographie de plots de Bi_2Te_3 déposés sur silicium à partir de solution d'acide nitrique 2 M contenant 80 mM de HTeO_2^+ et 60 mM de Bi^{3+} , d'après [105]

En solvants organiques moléculaires et en milieu mixte eau/solvant organique moléculaire

Li et al. [113] ont étudié l'électrodéposition de films de tellure de bismuth dans un milieu mixte acide nitrique 1M:éthylène glycol pour différents rapports volumiques. Le système électrochimique est très proche de celui observé en milieu aqueux. Des dépôts épais ($350\ \mu\text{m}$) de Bi_2Te_3 ont été obtenus à partir d'un électrolyte contenant 13 mM BiO^+ et 10 mM HTeO_2^+ à une vitesse d'environ $7\ \mu\text{m}/\text{h}$.

L'électrodéposition de Bi_2Te_3 a été étudiée en milieu diméthylsulfoxyde (DMSO) par Li et al. [114]. Le système électrochimique d'un mélange contenant 10 mM Te(IV) et 7,5 mM Bi(III) a été analysé. Il se compose de 3 pics cathodiques au balayage aller et 2 pics anodiques au balayage retour (figure 1.14).

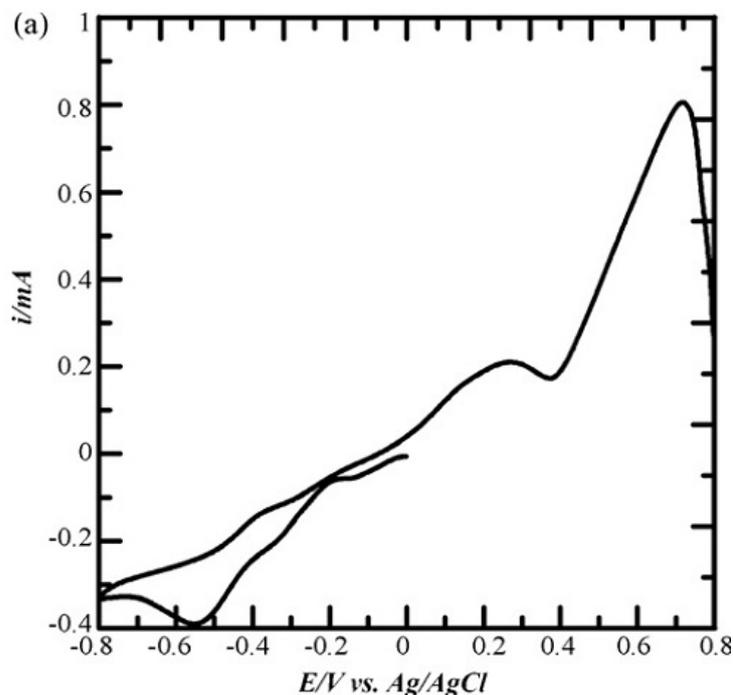


FIGURE 1.14 – Etude du système électrochimique d'un mélange d'ions Bi(III)/Te(IV) dans un solvant organique moléculaire
DMSO + 0,1 M NaNO₃, 7,5 mM Bi(III), 10 mM Te(IV), 10 mV/s d'après [114]

Le pic se situant vers -0,16 V vs AgCl/Ag correspond à la réduction de Te(IV) en Te(0). A ce potentiel, un dépôt se forme sur l'électrode. L'analyse du dépôt par diffraction des rayons X montre que celui-ci est composé uniquement de Te. La formation de composés binaires Bi_xTe_y a lieu sur une gamme de potentiel allant de -0,2 à -0,8V vs AgCl/Ag. Sur le balayage retour, le pic anodique se situant entre -0,07 et 0,5V correspond à la redissolution simultanée de Bi et Bi₂Te₃ et le pic se situant à 0,7V vs AgCl/Ag correspond à la redissolution de Te(0) en Te(IV). Des dépôts de Bi₂Te₃ ont été obtenus à -0,4 et -0,7 V vs AgCl/Ag. Les dépôts cristallins élaborés sont denses et présentent une structure granulaire. Il est à noter que les films obtenus à -0,7 V vs AgCl/Ag présentent une rugosité plus importante due à des vitesses de croissances plus élevées selon Li et al. [114].

En milieu sel fondu

Peu de publications portent sur l'élaboration par voie électrochimique de tellure de bismuth en milieu sel fondu. Seuls Ebe et al. [115] ont étudié la synthèse de Bi_xTe_y à partir de sels fondus à haute température. Concernant l'électrodéposition en milieu liquide ionique, les seuls travaux publiés proviennent de l'équipe de Visan. [116–119]

Ebe et al. [115] ont étudié l'électrodéposition de composés Bi_xTe_y dans le sel fondu eutectique AlCl₃–NaCl–KCl à partir d'une solution contenant 15 mM Bi(III) et 7,5 mM Te(IV) à 150°C. Les

dépôts sont peu rugueux et homogènes. Cependant, l'analyse par fluorescence X a révélé que le dépôt était constitué environ à 60% at. de Bi et 40% at. Te, une composition ne correspondant pas à un composé Bi_2Te_3 . L'analyse du dépôt par diffraction des rayons X montre que le dépôt consiste en un mélange de Bi_2Te_3 , Bi_2Te et BiTe .

Le comportement électrochimique d'un mélange d'ions $\text{Bi(III)}/\text{Te(IV)}$ a été étudié dans les liquides ioniques $\text{ChCl}:\text{urée}$ [116] et $\text{ChCl}:\text{acide malonique}$ [117] par Golgovici et al. La figure 1.15 montre les voltampérométries cycliques du Te(IV) , du Bi(III) et de mélanges $\text{Bi(III)}/\text{Te(IV)}$ pour différents rapports de concentration à 85°C (d'après [117]).

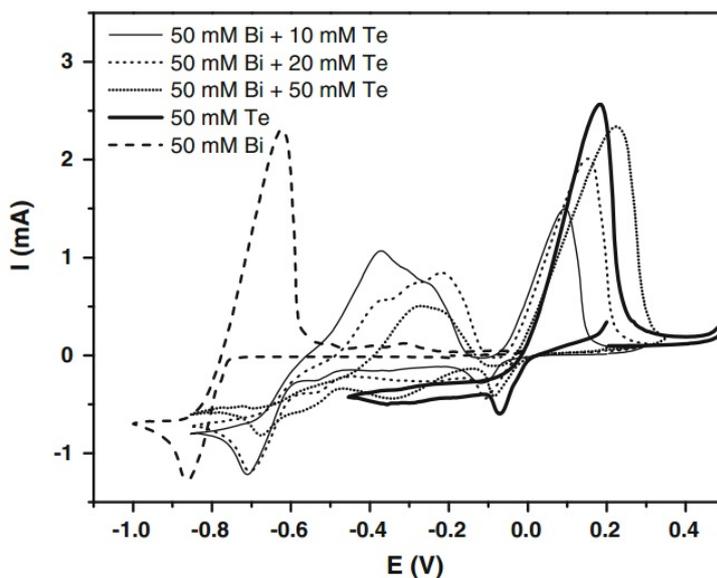


FIGURE 1.15 – **Etude du comportement électrochimique par voltampérométrie de Bi(III) , de Te(IV) et d'un mélange $\text{Bi(III)}/\text{Te(IV)}$**
 $\text{ChCl}:\text{acide malonique}$, Pt, 85°C , 5 mV/s d'après [117]

Le système électrochimique du Te se compose d'un pic cathodique à $-0,08\text{ V}$ vs Pt au balayage aller et un pic anodique vers $+0,2\text{ V}$ vs Pt au balayage retour. Ces pics sont dus, respectivement, à la réduction des ions Te(IV) en Te(0) et à l'oxydation du Te(0) formé au balayage aller.

Le système électrochimique du système $\text{Bi(III)}/\text{Bi(0)}$ dans le liquide ionique est composé d'un pic cathodique, à $-0,85\text{ V}$ vs Pt, correspondant à la réduction de Bi(III) en Bi(0) et d'un pic de redissolution anodique de Bi(0) à $0,65\text{ V}$ vs Pt au balayage retour.

Le comportement électrochimique du mélange $\text{Bi(III)}/\text{Te(IV)}$ a été étudié sur le domaine de potentiel compris entre 0 et $-0,8\text{ V}$ vs Pt. La voltampérométrie cyclique met en évidence trois signaux cathodiques au balayage aller. Le pic à $-0,1\text{ V}$ vs Pt correspond à la réduction de Te(IV) en Te(0) . Le potentiel de ce signal est proche de celui observé lorsque le liquide ionique contient uniquement Te(IV) . De plus, le courant de pic correspondant croît linéairement avec la concentration en Te(IV) .

Le signal entre -0,17 V et -0,6 V vs Pt est attribué à la formation de composés de type BiTe. Le pic apparaissant à -0,7 V vs Pt correspond à la formation de composés riches en Bi. Au balayage retour, les trois groupes de signaux anodiques correspondent respectivement, du moins anodique au plus anodique, à la redissolution des composés riches en Bi, de composés de type BiTe et du Te.

Les dépôts réalisés par cette équipe sont élaborés à partir d'un électrolyte contenant les ions Bi(III) et Te(IV) avec un rapport de concentration égal à 1. Aucune publication ne mentionne la formation du composé stoechiométrique Bi_2Te_3 . Les dépôts sont uniquement analysés par EDX, analyse ne permettant pas de dissocier une phase cristalline d'une autre. Les analyses EDX mettent en évidence une composition inhomogène sur un même échantillon avec des teneurs en Bi inférieure à celle du composé stoechiométrique ainsi que la présence d'oxygène due à la formation probable d'oxydes.

Conclusion

Si l'électrodéposition en milieu aqueux de Bi_2Te_3 a été longuement étudiée ces vingt dernières années, il n'en est pas de même en milieu sel fondu. Les seuls travaux publiés en milieu liquide ionique sont ceux de Visan et al. La synthèse électrochimique de Bi_2Te_3 apparaît plus difficile qu'en milieu aqueux : le composé n'a pas été, à ce jour, obtenu et les dépôts sont inhomogènes en termes de composition.

Une analyse plus complète du système électrochimique du mélange binaire est donc nécessaire afin de déterminer les conditions expérimentales permettant l'électrodéposition de Bi_2Te_3 . La variation du potentiel d'inversion du sens de balayage devrait permettre l'association des signaux anodiques et cathodiques entre eux. Le comportement électrochimique devra être analysé pour une gamme plus étendue de rapports de concentration $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$.

L'augmentation de la concentration en Bi(III) devrait permettre la formation de matériaux plus riches en Bi et peut être d'accéder à l'électrodéposition du composé défini Bi_2Te_3 .

Chapitre 2

Choix du liquide ionique

Afin de réaliser l'électrodéposition d'éléments difficilement réductibles tels que les terres rares, le liquide ionique doit posséder des propriétés physico-chimiques adaptées à ce type d'application. Comme nous l'avons vu précédemment, ces propriétés physico-chimiques dépendent de la paire cation/anion.

Les propriétés requises sont les suivantes :

- une large fenêtre électrochimique et notamment une stabilité cathodique importante pour pouvoir accéder aux potentiels d'électrodéposition des terres rares ($E^0(\text{RE(III)}/\text{RE(0)}) < -2 \text{ V vs ENH}$) ;
- un caractère dissociant marqué pour faciliter la solubilisation des composés précurseurs des éléments à déposer. De la solubilité des précurseurs dépendra la vitesse de déposition de l'élément ;
- une faible viscosité afin d'avoir une mobilité élevée des ions de l'électrolyte et des espèces électroactives. L'approvisionnement en espèces à l'électrode lors de l'électrodéposition des éléments est un phénomène important conditionnant la morphologie des dépôts. Par ailleurs, une viscosité élevée induit une faible mobilité des ions de l'électrolyte et donc une conductivité faible. Cela induit notamment des phénomènes de chute ohmique rendant difficile le contrôle du potentiel réel de l'électrode de travail ;
- un caractère faiblement hygroscopique afin de limiter la quantité d'eau pouvant entrer dans le liquide ionique. L'eau présente dans le liquide ionique peut limiter la fenêtre électrochimique ou encore conduire à la formation d'hydroxydes lors de l'utilisation de ces électrolytes et faciliter leur manipulation ;
- une synthèse simple à mettre en œuvre et un liquide ionique synthétisable en grandes quantités afin de limiter le temps consacré à la synthèse.

2.1 Synthèse des liquides ioniques

2.1.1 Présélection de l'anion et du cation

Compte tenu de l'infinité de combinaisons cation/anion possibles, une présélection de l'anion et de quelques cations a été faite à partir des données bibliographiques.

Parmi les anions, notre choix s'est arrêté sur l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure. Il confère au liquide ionique une température de fusion basse, une stabilité électrochimique importante, une viscosité faible et un caractère peu hygroscopique.

Pour le cation, nous avons choisi de tester des liquides ioniques de type ammonium quaternaire, compte tenu de la faible quantité de références bibliographiques ainsi que de la faible disponibilité

des précurseurs de synthèse des liquides ioniques à cations sulfonium et phosphonium.

Peu de données sont disponibles sur l'électrodéposition dans les liquides ioniques à base de sels d'ammonium quaternaire non cyclique (hormis les chlorures de choline dont la stabilité cathodique est trop faible pour l'électrodéposition d'éléments tels que les terres rares). De plus, ces liquides ioniques sont très peu disponibles commercialement. Notre choix s'est donc porté sur les cations ammonium cycliques. Parmi ceux-ci, seuls les cations saturés de type pipéridinium et pyrrolidinium ont été testés. Les cations insaturés tels que les pyridiniums et les imidazoliums ont été exclus de l'étude car ils présentaient des stabilités cathodiques inférieures à celles des cations saturés, ne permettant pas l'électrodéposition d'éléments difficilement réductibles. Des données récentes [27,43] sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de pipéridinium et de pyrrolidinium ont montré que l'augmentation de la longueur de chaîne permettait de diminuer la température de fusion et d'augmenter la fenêtre électrochimique. Nous nous sommes donc orientés vers des liquides ioniques à chaîne butyle et octyle.

Le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-méthyl,1-octylpyrrolidinium (MOPyrrTFSI), le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-butyl,1-éthylpipéridinium (BEPipTFSI) et le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl,1-octylpipéridinium (EOPipTFSI) ont été testés. Les liquides ioniques EOPipTFSI et BEPipTFSI ont été préférés aux liquides ioniques BMPipTFSI et MOPipTFSI en raison du prix des précurseurs. En effet, l'éthylpipéridine est moins chère que la méthylpipéridine (58 euros contre 102 euros pour 500 mL). Très peu de données figurent dans la littérature sur les propriétés physico-chimiques ou sur l'électrodéposition dans ces liquides ioniques.

2.1.2 Synthèse

La mise au point du protocole de synthèse des liquides ioniques a été réalisée au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) de l'Université de Savoie dans l'équipe du Pr. Micheline Draye. Les travaux de synthèse ont été basés sur les données disponibles dans la littérature [16,31,45].

La synthèse des liquides ioniques est réalisée en deux étapes :

- la formation du cation ammonium associé à un anion halogénure constituant le liquide ionique de première génération ;
 - la métathèse anionique entre l'anion halogénure et le sel de LiTFSI, permettant d'obtenir le liquide ionique de deuxième génération.
-

2.1.2.1 Synthèse du liquide ionique de première génération

La réaction de Menshutkin permet d'obtenir des liquides ioniques de première génération par quaternarisation de l'azote :

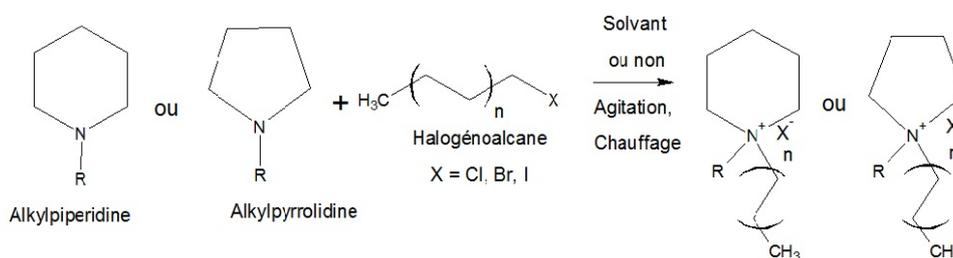


FIGURE 2.1 – Schéma de la réaction de synthèse du liquide ionique de première génération

Concernant le choix des halogénoalcanes, les bromoalcanes ont été préférés à leurs homologues chlorés et iodés. En effet, les travaux préalables réalisés au LCME par Youssouf Traoré ont montré que les rendements obtenus lors de la réaction de Menshutkin réalisée à partir des chloroalcanes étaient faibles notamment pour la synthèse des liquides ioniques base pipéridinium (environ 20%) [120]. Les bromoalcanes ont été préférés aux iodoalcanes à cause du prix élevé de ces derniers. Par exemple, le bromobutane coûte 33 euros pour 500 g contre 107 euros pour l'iodobutane pour la même quantité. L'amine est placée en excès (de 1,1 à 1,3 éq. du bromoalcane) afin de déplacer l'équilibre vers la réaction de formation du sel d'ammonium quaternaire. Le solvant de réaction a été choisi selon les expériences menées au LCME. Les travaux de cette équipe ont montré que les rendements de synthèse dans le cas des alkylpyrrolidines étaient les plus importants dans l'acétate d'éthyle. Dans le cas des alkylpipéridines, l'acétonitrile conduit à des rendements supérieurs à ceux observés avec l'acétate d'éthyle.

Les réactifs et les solvants sont distillés avant utilisation. Le milieu réactionnel est désoxygéné par barbotage d'un gaz inerte (argon ou azote) pendant 10 min. Le mélange est ensuite chauffé pendant plusieurs heures voire plusieurs jours sous atmosphère inerte (argon ou azote). A la fin de l'expérience, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le solide jaune orangé récupéré est ensuite lavé à l'aide d'acétate d'éthyle et de cyclohexane jusqu'à l'obtention d'un filtrat incolore. Le solide lavé est enfin séché sous ultravide pendant 2h.

Au terme de la première étape de synthèse, avant les lavages, le solide obtenu présente une couleur allant du jaune orangé au rouge selon les conditions de température et d'atmosphère. Cette coloration est liée à la présence d'impuretés formées lors de la synthèse, impuretés dont la structure n'a pas

encore été déterminée [15]. Récemment, des travaux ont montré que ces impuretés colorés pouvaient provenir de la dégradation thermique des liquides ioniques [121].

La diminution de la quantité d'impuretés dans le milieu réactionnel est primordiale pour l'électro-déposition. C'est pourquoi, les lavages à l'acétate d'éthyle et au cyclohexane doivent être effectués jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Une quantité moindre d'impuretés formées lors de cette étape de synthèse permettrait de réduire la quantité de solvant de lavage et également de diminuer les pertes de produit lors des lavages. Afin de limiter la formation de composés colorés, nous avons testés plusieurs conditions de synthèse. Le tableau 2.1 résume les rendements moyens obtenus après 5 lavages et la couleur du milieu réactionnel pour différentes conditions de synthèse du liquide ionique EOPipBr après les lavages obtenus.

Entrée	T, °C	t, h	Atmosphère	Equivalent OctBr ;EPip	Rendement après 5 lavages	Couleur milieu réactionnel
1	40	72	Azote	1;1,1	50	Jaune orangé
2	40	72	Azote	1;1,3	56	Jaune orangé
3	40	72	Argon	1;1,3	60	Jaune
4	80	24	Azote	1;1,1	69	Rouge
5	80	24	Azote	1;1,3	75	Rouge
6	80	24	Argon	1;1,3	83	Orange

EPip : 1-éthylpipéridine, OctBr : bromooctane

Tableau 2.1 – Rendement de synthèse et couleur du liquide ionique de première génération EOPipBr pour différentes conditions expérimentales
Solvant : Acétonitrile

Clare et al. [19] suggèrent de limiter la température et d'augmenter le temps de synthèse pour limiter la formation d'impuretés. Nous avons réalisé la synthèse à 40°C pendant 72 h et à 80°C pendant 24 h (Entrées 1 et 4). Le rendement de la réaction diminue avec la température malgré un temps de synthèse trois fois supérieur. Cependant la coloration est moins marquée à température plus basse, signifiant une diminution de la quantité d'impuretés formées.

Afin de déplacer l'équilibre, un excès d'éthylpipéridine plus important (1,3 au lieu de 1,1) a été ajouté dans le milieu réactionnel. La comparaison des entrées 1;2 et 4;5 met en évidence une augmentation des rendements avec l'excès d'amine. Aucun changement de coloration n'est remarquable.

La synthèse a été réalisée sous atmosphère inerte (azote ou argon) comme suggéré par Davis et al. [18]. L'argon limite, de manière plus efficace que l'azote, la solubilisation de l'oxygène dans le milieu réactionnel et ainsi la formation d'impuretés colorées. Les liquides ioniques obtenus sous argon

sont effectivement moins colorés que ceux obtenus sous azote (cf. tableau 2.1). On observe également des meilleurs rendements sous argon que sous azote (Comparaison des entrées 2;3 et 5;6).

Les conditions optimales choisies pour la suite, à savoir celles de l'entrée 6 (température de 80°C, pendant 24h, sous argon, avec 1,3 éq. d'éthylpipéridine), représentent un bon compromis entre rendement et quantité d'impuretés formées.

Les résultats concernant la synthèse des trois autres liquides ioniques testés sont présentés dans le tableau 2.2. Les conditions expérimentales utilisées pour le liquide ionique MOPipBr sont équivalentes à celles de l'EOPipBr. Pour BEPipBr et MOPyrrBr, les rendements obtenus pour 1,1 éq. d'amine étant supérieurs à 90%, nous n'avons pas jugé utile de tester un rapport de 1,3 éq. A titre informatif, les données concernant l'EOPipBr sont replacées dans le tableau 2.2.

Entrée	Liquide ionique	Solvant	Equivalent RX ;Amine	Rendement moyen après 5 lavages (n synthèses)	Couleur milieu réactionnel
6	EOPipBr	CH ₃ CN	1;1,3	83 (n = 21)	Orange
7	BEPipBr	CH ₃ CN	1;1,1	94 (n = 4)	Orange
8	MOPipBr	CH ₃ CN	1;1,3	85 (n = 1)	Orange
9	MOPyrrBr	AcOEt	1;1,1	94 (n = 2)	Jaune orangé

AcOEt : acétate d'éthyle, CH₃CN : acétonitrile

Atmosphère Ar, 80°C, 24 h

Tableau 2.2 – Rendement de synthèse de liquides ioniques de première génération

La nature des produits obtenus a été vérifiée par RMN du proton et du carbone au Laboratoire de Chimie et Physique - Approches Multiéchelles de Milieux Complexes (LCP-A2MC) et au LCME-Savoie. Les résultats d'analyse sont placés en annexe 1 page 193.

2.1.2.2 Synthèse des liquides ioniques de seconde génération

Les liquides de deuxième génération sont obtenus par une réaction de métathèse anionique des liquides ioniques de première génération précédemment synthétisés avec le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI) selon la réaction suivante :

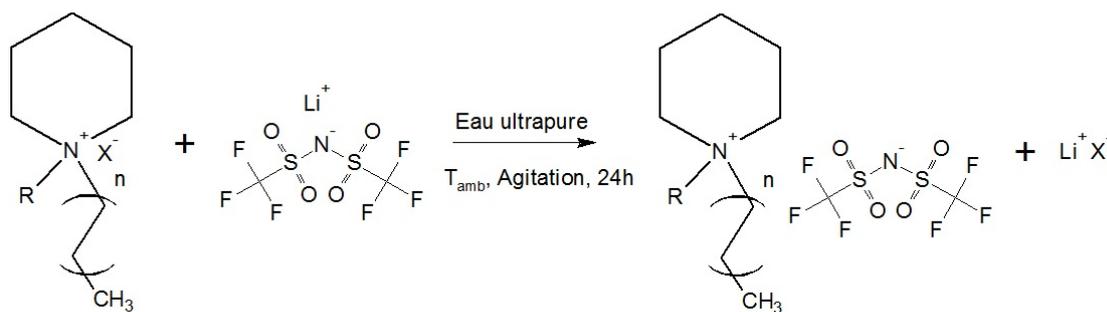


FIGURE 2.2 – Schéma de la réaction de synthèse du liquide ionique de deuxième génération dans le cas d'une alkympipéridine

Au cours de cette réaction, l'anion X^- est échangé avec l'anion $TFSI^-$ pour former le liquide ionique de deuxième génération. La réaction a lieu dans l'eau ultrapure. Le composé $LiTFSI$ est placé avec un léger excès (5 %). Les réactifs sont dissous séparément dans l'eau puis les deux phases sont mélangées et maintenues sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Au terme de la réaction, le système est composé d'une phase organique et d'une phase aqueuse non miscibles. La phase organique est constituée du liquide ionique de deuxième génération, hydrophobe, contenant des traces de $LiTFSI$, de LiX ainsi que de liquide ionique de première génération. La phase aqueuse contient majoritairement du LiX , l'excès de $LiTFSI$ ainsi que des traces de liquide ionique de deuxième génération.

Le liquide ionique obtenu est mélangé avec du dichlorométhane afin de rendre la phase organique moins visqueuse pour une récupération plus aisée et d'augmenter l'efficacité des étapes de lavages. Des lavages à l'eau ultrapure sont réalisés afin d'éliminer les impuretés mentionnées ci-dessus, solubles dans l'eau. Après 4 lavages de la phase organique, le dichlorométhane est évaporé sous pression réduite. Le liquide ionique est ensuite séché pendant 2 h sous ultravide. Après séchage, les liquides ioniques sont de couleur jaune pâle à incolore selon les lots. Les rendements obtenus pour les différentes

réactions de métathèse anionique sont présentés dans le tableau 2.3.

Entrée	Liquide ionique	Rendement moyen de la métathèse % (n synthèses)	Rendement global, %
10	EOPipTFSI	95 (n = 18)	79
11	BEPipTFSI	92 (n = 3)	86
12	MOPipTFSI	88 (n = 1)	75
13	MOPyrrTFSI	90 (n = 2)	85

Tableau 2.3 – Rendement de synthèse de liquides ioniques de deuxième génération

Le rendement total de la réaction de synthèse du liquide ionique EOPipTFSI est d'environ 80%. Aucune donnée bibliographique ne permet de comparer les résultats obtenus avec la littérature pour ce liquide ionique. Le rendement de la synthèse de BEPipTFSI est du même ordre de grandeur que les rendements obtenus par Montanino et al. [43] (rendement compris entre 85 et 90 %) pour la synthèse d'une série d'amidure de bis(trifluorométhylsulfonyl) de pipéridinium dont le BEPipTFSI. Le rendement de synthèse du liquide ionique MOPipTFSI est de l'ordre de 75% mais cette valeur ne correspond qu'à une seule manipulation. Cette valeur est inférieure à celle obtenue par Montanino et al. [43].

Après synthèse, la nature des produits obtenus est vérifiée par RMN (annexe 1 page 193).

2.2 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques synthétisés

2.2.1 Fenêtre électrochimique

La fenêtre électrochimique des liquides ioniques synthétisés au laboratoire a été déterminée par voltampérométrie cyclique. La figure 2.3 présente les résultats obtenus.

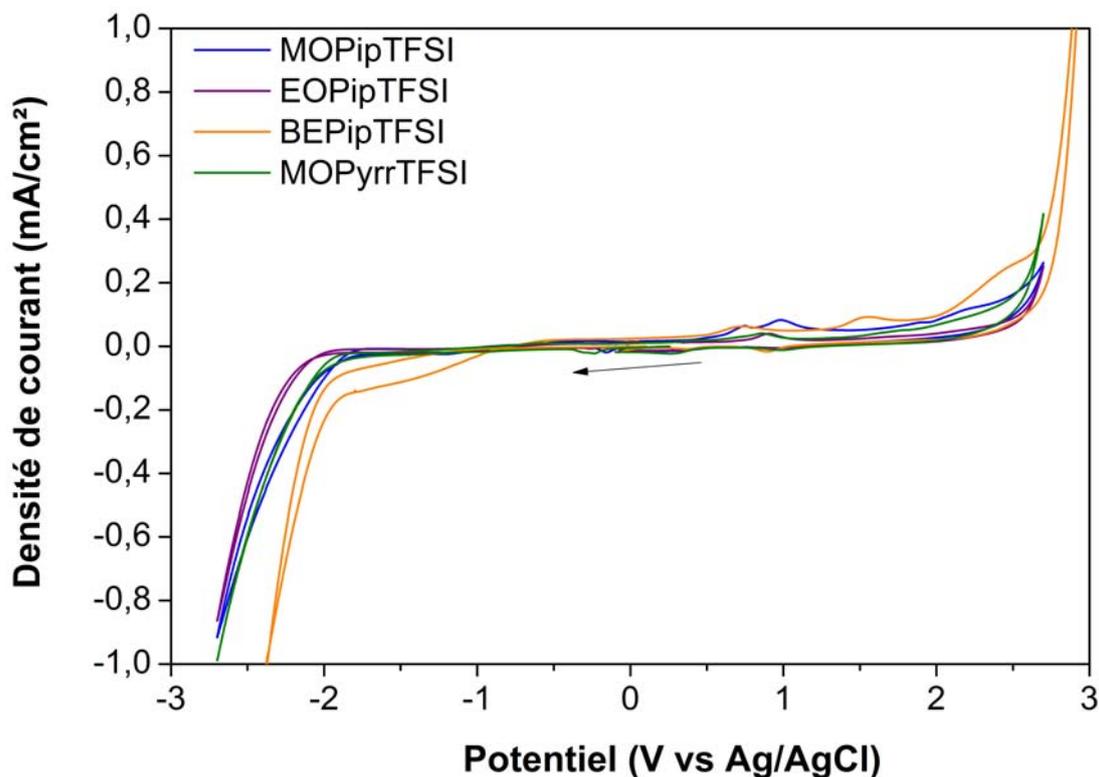


FIGURE 2.3 – Domaine d'électroactivité des liquides ioniques EOPiPTFSI, BEPipTFSI, MOPipTFSI et MOPyrrTFSI
Pt (\varnothing 4 mm), 60°C, 5 mV/s

Les liquides ioniques synthétisés présentent de larges domaines d'électroactivité, supérieurs à 4,5 V. La stabilité anodique du liquide ionique est quasi équivalente pour les quatre cations étudiés (environ 2,75 V vs Ag/AgCl pour une densité de courant de 0,1 mA/cm²). En revanche, les liquides ioniques présentent des stabilités cathodiques différentes. Parmi les liquides ioniques testés, le liquide ionique BEPipTFSI est le moins stable cathodiquement (-2,3 V vs Ag/AgCl à -0,1 mA/cm²). Les liquides ioniques MOPyrrTFSI (-2,6 V vs Ag/AgCl), MOPipTFSI (-2,62 V vs Ag/AgCl) possèdent des stabilités cathodiques proches. L'EOPipTFSI (-2,66 V vs Ag/AgCl) est le plus stable.

2.2.2 Viscosité et conductivité

Les mesures de viscosité ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'un viscosimètre AMVn (Anton Paar). Les mesures de conductivité ont été effectuées par le laboratoire ICSM (Institut de Chimie Séparative de Marcoule, UMR 5257, CNRS, CEA, Université de Montpellier). Le tableau 2.4 liste les résultats obtenus.

Liquide ionique	Viscosité		Conductivité	
	Valeur, mPa.s	Température de mesure, °C	Conductivité, mS.cm ⁻¹	Température de mesure, °C
EOPipTFSI	435	20	0,336*	24,4
BEPipTFSI	290* (240 [43])	20 (20)	0,815* (0,65 [43])	24,4 (20)
MOPipTFSI	428 (370 [43])	20 (20)	0,398* (0,22 [43])	25,6 (20)
MOPYrrTFSI	186 (100 [27])	20 (30)	(0.87 [27])	30

* Mesures réalisées à l'ICSM

Tableau 2.4 – Viscosité et conductivité des liquides ioniques de deuxième génération synthétisés

En italique, valeurs de la littérature

Les résultats obtenus sont cohérents avec les observations faites dans la littérature. A chaîne alkyle équivalente, les liquides ioniques de type pipéridinium possèdent des viscosités supérieures à celles des pyrrolidinium et donc des conductivités plus faibles. On peut également noter que, pour une structure cationique constante, la viscosité du liquide ionique augmente lorsqu'on augmente la longueur des chaînes alkyles en accord avec les résultats obtenus par Montanino et al [43]. En effet, on observe une augmentation de la viscosité à 20°C de 290 mPa.s à 435 mPa.s entre le BEPipTFSI et l'EOPipTFSI. Il résulte de cette augmentation de viscosité une diminution de la conductivité. La viscosité de certains de ces liquides ioniques a été mesurée à différentes températures. La figure 2.4 et le tableau 2.7 représentent les résultats obtenus pour l'EOPipTFSI et le MOPYrrTFSI en fonction de la température.

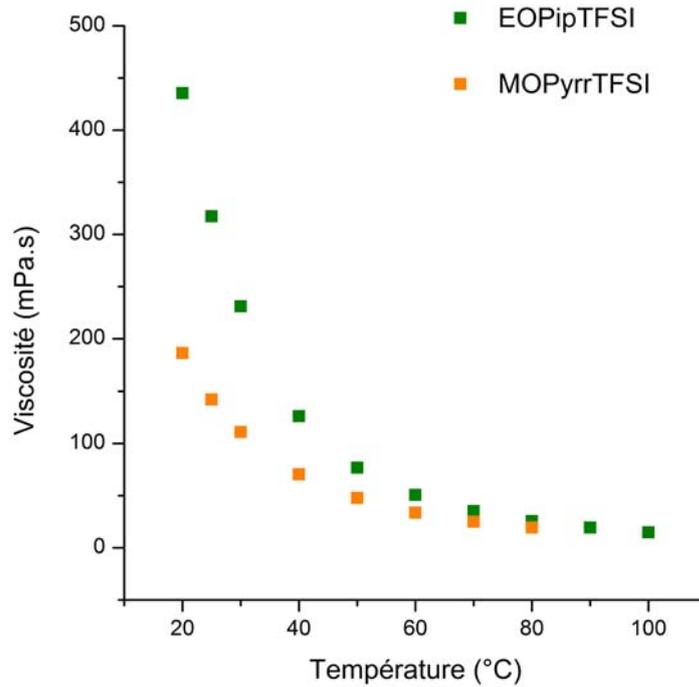


FIGURE 2.4 – Evolution de la viscosité des liquides ioniques EOPIPTFSI et MOPYRRTFSI en fonction de la température

Liquide ionique	Viscosité, mPa.s									
	Température, °C									
	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
EOPIPTFSI	435	317	230	126	76	50	35	26	19*	15*
MOPYRRTFSI	186	142	110	70	48	34	25	19*	16*	14*

* Le système de mesure actuel ne permet pas la mesure précise de viscosités inférieures à 20 mPa.s.

Tableau 2.5 – Evolution de la viscosité des liquides ioniques EOPIPTFSI et MOPYRRTFSI en fonction de la température

Valeurs correspondant à la figure 2.4

La viscosité des liquides ioniques décroît très rapidement avec la température comme montré par Okoturo et al. [86]. Par exemple, pour le liquide ionique EOPIPTFSI, la viscosité diminue d'environ 27% lorsqu'on passe de 20 à 25°C. Si la viscosité mesurée à température ambiante est très différente selon le liquide ionique, cette différence diminue rapidement avec la température. A partir de 60°C, la viscosité des deux liquides ioniques est proche. A 100°C, les viscosités sont inférieures à 20 fois la viscosité de l'eau. Cette diminution exponentielle de la viscosité avec la température devrait permettre une diffusion rapide des espèces à température modérée (entre 60°C et 100°C) et permet donc d'envisager des vitesses de dépôts acceptables.

2.2.3 Caractère hygroscopique

Le caractère hygroscopique est un paramètre important pour des expériences en atmosphère non inerte dans l'éventualité d'un transfert industriel de procédés utilisant un milieu liquide ionique. En effet, la présence d'eau dans les liquides ioniques diminue leur stabilité électrochimique et pourrait compromettre l'accès à la déposition de terres rares. L'hygroscopie des liquides ioniques synthétisés a été déterminée par mise en contact des liquides ioniques à l'air ambiant pendant 7 jours. Au bout de cette période, la teneur en eau des différents liquides ioniques a été mesurée à l'aide d'un titrateur coulométrique Karl Fischer (831KF Metrohm). Les valeurs correspondantes sont données dans le tableau 2.6.

Liquide ionique	Teneur en eau après 7 jours, ppm
EOPipTFSI	3276
BEPipTFSI	4014
MOPipTFSI	3569
MOPyrrTFSI	4257

Tableau 2.6 – **Teneur en eau des liquides ioniques après 7 jours de mise en contact avec l'atmosphère ambiante**

Pour une même structure cationique, le caractère hygroscopique diminue lorsqu'on augmente la longueur des chaînes alkyles. A chaîne alkyle équivalente, le liquide ionique possédant un cation pyrrolidinium possède un caractère hygroscopique supérieur au liquide ionique à cation pipéridinium.

Influence de l'eau sur la stabilité électrochimique des liquides ioniques

L'influence de la présence d'eau sur la stabilité des liquides ioniques synthétisés au laboratoire a été étudiée par voltampérométrie cyclique. Les voltampérogrammes obtenus avec et sans eau sont comparés sur la figure 2.5.

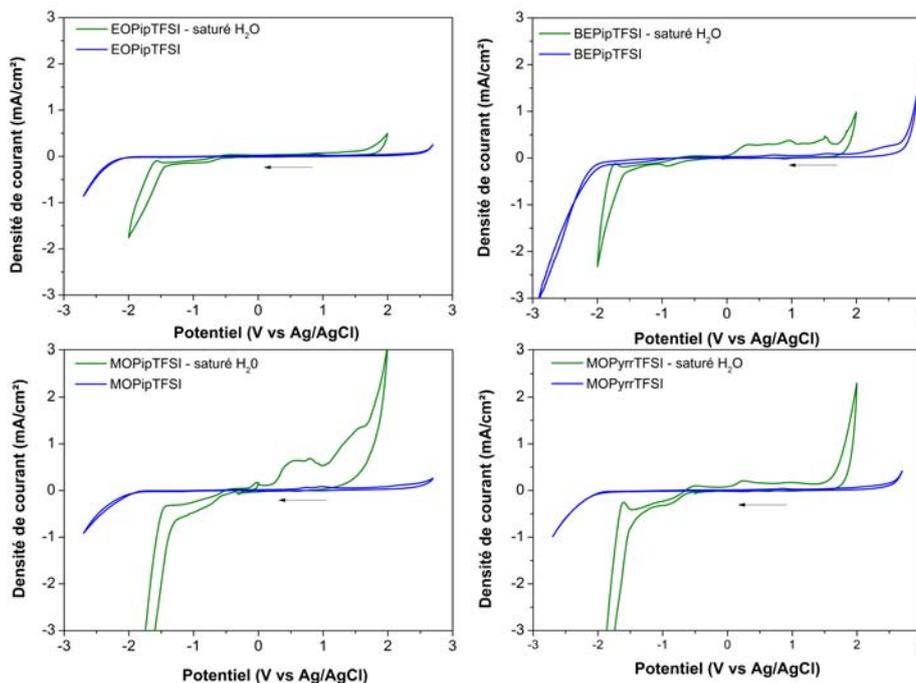


FIGURE 2.5 – Influence de l’eau sur le domaine d’électroactivité des liquides ioniques EOPiPTFSI, MOPyrrTFSI, BEPipTFSI et MOPipTFSI avec et sans eau Pt, 60°C, 5 mV/s

Le tableau 2.7 regroupe les valeurs des stabilités cathodiques et anodiques pour les liquides ioniques EOPipTFSI, BEPipTFSI, MOPipTFSI et MOPyrrTFSI avec et sans eau.

Liquide ionique	Sous atmosphère inerte <1 ppm en H ₂ O et O ₂)			Saturé en eau*			
	Limite cathodique, V vs AgCl/Ag	Limite anodique, V vs AgCl/Ag	DEA, V	Teneur en eau, ppm	Limite cathodique, V vs AgCl/Ag	Limite anodique, V vs AgCl/Ag	DEA, V
	EOPipTFSI	-2,7	2,7	5,4	7156	-1,6 [◇]	2,0 [◇]
BEPipTFSI	-2,3	2,2	4,5	10289	-1,6 [◇]	1,8 [◇]	3,4
MOPipTFSI	-2,6	2,7	5,3	7960	-1,4 [□]	1,3 [□]	2,7
MOPyrrTFSI	-2,6	2,7	5,3	9952	-1,3 [◇]	1,7 [◇]	3,0

* Mise en contact du liquide ionique avec une phase aqueuse sous agitation

◇ pour une densité de courant de 0,5 mA.cm⁻²

□ pour une densité de courant de 1 mA.cm⁻²

Tableau 2.7 – Influence de l’eau sur le domaine d’électroactivité des liquides ioniques EOPiPTFSI, MOPyrrTFSI, BEPipTFSI et MOPipTFSI 60°C, 5 mV/s d’après la figure 2.5

La présence d'eau et d'oxygène entraîne l'apparition de nombreux signaux cathodiques et anodiques pour les quatre liquides ioniques testés. La présence d'eau conduit à une forte diminution de la stabilité électrochimique des liquides ioniques, que ce soit la stabilité cathodique ou anodique, en accord avec la littérature [122, 123]. Le liquide ionique EOPipTFSI est le liquide ionique le moins hygroscopique des quatre testés et celui qui garde la meilleure stabilité électrochimique.

Conclusion

Parmi les liquides ioniques présélectionnés, le liquide ionique EOPipTFSI présente les meilleures caractéristiques pour l'électrodéposition de terres rares. Il possède une large fenêtre électrochimique et notamment une stabilité cathodique importante, nécessaire pour déposer des éléments difficilement réductibles. Bien que sa viscosité à température ambiante soit plus élevée que celle des trois autres liquides ioniques testés, celle-ci diminue rapidement avec la température. Enfin, il s'agit du liquide ionique le moins hygroscopique. Cependant il est apparu aux cours des premiers mois de la thèse que les résultats expérimentaux (analyse voltampérométrique de systèmes électrochimiques) obtenus sous atmosphère ambiante étaient difficilement reproductibles en raison de la teneur en eau variable et difficilement maîtrisable dans le liquide ionique.

Afin de pouvoir réaliser l'étude analytique rigoureuse des systèmes électrochimiques engagés dans la synthèse de Bi_2Te_3 , les expériences électrochimiques présentées dans la suite du manuscrit ont été réalisées sous atmosphère inerte (argon) dans une boîte à gants MBraun LABSTAR. Les teneurs en eau et en oxygène au sein de la boîte à gants sont inférieures à 1 ppm, ce qui permet d'avoir des conditions expérimentales équivalentes entre les expériences.

Chapitre 3

Solubilisation des ions précurseurs dans l'électrolyte

La concentration d'un bain électrolytique en espèces électroactives est un paramètre fondamental influant fortement le processus d'électrodéposition. Une concentration importante rend possible la synthèse par voie électrochimique de films épais avec des vitesses de dépôt importantes. Dans le cas des liquides ioniques, elle permet également de compenser la faible conductivité.

La solubilisation des espèces dans les liquides ioniques de 2^{ème} génération est un verrou scientifique à lever en vue de leur utilisation comme bain d'électrodéposition. En effet, la faible constante diélectrique de ces liquides ioniques et le caractère faiblement coordinant de l'anion TFSI⁻ ne permettent pas de dissocier le cation de l'anion d'un sel métallique, sauf si l'anion de ce dernier est également l'anion TFSI⁻ ou un anion moins coordinant. Cependant, de tels sels sont peu ou non disponibles commercialement (cas des sels de Te(IV)) et le cas échéant, leur prix est très élevé (environ 170 euros HT pour 10 g de La(TFSI)₃ ou Bi(TFSI)₃), ce qui explique qu'on n'y fasse que très peu référence dans la littérature. Certains sels métalliques halogénés font toutefois exception et on trouve dans la littérature des exemples d'études électrochimiques dans des liquides ioniques à anion TFSI⁻ à partir de InCl₃ [124] ou AlCl₃ [79,80]. Nous avons donc, dans un premier temps, tenté de dissoudre directement des sels halogénés MX_n (X = Cl, Br) des espèces constitutives du matériau Bi_{2-x}La_xTe₃ visé. Malheureusement, ces sels sont soit insolubles dans le liquide ionique EOPipTFSI, c'est notamment le cas de sels de LaX₃, soit leur solubilité est faible (de l'ordre de 10⁻² M), cas des sels de BiX₃ et TeX₄. D'autres moyens de solubilisation ont donc été explorés. Bien qu'il existe, dans la littérature, de nombreuses voies de mise en solution d'espèces dans les liquides ioniques, on ne trouve aucune publication sur la solubilisation de Te(IV) et de Bi(III), et peu de travaux sur la solubilisation de La(III) [57,125] dans les liquides ioniques à anion TFSI⁻ ont été publiés.

Trois pistes ont été explorées dans ce travail : la synthèse de sels M(TFSI)_n, la dissolution anodique de M⁰ et la solubilisation par complexation.

3.1 Préparation de sels bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure M(TFSI)_n

La solubilité de sels dans les liquides ioniques est maximale lorsqu'on utilise des sels précurseurs dont l'un des ions est commun avec celui du liquide ionique. Dans le cas des sels métalliques, les composés les plus solubles sont ceux qui ont le même anion que le liquide ionique.

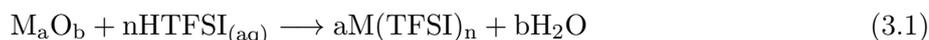
Peu de sels métalliques de type M(TFSI)_n étant disponibles commercialement et leur coût étant rédhibitoire, il nous est apparu intéressant de pouvoir les synthétiser au laboratoire. La source d'ions TFSI⁻ est l'acide HTFSI. Cet acide est disponible chez les fournisseurs de produits chimiques (Sigma Aldrich, Iolitec, Solvionic) en poudre ou en solution aqueuse.

3.1.1 Principe de la synthèse de sel $M(\text{TFSI})_n$ par voie chimique

La réaction de synthèse la plus courante consiste à dissoudre l'oxyde précurseur de l'ion métallique dont on souhaite obtenir le sel $M(\text{TFSI})_n$ dans une solution aqueuse de HTFSI. Ainsi Rao et al. [126] ont synthétisé le sel $U(\text{TFSI})_4$ par réaction entre UO_2 et 4 éq. d'HTFSI. Fukui et al. [127] ont synthétisé le sel $Ag\text{TFSI}$ en faisant réagir AgO avec 1 éq. d'HTFSI. Enfin Bhatt et al. [125] ont synthétisé le sel $La(\text{TFSI})_3$ à partir de La_2O_3 et 3 éq. d'HTFSI.

L'oxyde et l'acide sont mis en présence en quantité stœchiométrique. Le mélange de l'oxyde et de la solution aqueuse de HTFSI est porté à reflux, sous agitation, pendant plusieurs heures (jusqu'à la dissolution complète de l'oxyde). Le sel $M(\text{TFSI})_n$ est récupéré après évaporation sous vide de l'eau et de l'éventuel HTFSI résiduel.

La réaction mise en jeu entre l'oxyde et l'acide est la suivante :

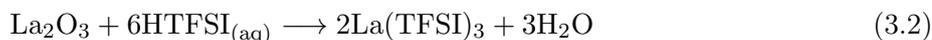


Certains sels métalliques comme $Ni(\text{TFSI})_2$ [128,129] et $Co(\text{TFSI})_2$ [130–132] peuvent être obtenus à partir des carbonates correspondants. Cependant, les carbonates n'ont pas été testés ici. Le carbonate de lanthane est plus cher que l'oxyde. Le tellure n'est pas disponible sous forme de carbonate et le bismuth se trouve uniquement sous la forme de l'oxycation BiO^+ .

3.1.2 Synthèse des sels $M(\text{TFSI})_n$ des éléments constitutifs du composé $Bi_{2-x}La_xTe_3$

3.1.2.1 Synthèse de $La(\text{TFSI})_3$

La synthèse du sel $La(\text{TFSI})_3$ a été réalisée selon la procédure publiée par Bhatt et al. [125]. L'oxyde de lanthane La_2O_3 réagit avec l'acide HTFSI selon la réaction :



L'oxyde de lanthane La_2O_3 est introduit dans une solution aqueuse de HTFSI 80-85% avec un ratio $La_2O_3:\text{HTFSI}$ 1:6 (mol:mol). La solution est chauffée à reflux sous agitation pendant 2h jusqu'à dissolution totale de l'oxyde (solution limpide et incolore). L'eau est ensuite évaporée sous ultravide pendant 4h à 60°C. Après cette étape, un solide blanc, supposé être le sel $La(\text{TFSI})_3$ est récupéré puis introduit dans la boîte à gants pour finaliser le séchage. Le rendement de synthèse est d'environ 91%, proche de celui obtenu par Bhatt et al. [125] (89%).

Compte tenu de son caractère hygroscopique, le sel devient déliquescent quelques minutes après mise sous atmosphère ambiante et n'a donc pas pu être analysé par diffraction des rayons X ou fluorescence X pour confirmer ou infirmer la synthèse de $\text{La}(\text{TFSI})_3$. Par ailleurs, l'appareil d'analyse élémentaire en notre possession (Thermo Scientific Flash 2000) ne permet pas l'analyse des produits contenant du fluor.

Le sel a été ajouté au liquide ionique EOPIpTFSI. Le solide se dissout instantanément, traduisant l'absence d'oxyde La_2O_3 résiduel (insoluble dans le liquide ionique), et confirmant a priori la synthèse du produit désiré. La solubilité du produit est, en considérant que le solide est pur, d'environ 0,2 M, valeur supérieure à la solubilité de sels de $\text{La}(\text{III})$ rapportée dans la littérature dans les liquides ioniques à anion TFSI^- [57]. Le comportement électrochimique du liquide ionique EOPIpTFSI sans et avec 50 mM de $\text{La}(\text{TFSI})_3$ est représenté sur la figure 3.1.

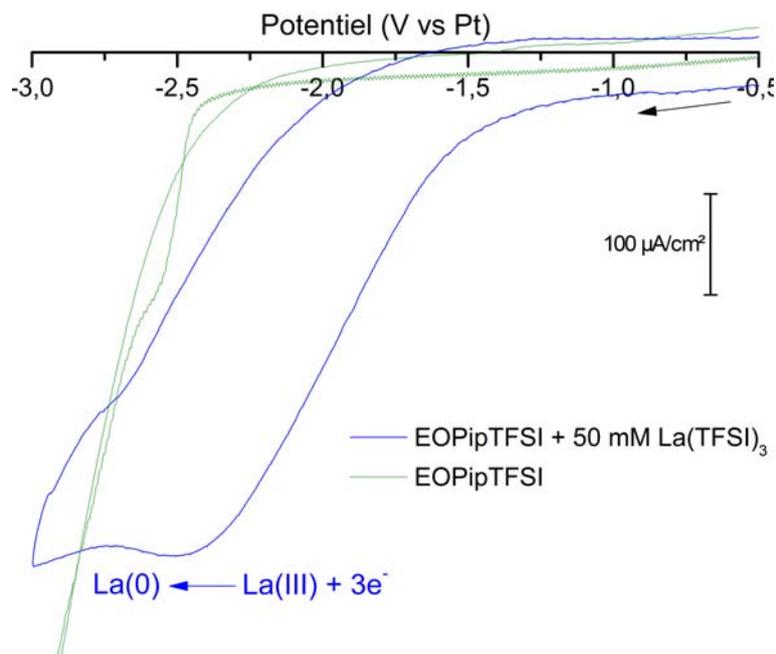


FIGURE 3.1 – **Etude du comportement électrochimique du sel synthétisé $\text{La}(\text{TFSI})_3$**
50mM, Pt (\varnothing 2 mm), 80°C, 5 mV/s

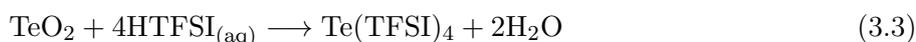
Après l'ajout du sel $\text{La}(\text{TFSI})_3$, un pic cathodique apparaît vers -2,4 V vs Pt lors du balayage cathodique. Un comportement similaire a été observé par Bhatt et al. [125]

Afin de vérifier que ce pic correspond à la réduction de $\text{La}(\text{III})$ en $\text{La}(0)$, un dépôt a été réalisé sur platine (Pt) au potentiel de pic de la vague. Un dépôt grisâtre se forme à la surface du substrat de Pt. Lors du contact avec l'atmosphère ambiante, le dépôt devient blanc rapidement, confirmant la

présence d'un matériau réactif. Sur le balayage retour, aucun signal n'est observé en oxydation. Cela suggère que la réaction $\text{La(III)} + 3e^- \rightarrow \text{La(0)}$ est irréversible comme observé dans la littérature en milieu liquide ionique [56, 57, 125].

3.1.2.2 Synthèse de Te(TFSI)_4

Aucune publication ne fait état de la synthèse du composé Te(TFSI)_4 . La synthèse de ce sel a été testée avec la procédure utilisée précédemment en utilisant un rapport 1:4 afin d'obtenir le sel souhaité selon la réaction :



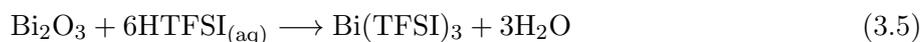
Au bout de 8h, on obtient une phase liquide trouble et une phase solide blanche. Le solide est récupéré et ajouté au liquide ionique EOPipTFSI. Le solide ne se solubilise pas dans le liquide ionique et aucun système électrochimique lié à la présence de Te(IV) n'est observé. La conversion de TeO_2 ne semble donc pas avoir eu lieu. Cela est probablement dû à la formation de l'ion HTeO_2^+ en milieu aqueux acide plutôt que Te^{4+} .

3.1.2.3 Synthèse de Bi(TFSI)_3

Ce sel a été synthétisé par Picot et al. [133] à partir de tri-tolylbismuthine et de l'acide HTFSI dans le dichlorométhane selon la réaction :



Le rendement de synthèse atteint 96%. Cependant, le précurseur de bismuth nécessaire n'est plus disponible chez les fournisseurs de produits chimiques. La synthèse du sel Bi(TFSI)_3 a donc été testée selon la procédure de Bhatt et al. [125]. L'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (de couleur jaune) a été ajouté à une solution aqueuse de HTFSI 80-85% avec un rapport 1:6 (mol:mol) afin de former Bi(TFSI)_3 selon la réaction :



Le mélange est chauffé pendant 8h. A la fin de la synthèse, le mélange présente une phase solide jaune et une phase liquide trouble légèrement jaune. Après un séchage pendant 4h à 60°C, un solide jaune

est obtenu. Il est ensuite ajouté au liquide ionique dans la boîte à gants. Celui-ci semble insoluble dans le liquide ionique et aucun système électrochimique lié à la présence de Bi(III) n'est détecté. La couleur jaune du produit final est la même que celle de l'oxyde de bismuth. Il semble donc que la conversion n'ait donc pas lieu.

3.1.3 Conclusion

La synthèse de sels de type $M(\text{TFSI})_n$ n'a été possible que pour le lanthane. Ce sel présente une solubilité élevée dans le liquide ionique EOPipTFSI. Après ajout du sel synthétisé, un système électrochimique cathodique lié à la présence de La(III) est observé. L'électrodéposition du lanthane dans le liquide ionique EOPipTFSI est donc envisageable. La synthèse des sels $\text{Bi}(\text{TFSI})_3$ et $\text{Te}(\text{TFSI})_4$ n'a pas pu être réalisée. Les produits obtenus sont insolubles dans le liquide ionique, signifiant que la conversion des oxydes en un sel $M(\text{TFSI})_n$ n'a pas lieu dans les conditions expérimentales testées. La synthèse de sels possédant l'anion triflate (OTf^-), un anion moins coordinant que les halogénures a été testée. Les sels $\text{La}(\text{OTf})_3$ et $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ sont disponibles commercialement. La synthèse d'un sel $\text{Te}(\text{OTf})_4$ a été tentée avec la même procédure que celle utilisée pour $\text{Te}(\text{TFSI})_4$ ($\text{TeO}_2:\text{HOTf}$ avec un rapport 1:4 (mol:mol)). Un solide est obtenu, faiblement soluble dans le liquide ionique EOPipTFSI et un système électrochimique dû à la présence de Te(IV) est observé. Par ailleurs, la solubilité de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ étant faible, cette voie de solubilisation n'a pas été retenue.

Une autre voie de solubilisation de Bi(III) et Te(IV) a donc été envisagée, la dissolution électrochimique.

3.2 Dissolution anodique des matériaux élémentaires dans EOPipTFSI

Une autre voie de solubilisation possible est la dissolution anodique du matériau élémentaire dans le liquide ionique selon la réaction :



Cette méthode a été reportée de nombreuses fois dans la littérature. On peut citer, par exemple, les travaux de Zein El Abedin et al. [134] sur la dissolution par voie électrochimique du cuivre métal afin de former les ions Cu(I) dans le but de déposer des alliages de type CIS (Cuivre Indium Selenium (ou Soufre)). Le comportement électrochimique du système Sn(II)/Sn(0) a été étudié à partir de Sn(II) obtenu par dissolution anodique de Sn⁰ par Tachikawa et al. [135]. Cette voie a donc été testée pour

le bismuth et le tellure.

3.2.1 Principe

La dissolution anodique du Bi et du Te est réalisée soit par une méthode potentiostatique soit par une méthode galvanostatique.

Dans le cas de la méthode potentiostatique, un montage classique à 3 électrodes est utilisé ainsi qu'un Potentiostat/Galvanostat Radiometer PGZ301 (figure 3.2).

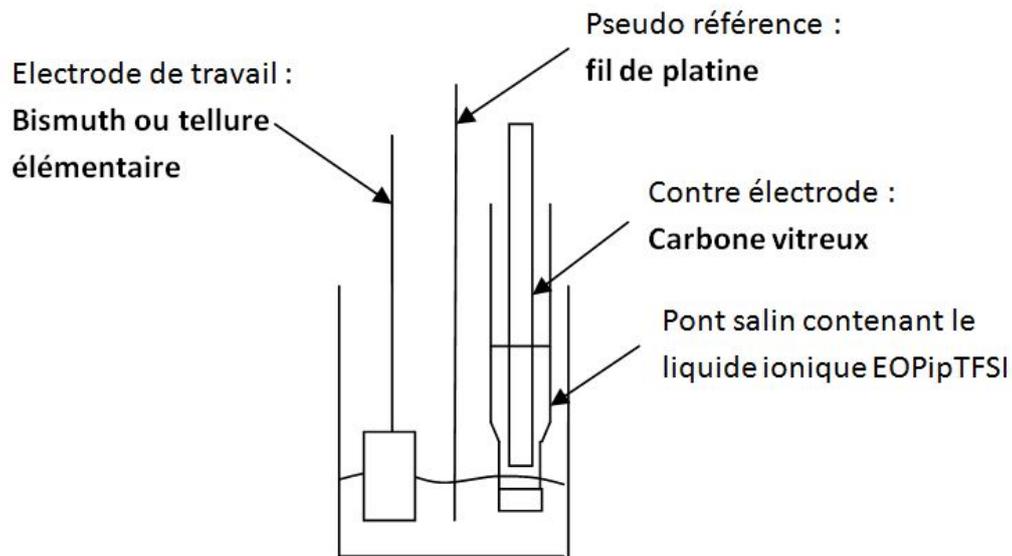


FIGURE 3.2 – Schéma du montage électrochimique pour la dissolution anodique potentiostatique de bismuth et de tellure dans le liquide ionique

Le matériau à dissoudre électrochimiquement (en l'occurrence Bi(0) ou Te(0)) constitue l'électrode de travail. Un fil de platine est utilisé comme pseudo-référence. La contre-électrode correspond à un barreau de carbone vitreux placé dans un pont salin contenant le liquide ionique EOPIpTFSI afin d'isoler la contre-électrode et d'éviter la dégradation cathodique du liquide ionique dans la solution. Dans le cas de la dissolution galvanostatique, le montage est constitué de deux électrodes, le matériau à dissoudre est porté en anode et un barreau de carbone vitreux, placé dans le pont salin contenant EOPIpTFSI, en cathode.

Le potentiel ou le courant à appliquer sont déterminés préalablement par une voltampérométrie à balayage linéaire.

3.2.2 Préparation des électrodes

Le bismuth métal Bi(0) et le tellure élémentaire Te(0) n'étant disponibles, au laboratoire, que sous forme d'aiguilles ou de granulés, une étape de mise en forme de ces matériaux fut nécessaire afin de constituer des électrodes massives. Ces électrodes ont été munies d'une tige filetée en acier afin de prendre le contact électrique et d'adapter ces anodes sur une électrode tournante pour augmenter la vitesse de transport de matière dans la solution durant la dissolution anodique et dissoudre de manière homogène le métal sur toute la surface de l'anode. Des électrodes de 2 cm de diamètre pour 4 cm de hauteur (figure 3.3) ont été élaborées afin d'avoir une surface de contact avec l'électrolyte importante et ainsi limiter la densité de courant traversant le matériau (problème d'effritement à partir d'une densité de courant de l'ordre de $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) sans trop allonger la durée de l'expérience.



FIGURE 3.3 – Exemple d'une électrode de bismuth fabriquée au laboratoire

Les électrodes de Bi et de Te sont préparées à partir d'aiguilles ou de granulés de pureté de 99,999 % (Alfa Aesar), placés au four dans un pilulier en verre (Naberthem L5/11) à une température de 300°C pour le bismuth et 520°C pour le tellure, soit une température légèrement supérieure à la température de fusion de l'élément ($T_{fus}(\text{Bi}) = 271^\circ\text{C}$ et $T_{fus}(\text{Te}) = 450^\circ\text{C}$). Le matériau élémentaire en fusion est ensuite sorti du four. On place à mi-hauteur de l'électrode la tige filetée permettant la prise de contact électrique pour les expériences électrochimiques. L'ensemble est refroidi par projection d'eau sur les parois du pilulier en verre. L'électrode est récupérée aisément grâce à la fissuration du pilulier provoquée par le choc thermique subi par le verre lors de la projection d'eau. La surface de l'électrode est ensuite polie manuellement à l'aide d'une polisseuse Struers DAP 6. L'électrode est passée sur des draps en carbure de silicium SiC de la granulométrie la plus importante à la plus faible (de 800 à 2400).

La température de fusion élevée du lanthane ($T_{fus}(\text{La}) = 920^\circ\text{C}$) et la réactivité importante de

cet élément vis-à-vis de l'oxygène ne nous ont pas permis, au vu des conditions expérimentales disponibles au laboratoire de fabriquer des électrodes massives de lanthane.

3.2.3 Expériences électrochimiques

La figure 3.4 montre les voltampérogrammes linéaires obtenus dans le liquide ionique EOPipTFSI avec des électrodes de bismuth et de tellure en tant qu'électrodes de travail portées en anode.

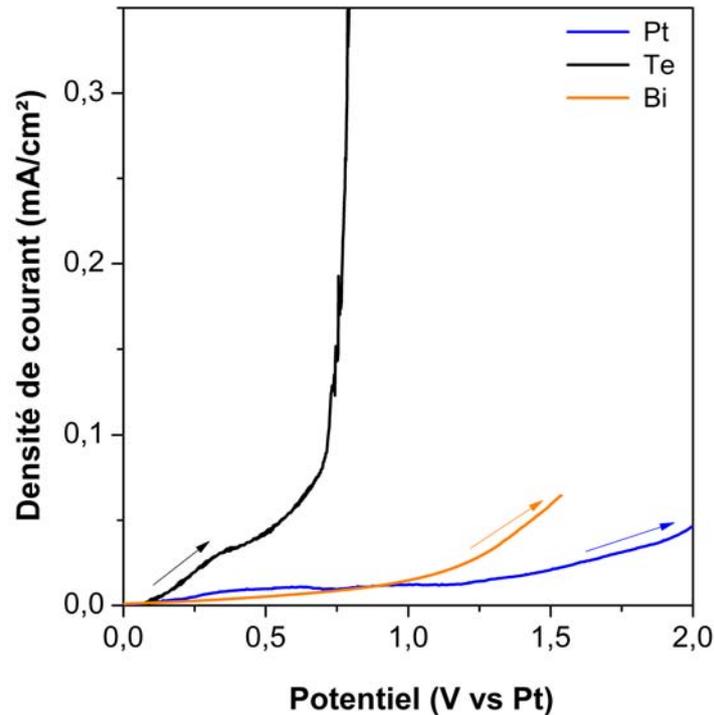


FIGURE 3.4 – Voltampérogramme linéaire d'électrodes de platine, de bismuth et de tellure dans le liquide ionique EOPipTFSI
25°C, 5 mV/s

On observe dans les deux cas une augmentation importante du courant, vers + 1,2 V vs Pt dans le cas du bismuth et vers +0,7 V vs Pt dans le cas du tellure. Cette augmentation rapide de courant est attribuable à la dissolution anodique de l'électrode de travail.

La dissolution anodique est ensuite réalisée à l'aide d'une méthode potentiostatique (entre 0,75 et 0,85 V vs Pt pour le Te et entre 1 et 1,2 V vs Pt pour le Bi) ou galvanostatique ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Après quelques minutes de dissolution anodique, les solutions se troublent. Cette turbidité de la solution peut s'expliquer par la faible solubilité des espèces dans le liquide ionique EOPipTFSI. Cette méthode de solubilisation ne permet donc pas de solubiliser Bi(III) et Te(IV) dans le liquide ionique. Une troisième voie a donc été étudiée : la solubilisation par complexation a donc été étudiée.

3.3 Solubilisation dans le liquide ionique EOipTFSI par complexation

L'ajout d'une espèce complexante dans un électrolyte peut permettre d'augmenter la solubilité d'un sel. Parmi les espèces envisageables, les halogénures possèdent un caractère complexant marqué vis-à-vis d'un certain nombre de cations métalliques. Les sels halogénés inorganiques tels que KBr ou KCl étant très peu solubles dans les liquides ioniques, nous avons introduit les ions halogénures en solubilisant le sel EOipBr, précurseur de synthèse du liquide ionique EOipTFSI, très soluble dans ce dernier. L'ajout de ce sel permet l'ajout d'une espèce complexante dans le liquide ionique sans l'apport d'un cation différent de celui du liquide ionique (Na^+ , K^+ ...), susceptibles d'être électroactif en milieu liquide ionique.

3.3.1 Étude du domaine d'électroactivité du mélange EOipTFSI:EOipBr

L'influence de la présence d'ions Br^- sur le domaine d'électroactivité du liquide ionique EOipTFSI a été étudiée par voltampérométrie linéaire. La figure 3.5 montre le voltampérogramme obtenu avant et après ajout de EOipBr pour un rapport EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol)

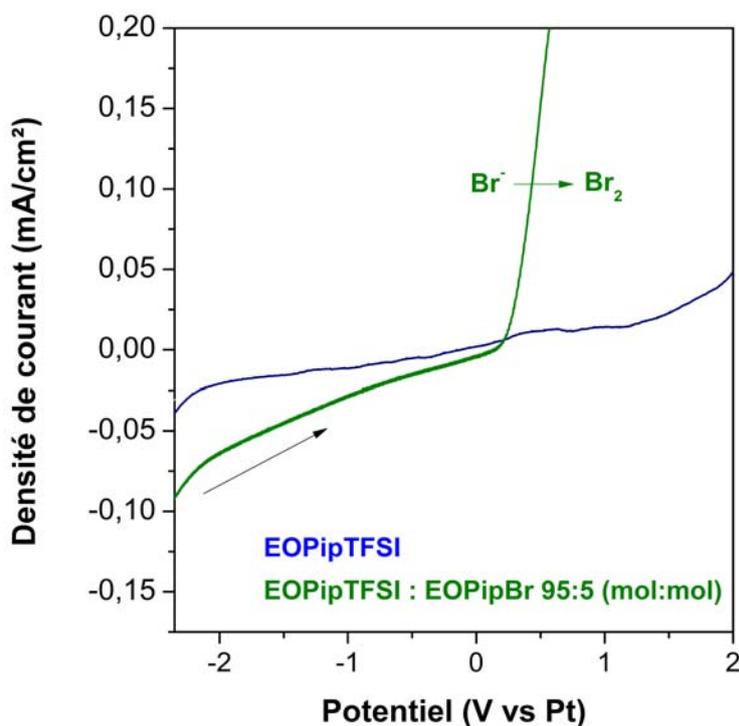


FIGURE 3.5 – Influence des bromures sur le domaine d'électroactivité du liquide ionique EOipTFSI
Pt (\varnothing 2 mm), 60°C, 5 mV/s

La stabilité anodique du mélange est plus faible que celle du liquide ionique EOipTFSI en raison

de l'oxydation des bromures vers 0,3 V vs Pt. On note également une augmentation du courant résiduel en raison d'une viscosité plus élevée après ajout de EOPIPBr (figure 3.6).

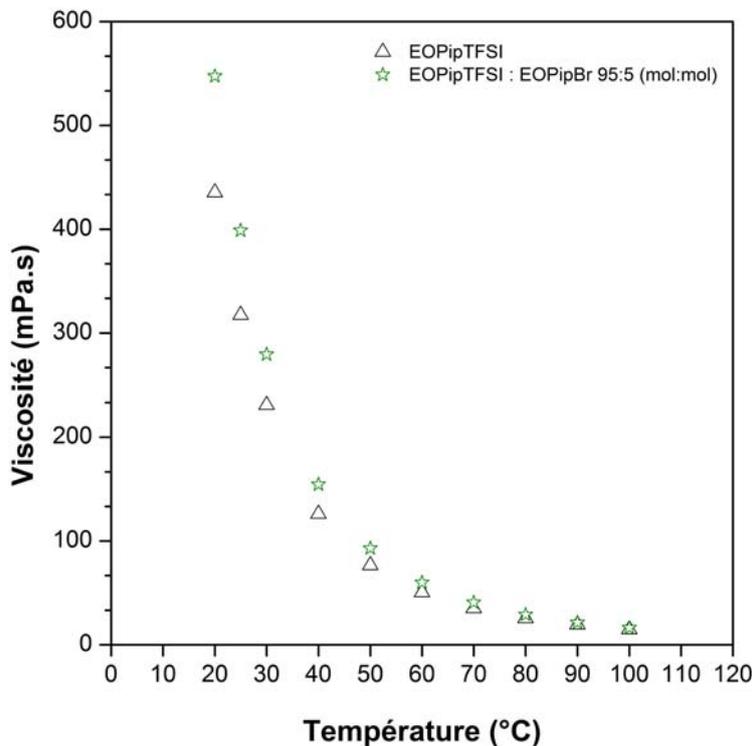


FIGURE 3.6 – Evolution de la viscosité du liquide ionique EOPIP TFSI avec la température avant et après ajout de 5% d'EOPIPBr

La figure 3.6 montre une augmentation de la viscosité après ajout de 5% mol. d'EOPIPBr dans le liquide ionique EOPIP TFSI. La différence de viscosité est importante à basse température (+100 mPa.s) mais diminue avec la température. A partir de 60°C, les viscosités du liquide ionique EOPIP TFSI avec et sans 5% d'EOPIPBr sont proches (différence de 10 mPa.s à 60°C).

3.3.2 Dissolution des précurseurs de Bi(III) et Te(IV) dans le mélange EOPIP TFSI:EOPIPBr

Deux voies de dissolution des précurseurs Bi(III) et Te(IV) ont été testées : la dissolution des sels et la dissolution anodique des matériaux élémentaires.

3.3.2.1 Dissolution des sels halogénés

Les sels BiCl_3 et TeCl_4 sont ajoutés dans le liquide ionique EOPIP TFSI:EOPIPBr 95:5 (mol:mol). Ce rapport molaire a été choisi pour augmenter la solubilité des espèces dans le liquide ionique sans trop augmenter sa viscosité. Le mélange est agité et chauffé. Les solutions contenant les sels BiCl_3

et TeCl_4 sont limpides et deviennent respectivement vert clair et orange (figure 3.7), alors qu'en l'absence de bromures, les solutions étaient troubles et incolores. La solubilité des ions Te(IV) et Bi(III) est donc plus importante dans le mélange $\text{EOPipTFSI}:\text{EOPipBr}$ 95:5 (mol:mol) que dans le liquide ionique EOPipTFSI seul et atteint 20 mM à 25°C ($[\text{Br}^-]/[\text{Te(IV)}] = [\text{Br}^-]/[\text{Bi(III)}] = 6,4$)

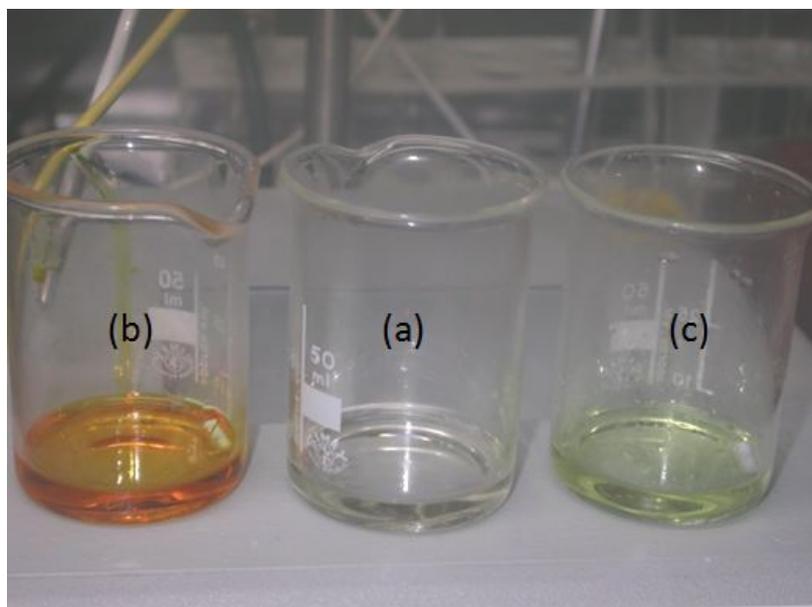


FIGURE 3.7 – Photographie du mélange $\text{EOPipTFSI}:\text{EOPipBr}$ 95:5 (mol:mol) du mélange seul (a) , après ajout de TeCl_4 (b) et de BiCl_3 (c)

La solubilisation des sels a été mise en évidence par voltampérométrie sur électrode de platine. La figure 3.8 présente le voltampérogramme obtenu dans le cas du Te(IV) . Le voltampérogramme montre 2 pics cathodiques $\text{C}_{1\text{Te}}$ et $\text{C}_{2\text{Te}}$ lors du balayage aller et un pic anodique $\text{A}_{1\text{Te}}$ lors du balayage retour.

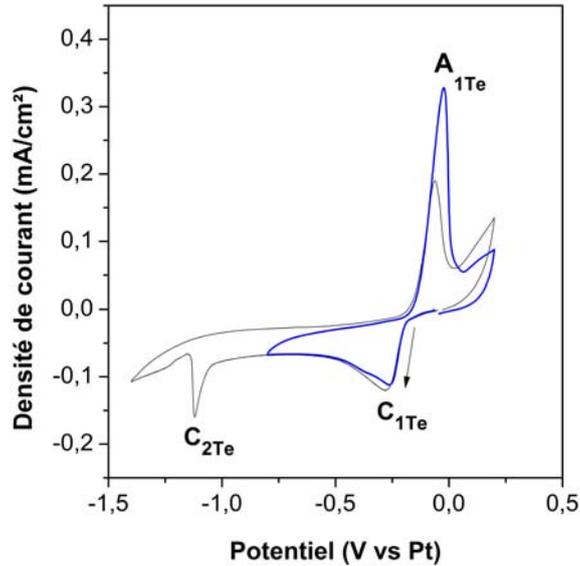


FIGURE 3.8 – Comportement électrochimique sur Pt du Te(IV)
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), 5 mM TeCl₄, [Br⁻]/[Te(IV)] = 27, 80°C, 5 mV/s

Le système électrochimique est similaire à celui observé dans le liquide ionique EMImCl:AlCl₃ par Jeng et al. [136]. L'analyse par diffraction des rayons X (Bruker Advance 8) des dépôts obtenus par déposition potentiostatique au potentiel de pic C_{1Te} révèle que ce pic cathodique correspond à la réduction de Te(IV) en Te(0) (figure 3.9).

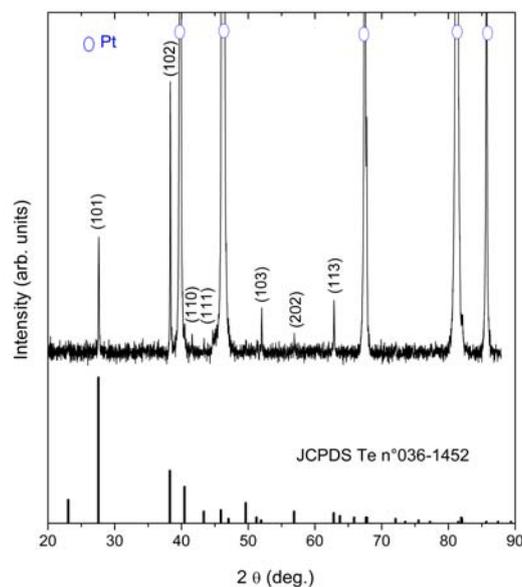
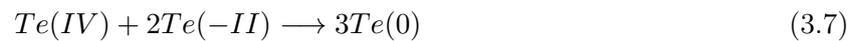


FIGURE 3.9 – Diffractogramme des rayons X du dépôt obtenu sur Pt à $E = E_p$ (C_{1Te})
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), 5 mM Te(IV), 80°C, 2C.cm⁻²

Le pic anodique A_{1Te} observé au balayage retour correspond à l'oxydation du Te(0) déposé précédemment. Lorsque le changement du sens de balayage en potentiel est effectué à des potentiels plus

cathodiques, un autre pic de réduction est observé à -1,1 V vs Pt (C_{2Te}) et le courant du pic anodique A_{1Te} diminue au balayage retour. L'application d'un potentiel égal à -1,1 V vs Pt en utilisant une électrode de Pt précédemment recouverte de Te(0) conduit à la disparition du dépôt de Te(0). La forme asymétrique du pic C_{2Te} , caractéristique d'une réaction de dissolution de dépôt, montre que le pic C_{2Te} correspond à la réduction de Te(0) en Te(-II). Aucun signal anodique correspondant à la réoxydation de Te(-II) en Te(0) n'est observé. Ceci est peut être lié à l'instabilité du Te(-II) en présence de Te(IV), comme observé par Jeng et al. [136] :



Le voltampérogramme obtenu après dissolution de $BiCl_3$ (figure 3.10) met en évidence un pic de réduction C_{Bi} lors du balayage cathodique à -0,75 V vs Pt et un pic anodique A_{Bi} , au balayage retour, vers -0,23 V vs Pt.

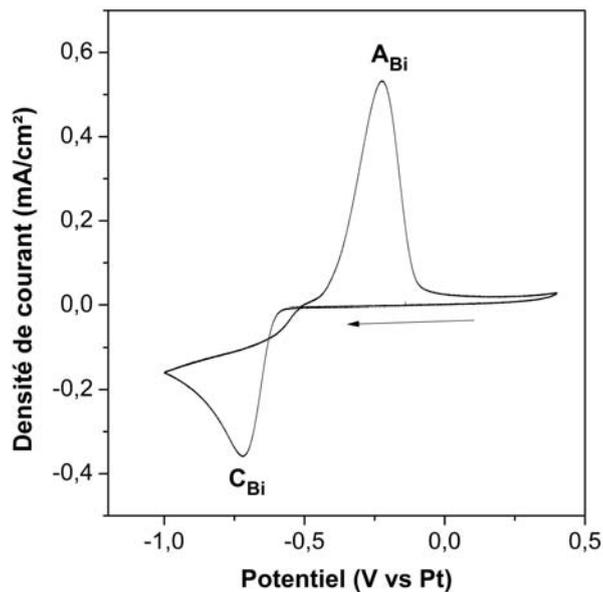


FIGURE 3.10 – Comportement électrochimique sur Pt de $BiCl_3$
EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), 20 mM Bi(III), 80°C, $[Br^-]/[Bi(III)] = 6,4$, 5 mV/s

Le pic C_{Bi} correspond à la réaction de réduction des ions Bi(III) en bismuth métal. En effet, un dépôt métallique se forme sur le substrat de platine aux potentiels correspondant au pic cathodique C_{Bi} . L'analyse par diffraction des rayons X (figure 3.11) montre que le dépôt obtenu est cristallin et correspond à un film de bismuth métal.

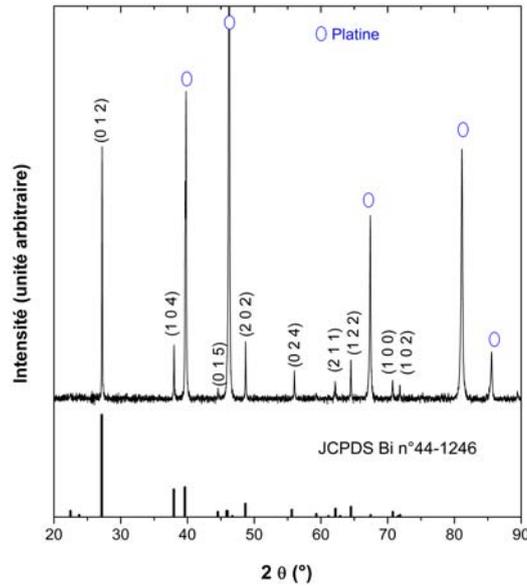


FIGURE 3.11 – **Diffractogramme des rayons X du dépôt obtenu sur Pt à $E = E_p(C_{Bi})$**
 EOPipTFSI:EOPIPBr 95:5 (mol:mol), 20 mM Bi(III), 80°C, 2C.cm⁻²

Le pic A_{Bi} sur le balayage retour correspond à la dissolution anodique du film déposé précédemment (au balayage aller). L'application d'un potentiel correspondant au pic A_{Bi} à un substrat de platine recouvert d'un film de Bi(0) conduit à la dissolution de ce dépôt.

L'ajout d'ions Br^- permet donc de solubiliser le Bi(III) et le Te(IV) dans le liquide ionique par ajout d'un sel. Le succès de cette expérience provient probablement de la formation de complexes de type $TeBr_x^{4-x}$ et $BiBr_y^{3-y}$, rendue possible par l'ajout d'ions Br^- dans le liquide ionique EOPipTFSI. En effet, les travaux de Golgovici et al. [116] dans le liquide ionique chlorure de choline (ChCl) suggèrent que la dissolution de TeO_2 et Bi_2O_3 dans le liquide ionique est due à la formation des complexes $TeCl_6^{2-}$ et $BiCl_4^-$.

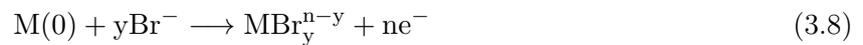
La solubilité de ces sels dépend de la quantité de bromures ajoutés au liquide ionique EOPipTFSI. Par exemple, la solubilité du sel $TeCl_4$ peut atteindre 220 mM à 80°C dans le liquide ionique EO-PipTFSI:EOPIPBr 50:50 (mol:mol) ($[Br^-]/[Te(IV)] = 12$).

La solubilité des sels dépend également de la nature de l'halogénure. En effet, la solubilité de $BiBr_3$ est de 220 mM dans le mélange EOPipTFSI:EOPIPBr 95:5 (mol:mol) ($[Br^-]/[Bi(III)] = 3,5$) à 25°C, soit une solubilité bien plus élevée que celle de $BiCl_3$ [20 mM soit $[Br^-]/[Bi(III)] = 6,4$]. La solubilité de $TeBr_4$ dans ce même mélange est d'environ 60 mM ($[Br^-]/[Te(IV)] = 6$) alors qu'elle n'est que de 20 mM lors de l'utilisation de $TeCl_4$ ($[Br^-]/[Te(IV)] = 6$). La formation de complexes $TeBr_6^{2-}$ et $BiBr_4^-$ est une hypothèse qui peut expliquer cette différence de solubilité. La quantité

d'EOPipBr nécessaire pour la formation de ces complexes est plus faible lors de l'utilisation de BiBr₃ et TeBr₄ que lors de celle de BiCl₃ et TeCl₄. Cependant, malgré la solubilité supérieure de TeBr₄ dans le mélange EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), l'utilisation de TeBr₄ sera limitée à l'étude voltampérométrique du système binaire Bi-Te à cause de son prix plus élevé que celui de TeCl₄ qui sera utilisé pour les dépôts d'alliages Bi-Te.

3.3.2.2 Dissolution anodique dans le liquide ionique EOPipTFSI:EOPipBr

La dissolution anodique d'un métal M dans le liquide ionique contenant des ions bromures peut permettre d'obtenir l'ion métallique Mⁿ⁺ complexé selon la réaction suivante :



Bien que la solubilisation des sels métalliques ait été obtenue, l'étude de la solubilisation des ions précurseurs par dissolution anodique présente un intérêt particulier en vue de l'utilisation éventuelle des matériaux élémentaires en contre-électrode, permettant de garder une concentration des espèces Bi(III) et Te(IV) constantes durant l'électrodéposition. La dissolution anodique du tellure et du bismuth a été réalisée à température ambiante à l'aide d'un montage à trois électrodes lors de la dissolution par voie potentiostatique ou d'un montage à deux électrodes lors de la dissolution par voie galvanostatique.

La figure 3.12 montre les voltampérogrammes linéaires obtenus dans un mélange EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol).

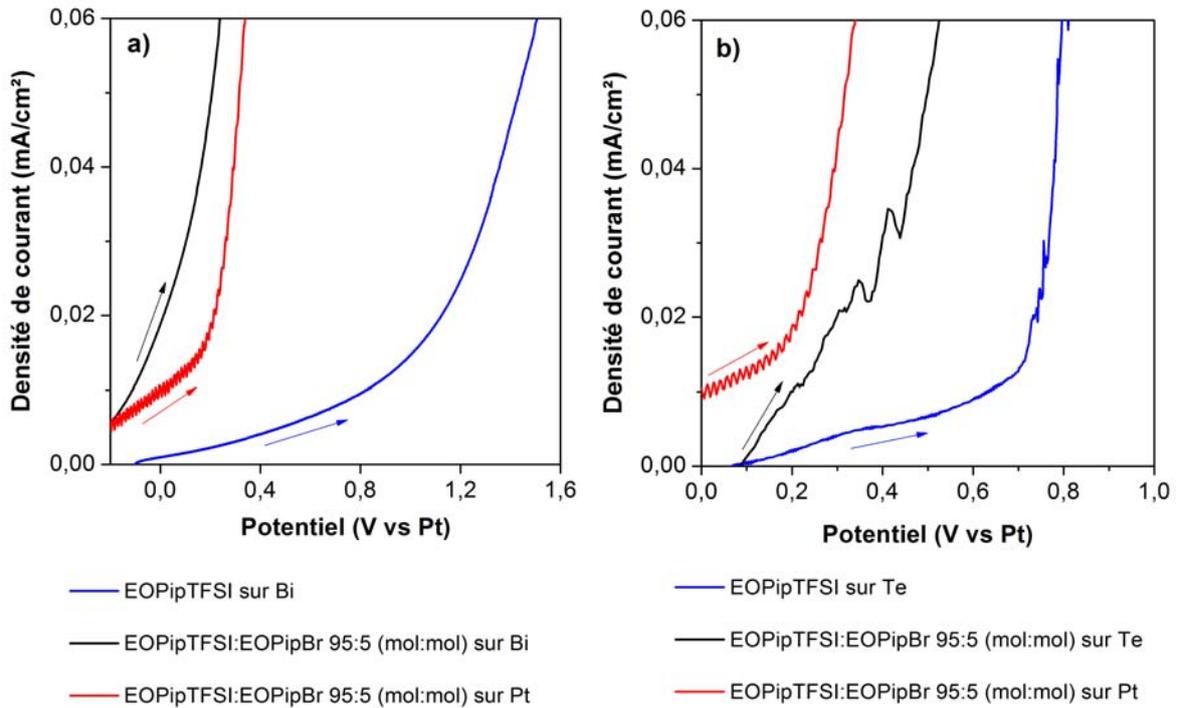


FIGURE 3.12 – Voltampérogramme linéaire d’une électrode de bismuth (a) et de tellure (b) EOPIpTFSI:EOPIpBr 95:5 (mol:mol), 25°C, 10 mV/s

Dans les deux cas, les murs d’oxydation obtenus avec les anodes de Te et Bi dans le milieu EOPIpTFSI:EOPIpBr 95:5 (mol:mol) sont moins anodiques que ceux observés dans le liquide ionique EOPIpTFSI seul. On remarque également que ces murs d’oxydation sont proches du potentiel d’oxydation des bromures sur Pt, plus anodique pour le tellure et un peu moins anodique pour le bismuth. Il est donc possible que la dissolution des métaux ait lieu en même temps que l’oxydation de Br^- en Br_2 .

Les électrolytes obtenus après anodisation des électrodes de bismuth et de tellure sont limpides et présentent respectivement une couleur vert clair et une couleur orange comme observé après dissolution des sels halogénés. La solubilisation du tellure et du bismuth par dissolution anodique est vérifiée par voltampérométrie sur électrode de platine. La contre-électrode est l’électrode de travail utilisée lors de la dissolution anodique. La pseudo référence est un fil de platine. La figure 3.13 montre les voltampérogrammes obtenus après dissolution anodique de $\text{Te}(0)$ et $\text{Bi}(0)$ dans le liquide ionique EOPIpTFSI:EOPIpBr 95:5 (mol:mol).

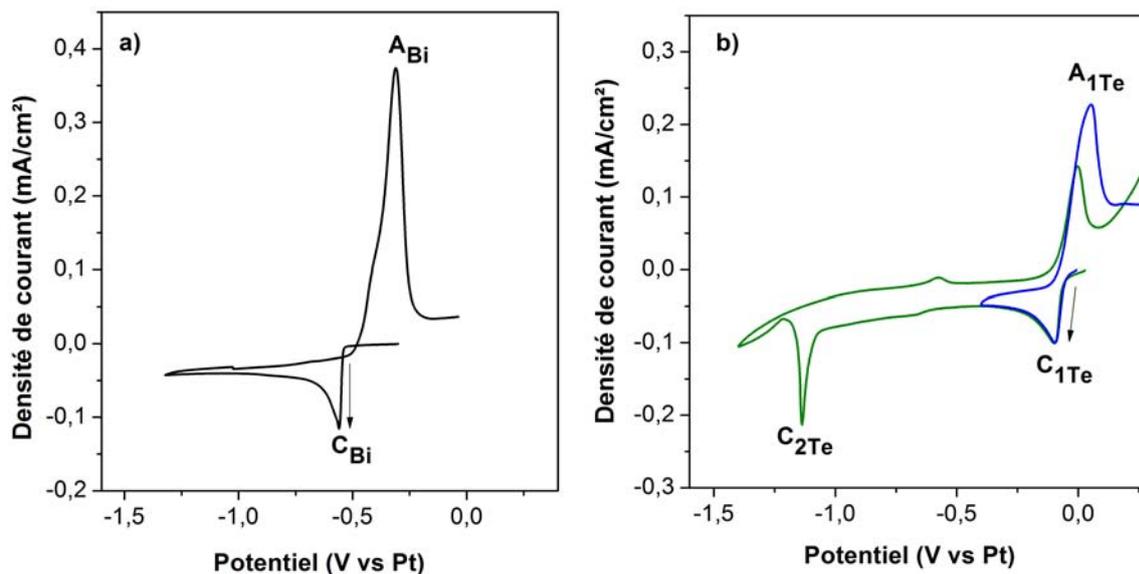


FIGURE 3.13 – Voltampérogrammes obtenus dans le mélange EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol) après dissolution anodique de bismuth (a) et de tellure (b) 80°C, 5 mV/s

La comparaison des voltampérogrammes obtenus après dissolution anodique (figure 3.13) avec ceux après ajout d'un sel halogéné (figures 3.10 et 3.8) montre que les comportements électrochimiques sont équivalents.

La solubilisation par dissolution anodique de matériaux élémentaires apparaît donc possible en présence d'ions Br^- . Ce procédé présente cependant deux inconvénients majeurs. Le premier est la faible vitesse de dissolution dans l'électrolyte choisi. Les expériences menées ont montré que les vitesses de dissolution étaient de l'ordre de 9.10^{-5} mol par jour dans le cas du bismuth et de l'ordre de $6,5.10^{-5}$ mol par jour dans le cas du tellure pour un même volume de liquide ionique (environ 8 mL). La synthèse d'électrolytes possédant des concentrations suffisamment importantes pour réaliser des dépôts épais prendrait ainsi plusieurs jours. Le second inconvénient provient de la détermination de la concentration exacte de chaque espèce dans le liquide ionique. La détermination par gravimétrie dans notre cas est imprécise pour 2 raisons. Tout d'abord, lors de la dissolution anodique, des morceaux d'électrode se décrochent et tombent au fond de la cellule. Ces morceaux de granulométrie fine sont irrécupérables et ne pourront être pris en compte dans la pesée. La seconde incertitude provient du nettoyage difficile des matériaux à dissoudre. Une fine couche de liquide ionique est adsorbée à la surface de l'électrode, en dépit de nombreuses étapes de nettoyage dans l'acétone, ce qui conduit à une sous-estimation de la perte de masse réelle.

La méthode de calcul à partir des données coulométriques est également peu précise. En effet, la réaction d'oxydation des bromures a probablement lieu en même temps que la dissolution anodique

des métaux, le rendement faradique de dissolution du métal n'est donc pas égal à 100 %.

Enfin, actuellement, les méthodes de dosages à notre disposition ne permettent pas de déterminer avec exactitude la concentration d'ions dans les liquides ioniques.

3.4 Conclusion générale

La solubilisation des éléments entrant dans la composition du composé thermoélectrique souhaité dans le liquide ionique EOPipTFSI s'est avérée difficile. La solubilité de sels halogénés LaCl_3 , LaBr_3 , BiCl_3 , TeCl_4 et TeBr_4 étant très faible dans ce liquide ionique, d'autres voies de dissolution ont été testées : la synthèse de sels possédant l'anion TFSI^- , la dissolution anodique et la dissolution par complexation.

La synthèse des sels $\text{Bi}(\text{TFSI})_3$, $\text{Te}(\text{TFSI})_4$ fut un échec. Seule la synthèse du sel spécifique $\text{La}(\text{TFSI})_3$ s'est avérée possible, permettant la solubilisation des ions $\text{La}(\text{III})$ au sein du liquide ionique. Les ions $\text{Bi}(\text{III})$ et $\text{Te}(\text{IV})$ ont pu être solubilisés en présence d'ions bromures jouant le rôle de ligand que cela soit sous forme de sels halogénés ou par dissolution anodique. Les ions bromures ont été ajoutés sous forme d'EOPipBr, intermédiaire de synthèse du liquide ionique EOPipTFSI.

La dissolution directe d'un sel halogéné dans le mélange EOPipTFSI:EOPipBr s'avère bien plus rapide et plus précise que la dissolution anodique pour préparer des solutions de dépôts. La solubilisation par dissolution anodique dans le mélange EOPipTFSI:EOPipBr s'avère toutefois intéressante car elle permet d'envisager l'utilisation d'anodes solubles en contre-électrode.

Depuis peu, des sels $\text{La}(\text{TFSI})_3$ et $\text{Bi}(\text{TFSI})_3$ sont disponibles chez certains fournisseurs spécialisés (exemple : Solvionic) mais à des prix bien plus élevés (170 euros pour 10 g pour $\text{Bi}(\text{TFSI})_3$) que les sels halogénés (156 euros pour 100 g de BiCl_4). L'utilisation de ces sels pourrait s'avérer toutefois intéressante à moyen terme si les prix diminuent.

Chapitre 4

Electrodéposition de Bi, Te et de Bi_2Te_3

4.1 Conditions expérimentales

4.1.1 Difficultés expérimentales liées au milieu liquide ionique

En plus des problèmes rencontrés pour la solubilisation des espèces, les études électrochimiques se sont avérées délicates à mettre en œuvre en raison de la viscosité importante des électrolytes qui entraîne une faible conductivité et donc une résistivité élevée du milieu.

La première conséquence est la forte tension existant entre la contre-électrode et l'électrode de travail. Ce phénomène est amplifié lorsqu'un pont salin est utilisé pour la protection de la contre-électrode. De ce fait, le potentiostat utilisé doit avoir une compliance (tension maximale que peut supporter le potentiostat entre l'électrode de travail et la contre-électrode) importante, ce qui n'est pas le cas de nombreux appareillages. La compliance nécessaire est particulièrement élevée lors des expériences d'électrodéposition, où les surfaces d'électrode utilisées sont plus importantes que pour les études voltampérométriques. La tension mesurée entre la contre-électrode et l'électrode de travail pendant ces expériences était comprise entre 15 et 20 V environ. Un potentiostat de compliance ± 30 V est alors nécessaire. La résistance de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et la contre-électrode étant proportionnelle à la distance entre les électrodes, l'électrode de travail et la contre-électrode doivent être proches pour limiter cette tension (typiquement moins de 1 cm dans nos expériences).

Cette résistance d'électrolyte a également une influence importante sur le potentiel réel de l'électrode de travail. La chute ohmique, qui correspond à la différence de potentiel entre le potentiel réel et le potentiel appliqué, est proportionnelle à la résistance de la solution selon la relation suivante :

$$\text{Chute ohmique} = R |i| = E_{\text{appliqué}} - E_{\text{réel}} \quad (4.1)$$

Ce phénomène est d'autant plus marqué que le courant est important (expériences d'électrodéposition). La chute ohmique étant fonction de la distance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, tout changement de position de ces électrodes entraîne une non-reproductibilité des expériences. Des décalages en potentiel importants (plusieurs centaines de millivolts) ont été observés lors de la modification de la position relative des électrodes. La distance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence doit donc être minimisée pour limiter le phénomène de chute ohmique (typiquement moins de 5 mm dans nos expériences). Des cellules permettant de fixer la position des électrodes ont également été fabriquées (Annexe 2 page 201). Par ailleurs, les voltampérogrammes sont toujours tracés en partant du potentiel libre de l'électrode de travail ($i=0$). Enfin, afin d'amé-

liorer la reproductibilité des expériences d'électrodéposition, la position précise du signal cathodique correspondant au potentiel de dépôt a été systématiquement déterminée par voltampérométrie linéaire avant chaque synthèse.

4.1.2 Préparation d'un substrat de Pt

Les dépôts obtenus au cours de la thèse ont été réalisés sur Pt. Afin de disposer d'un substrat avec un état de surface reproductible, nous avons préparé un substrat de Pt par pulvérisation cathodique (Q150T ES, Quorum Technologies) sur des plaques de verre. Cette méthode de dépôt consiste en l'éjection de particules d'une cible (métal que l'on souhaite déposer sur un substrat) à l'aide du bombardement par des particules. Ces particules énergétiques sont généralement issues des ions Ar⁺ d'un plasma. Les particules éjectées de la cible sont déposées sur un substrat se situant en face de la cible. L'avantage de cette méthode est la possibilité de métallisation de matériaux non conducteurs. Les plaques de verre ont été utilisées comme substrat afin d'avoir des rugosités faibles et un substrat plan. Cela permet également de pouvoir découper le substrat et d'observer la tranche des échantillons.

Les plaques de verre sont préalablement dégraissées à l'acétone, puis recouvertes d'une couche de 5 nm de chrome (Cr), nécessaire à une bonne adhésion du Pt. Une couche de 40 nm de Pt est ensuite déposée à la surface de l'échantillon. L'échantillon est rincé à l'acétone puis une fine couche de laque de graphite ou d'argent est réalisée sur l'une des extrémités de la plaque afin de permettre la prise de contact par une pince crocodile. Les dépôts électrochimiques sont réalisés sur des surfaces de l'ordre de 0,4 cm².

4.2 Electrodeposition de Bi et de Te

4.2.1 Electrodeposition de Te

Des dépôts de Te ont été réalisés à partir du mélange EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 20 mM de Te(IV) à différentes températures au potentiel de pic E_p du signal cathodique correspondant à la réduction de Te(IV) en Te(0).

La figure 4.1 montre la morphologie du dépôt obtenu à 80°C avec une quantité déposée correspondant à 2C/cm².

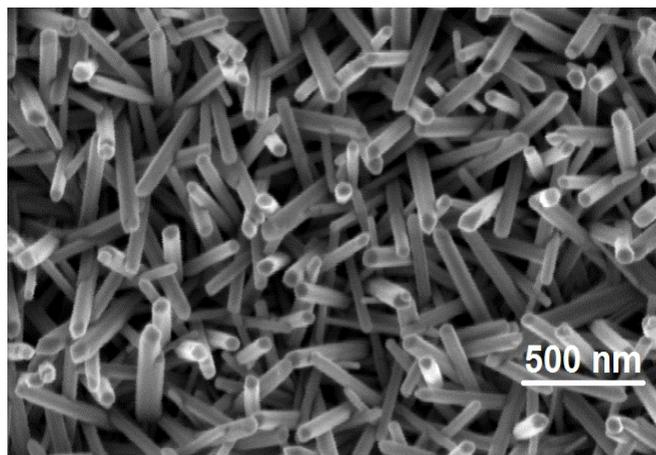


FIGURE 4.1 – Photographie obtenue par MEB d'un dépôt de Te(0) réalisé sur platine EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 20 mM Te(IV) à 80°C, 2C/cm²

La micrographie met en évidence un dépôt de Te(0) constitué de nanofils dont le diamètre est compris entre 20 et 90 nm. Ce résultat est intéressant car la synthèse de telles nanostructures nécessite généralement l'utilisation d'une membrane. Cependant, une fois synthétisés ces nanofils sont enfermés dans la membrane nanoporeuse, limitant leur utilisation, contrairement aux nanofils autosupportés, valorisables par exemple via la synthèse électrochimique de matériaux de type cœur-coquille. L'étude de la synthèse de nanofils de Te(0) a donc fait l'objet d'une étude spécifique dont les résultats seront discutés dans le chapitre 5.

4.2.2 Electrodeposition de Bi

Des dépôts de Bi(0) ont été réalisés à partir de l'électrolyte EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) dans des conditions équivalentes à celles des dépôts de Te(0) : E_p , 20 mM Bi(III), 80°C, 2C/cm².

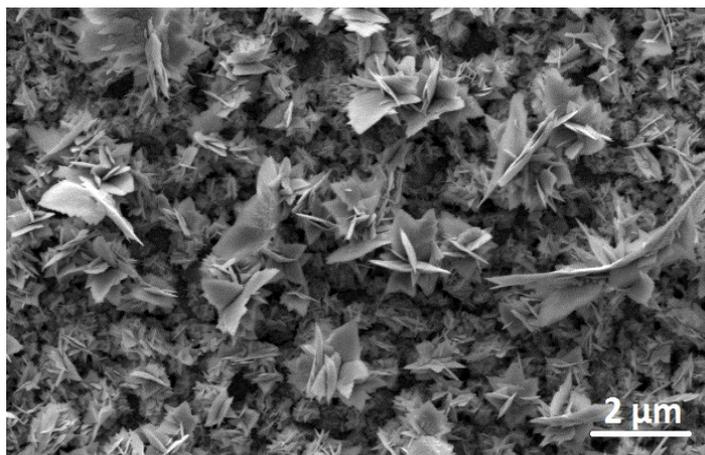


FIGURE 4.2 – Photographie obtenue par MEB d'un dépôt de $\text{Bi}(0)$ réalisé sur platine EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), $[\text{Bi}(\text{III})]= 20 \text{ mM}$, 80°C , $2\text{C}/\text{cm}^2$

Le dépôt est constitué de feuillets de bismuth dont la longueur est de l'ordre du micromètre et dont l'épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres. Ces feuillets trouvent probablement leur origine dans la structure lamellaire du bismuth.

4.3 Electrodeposition de Bi_2Te_3

4.3.1 Etude du système électrochimique d'un mélange binaire $\text{Bi}(\text{III})$ - $\text{Te}(\text{IV})$ dans le liquide ionique EOPipTFSI :EOPipBr

Les premiers résultats obtenus concernant le comportement électrochimique des espèces $\text{Bi}(\text{III})$ et $\text{Te}(\text{IV})$ étudiées séparément dans le mélange EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) (figure 4.3) laissent penser que l'électrodeposition de Bi_2Te_3 ne sera pas chose aisée. En effet, on note une différence de potentiel importante d'environ 400 mV (contre 50 mV en milieu aqueux) entre les signaux cathodiques de réduction des ions $\text{Bi}(\text{III})$ et $\text{Te}(\text{IV})$ en $\text{Bi}(0)$ et $\text{Te}(0)$.

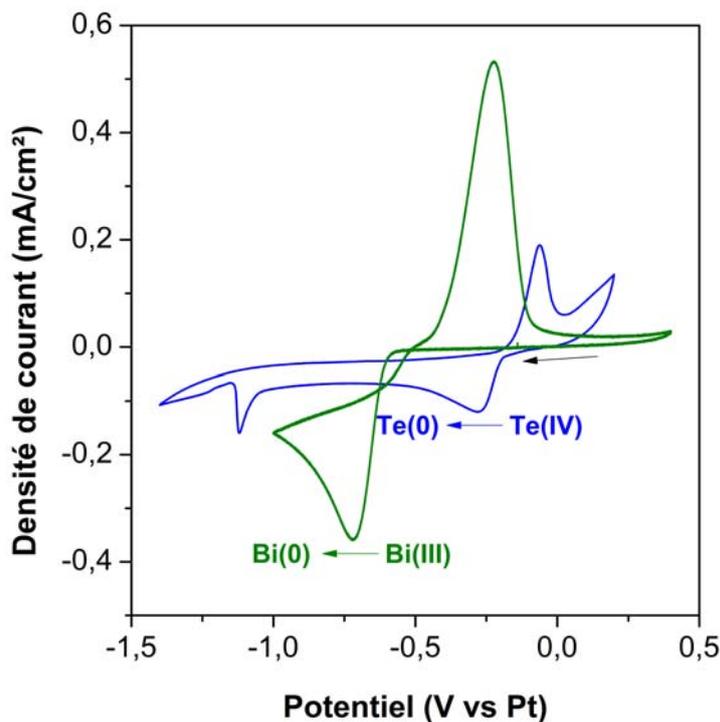


FIGURE 4.3 – Comportement électrochimique sur platine des ions Bi(III) et Te(IV) étudiés séparément

EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), 20 mM Bi(III)/5 mM Te(IV), 80°C, 5 mV/s

Le comportement électrochimique de mélanges d'ions Bi(III) et Te(IV) dans le liquide ionique EO-PipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) a été étudié pour différents rapports de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ par voltampérométrie cyclique. L'étude a été réalisée avec une électrode de Pt (diamètre de 2 mm) à une vitesse de balayage égale à 5 mV/s, à la température de 80°C, sur un domaine de potentiel compris entre 0,2 V vs Pt (oxydation des bromures) et -2V vs Pt (début de la réduction du cation du liquide ionique).

Les différents rapports de concentration sont obtenus par ajouts successifs d'une solution d'ions Bi(III) 15 mM et Te(IV) 2,5 mM dans l'électrolyte EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 2,5 mM Te(IV). Par cette méthode, la concentration en Te(IV) reste constante et seule la concentration en Bi(III) est modifiée.

L'étude initiale s'est focalisée sur un mélange contenant un rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 1. Ce rapport a été déterminé par notre équipe comme étant le plus approprié, en milieu aqueux, pour obtenir le composé stoechiométrique Bi₂Te₃ [108]. Le voltampérogramme correspondant est représenté sur la figure 4.4.

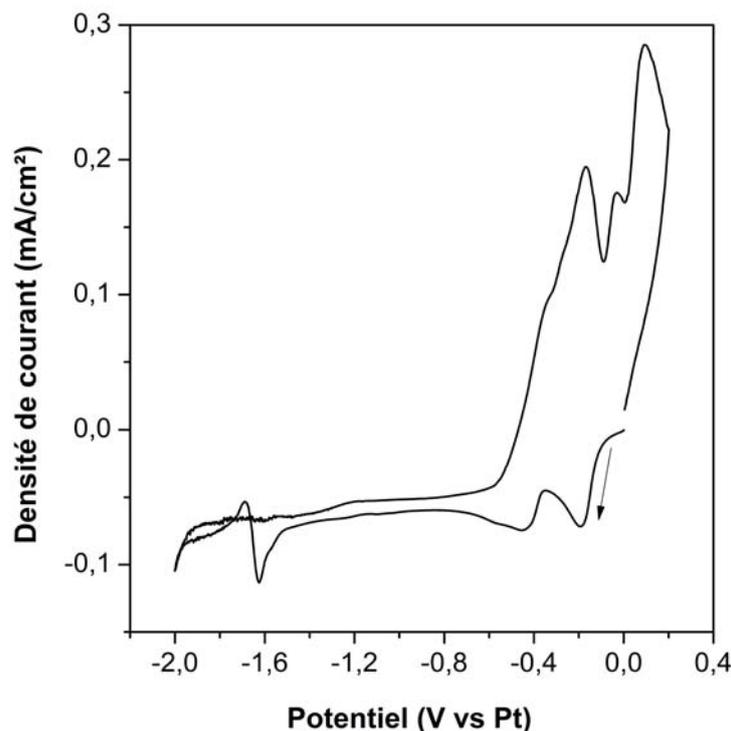


FIGURE 4.4 – **Comportement électrochimique d'un mélange Bi(III) 2,5 mM et Te(IV) 2,5 mM**
EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), 80°C, 5 mV/s

Le système électrochimique se compose de 3 signaux cathodiques au balayage aller et 4 signaux anodiques au balayage retour pour ce rapport de concentration. Ce comportement diffère de celui observé en milieux aqueux. Martin-Gonzalez et al. [104] ont montré que le système électrochimique était composé de 2 signaux cathodiques lors du balayage aller et 3 signaux anodiques sur le balayage retour. D'après eux, les pics cathodiques correspondent à la formation de Bi_2Te_3 selon deux mécanismes différents : la co-réduction de Te(IV) et Bi(III) pour le pic le moins cathodique et la réaction de Bi(III) avec l'espèce Te(-II) formée par réduction de HTeO_2^+ pour le pic le plus cathodique. Les signaux anodiques sont attribués à l'oxydation d'une couche de Bi(0) massif, du composé Bi_2Te_3 et de Bi(0) engagé dans le composé Bi_2Te_3 . Golgovici et al. ont étudié le comportement électrochimique d'un mélange d'ions Bi(III) et Te(IV) dans le liquide ionique ChCl [117] sur le domaine de potentiel compris entre -1 V et 0,5 V vs Pt. Celui-ci est composé de 3 signaux cathodiques au balayage aller et de nombreux signaux anodiques au balayage retour. Les signaux cathodiques sont attribués, du moins cathodiques au plus cathodiques, à la formation de Te(0), de composés binaires de type BiTe et de composés riches en bismuth. Les pics anodiques correspondent, du moins anodique au plus anodique à la redissolution anodique de Bi (ou d'une phase riche en Bi), d'alliages BiTe et de Te. Le comportement électrochimique du système Bi-Te varie de manière importante avec le rapport

$\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$. La figure 4.5 montre les voltampérogrammes obtenus dans le mélange EOPipTFSI:EO-PipBr 95:5 (mol:mol) avec $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 0,67 et 2,8.

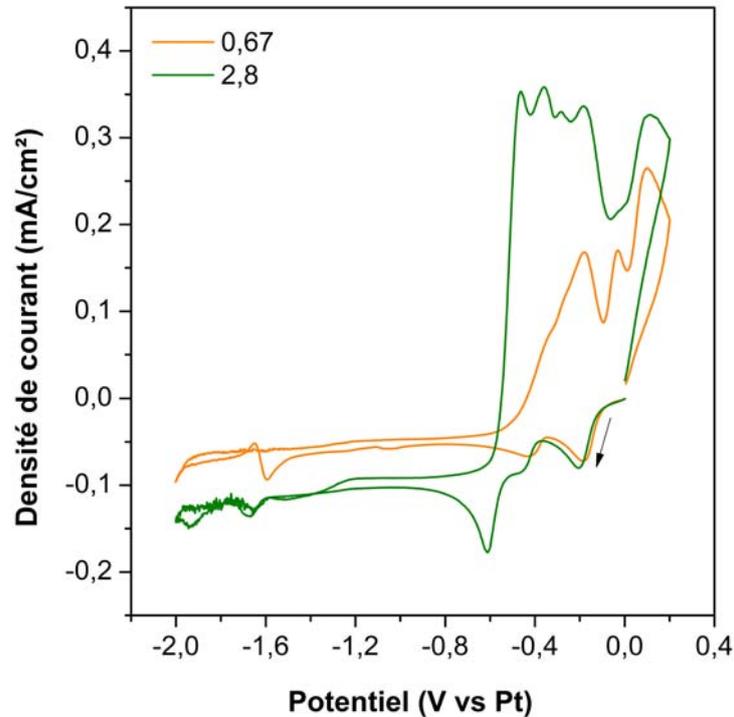


FIGURE 4.5 – Influence du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ sur l'allure du voltampérogramme EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), $[Te(IV)] = 2,5 \text{ mM}$, Pt ($\varnothing 2 \text{ mm}$), 80°C , 5 mV/s

Le nombre de signaux cathodiques et anodiques évolue avec le rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$. Afin d'attribuer chaque signal à une réaction électrochimique, une étude détaillée a été réalisée en faisant varier le potentiel d'inversion du sens de balayage. L'évolution des densités de courant de pic en fonction du potentiel d'inversion E_{inv} sera présentée. Il serait plus rigoureux d'étudier les quantités de coulomb correspondant à chaque signal. Cependant, le recouvrement des signaux ne permet pas de le faire avec précision.

4.3.1.1 Potentiel d'inversion de -0,540 V vs Pt

La figure 4.6 montre l'évolution des voltampérogrammes en fonction du rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ sur le domaine de potentiel compris entre 0,2 V et -0,540 V vs Pt.

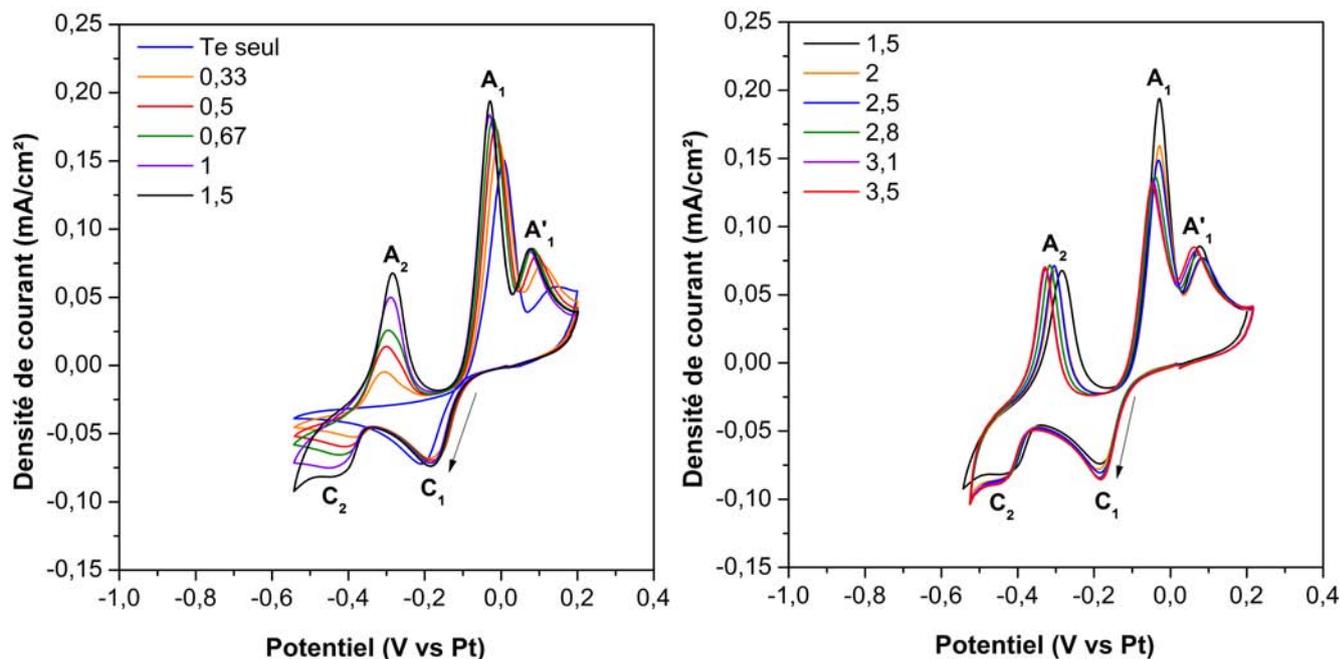


FIGURE 4.6 – Evolution des voltampérogrammes en fonction du rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ pour un potentiel d'inversion de $-0,540 \text{ V vs Pt}$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol); Pt (\varnothing 2 mm); $[\text{Te(IV)}] = 2,5 \text{ mM}$; 80°C ; 5 mV/s

La figure 4.6 montre 2 signaux cathodiques (C_1 et C_2) au balayage aller et trois signaux anodiques (A_1 , A_1' et A_2) au balayage retour.

Discussion sur le pic C_1

Lors du premier ajout de Bi(III) dans la solution EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 2,5 mM de Te(IV), la vague cathodique de Te(IV) en Te(0) est décalée vers les potentiels moins cathodiques. Le courant du pic C_1 augmente légèrement avec la concentration en Bi(III) (figure 4.7), comme déjà remarqué par Golgovici et al. [137].

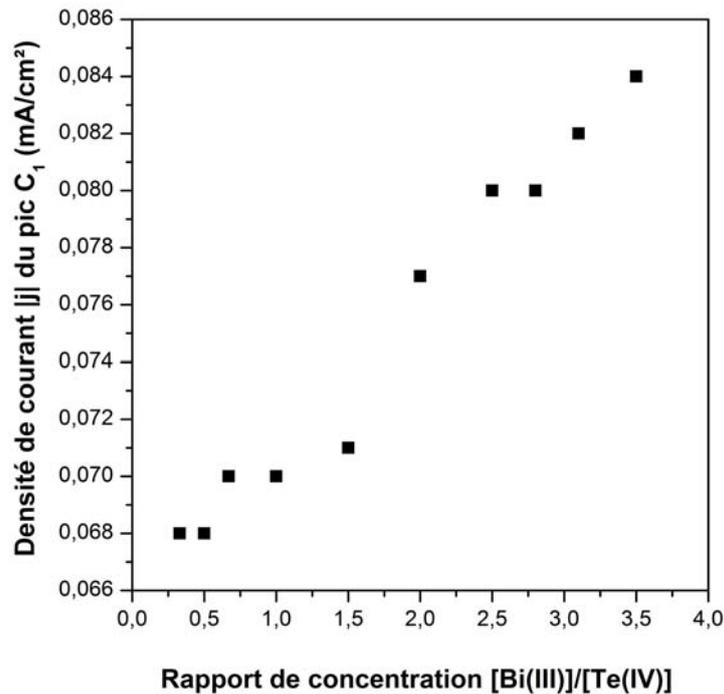


FIGURE 4.7 – Evolution de la densité de courant du pic C₁ avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol); Pt (\varnothing 2 mm); [Te(IV)] = 2,5 mM; 80°C; 5 mV/s

Au voisinage de C₁, un dépôt se forme à la surface de l'électrode de Pt. Un dépôt a été réalisé au potentiel de pic $E_p^{C_1}$ à partir d'une solution EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$. L'analyse par diffraction des rayons X de ce dépôt ne révèle que la présence de Te(0). L'analyse par microscopie électronique à balayage du dépôt obtenu montre que le dépôt est constitué de nanofils, comme observé dans le cas de l'étude de la déposition du Te(0) seul (section 4.2.1 page 98). L'analyse EDX réalisée sur les nanofils indique que le dépôt est composé de 98% at. de Te et 2 % at. de Bi. Cette faible teneur en Bi dans le dépôt peut expliquer le décalage anodique du potentiel de la vague C₁ et l'augmentation du courant de pic avec le rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$. **La vague cathodique observée dans ce domaine de potentiel correspond à la réduction de Te(IV) en Te(0), apparemment facilitée en présence de Bi(III).** La détection de Bi dans le dépôt peut trouver son origine dans une éventuelle précouche d'alliage Bi_xTe_y.

Discussion sur le pic C₂

Sur ce domaine de potentiel, une vague cathodique C₂ apparaît dès les premiers ajouts de Bi(III) vers -0,4V vs Pt. Le courant maximal de la vague C₂ varie avec le rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$.

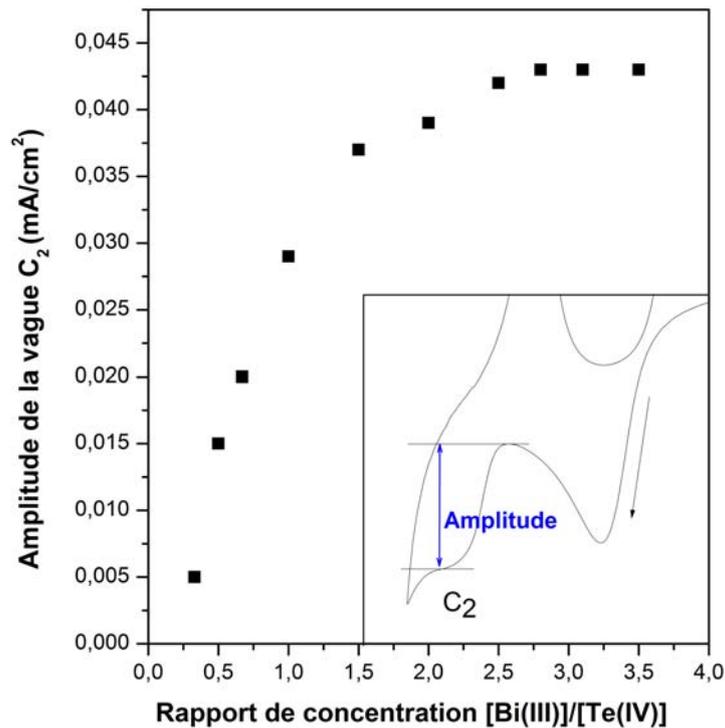


FIGURE 4.8 – Evolution de l'amplitude de la vague C₂ avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol); Pt (∅ 2 mm); [Te(IV)] = 2,5 mM; 80°C; 5 mV/s

La figure 4.8 montre que l'amplitude de la vague C₂ augmente rapidement avec la concentration en Bi(III) jusqu'à $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 1,5$ puis augmente légèrement jusqu'à atteindre une valeur maximale pour des rapports $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ supérieurs ou égaux à 2,8. On observe également un décalage de la vague C₂ pour des rapports de concentration supérieurs à 1,5. Ce décalage peut être dû à un changement de composition.

Des dépôts électrochimiques ont été réalisés dans un électrolyte EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 2,8 pour deux valeurs de potentiel E₁ et E₂ sur la vague C₂ (figure 4.9).

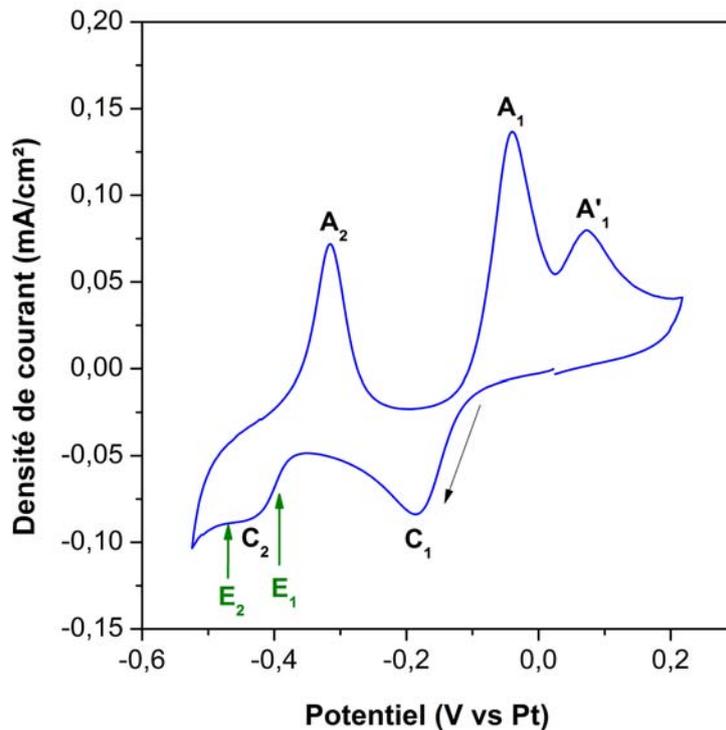


FIGURE 4.9 – Voltampérogramme d'un mélange d'ions Bi(III)+Te(IV) pour $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

L'analyse EDX montre que les dépôts sont composés de Bi et de Te et que la teneur en Te diminue dans le dépôt lorsque le potentiel appliqué est plus cathodique. En effet, pour une même quantité de coulombs, l'analyse EDX indique un pourcentage atomique de 74 % at. Te (26 % at. Bi) au potentiel E₁ et un pourcentage de 58 % at. Te (42 % at. Bi) au potentiel E₂. Ces résultats ont été confirmés par la diffraction des rayons X qui a montré que le dépôt réalisé à E₁ est composé d'un mélange Te/Bi₂Te₃ et le dépôt réalisé à E₂ de Bi₂Te₃. **La vague de réduction C₂ correspond donc à la déposition de composés de type Bi_xTe_y.** Ces résultats doivent être complétés par l'analyse de dépôts réalisés pour différents rapports $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$.

Discussion sur le pic A₁ et A'₁

Ces deux pics anodiques A₁ et A'₁ semblent correspondre à la redissolution anodique de Te(0) car ils sont présents même en l'absence de Bi(III).

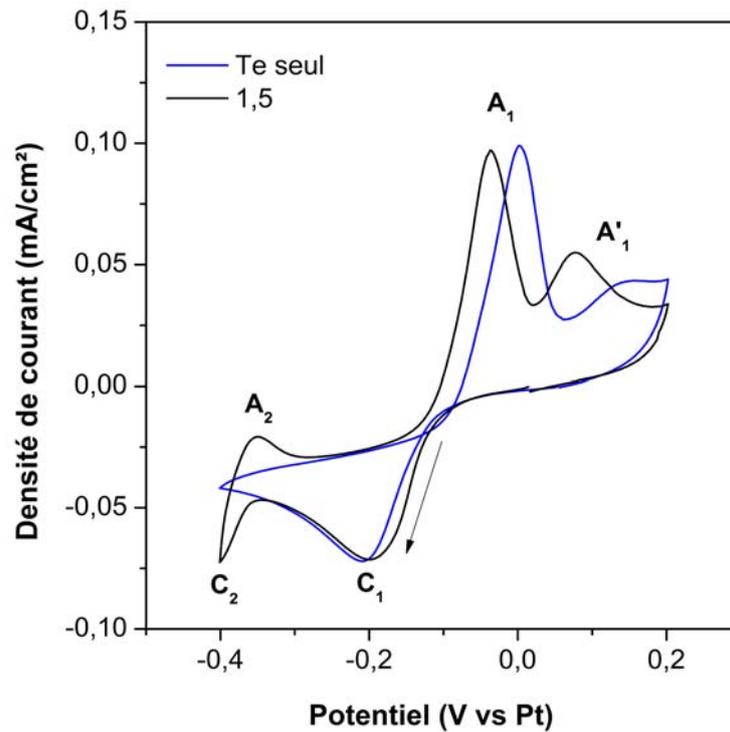


FIGURE 4.10 – Voltampérogrammes d'une solution contenant Te(IV) seul et Bi(III)+Te(IV) avec $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]} = 1,5$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

Afin d'étudier l'origine de ce double pic, la redissolution de Te(0) a été étudiée pour différentes quantités de Te(0) déposées. Des dépôts ont été réalisés au potentiel E_p^{C1} dans le liquide ionique EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 10 mM Te(IV) pour des quantités de coulombs croissantes. Un balayage anodique est ensuite effectué à partir du potentiel de dépôt jusqu'à 0,2 V vs Pt (figure 4.11) pour redissoudre le Te(0) formé.

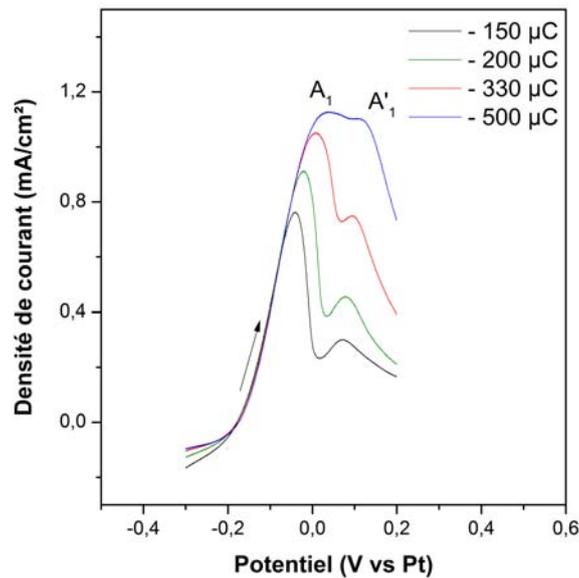


FIGURE 4.11 – Influence de la quantité de Te(0) déposé en C₁ sur la redissolution anodique de Te(0)
EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (∅ 2 mm), [Te(IV)] = 10 mM, 100°C, 20 mV/s

La présence de deux pics de redissolution est liée à la quantité de Te(0) déposée sur l'électrode. En effet, on observe une augmentation des deux pics de redissolution avec la quantité de coulombs correspondant à l'électrodéposition de Te(0). Il est à noter que Hsiu et al. [138] ont déjà observé ce phénomène de double pic dans le cas de la redissolution anodique de Te(0) dans le liquide ionique EMImCl:EMImBF₄ 50:50 (mol:mol). Leur hypothèse est la redissolution d'un dépôt de Te(0) en contact avec l'électrode pour le moins anodique des deux pics (A₁) et l'oxydation de Te(0) massif pour le plus anodique (A'₁). Ces hypothèses peuvent être corrélées à la nanostructuration des films de Te(0). L'analyse par microscopie électronique à balayage de la coupe d'un dépôt de Te(0) montre que celui-ci est composé d'une couche dense de Te(0) surmontée de nanofils (figure 4.12).

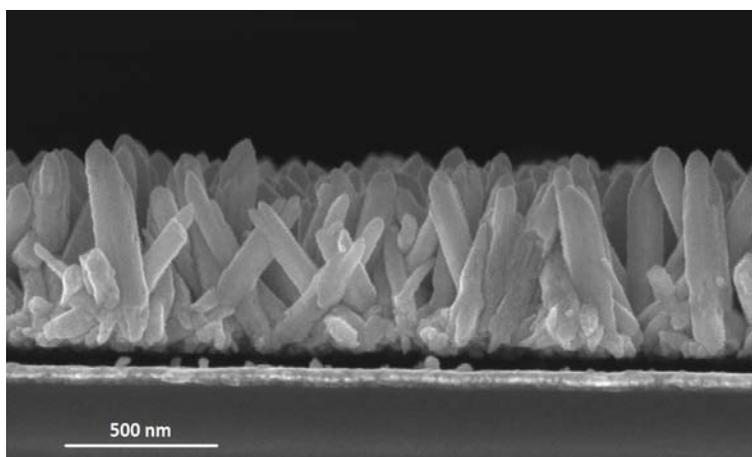


FIGURE 4.12 – Micrographie de la coupe d'un dépôt de Te(0) obtenu à E_p^{C1}
EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) ; 20 mM Te(IV) ; 60°C ; 2C/cm²

Les deux signaux A_1 et A'_1 pourraient correspondre à la dissolution consécutive de deux couches de morphologie différente s'oxydant dans deux domaines de potentiel distincts.

Bien que ces pics soient liés à la redissolution de Te(0), la teneur en Bi(III) a une influence sur leur intensité (figure 4.13). Ceci confirme l'influence de la teneur en Bi(III) sur la réaction ayant lieu au pic C_1 .

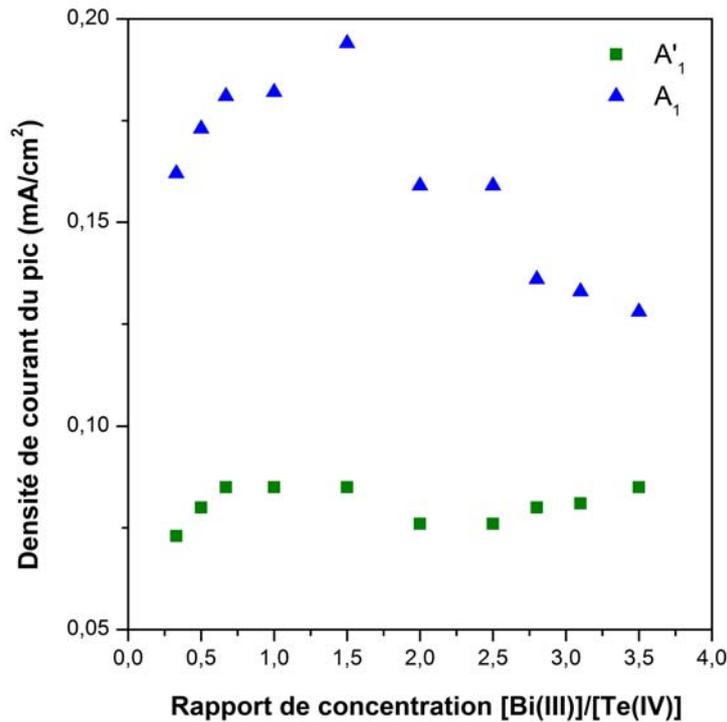


FIGURE 4.13 – Evolution de la densité de courant des pics A_1 et A'_1 avec $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, 80°C, 5 mV/s

La densité de courant des pics A_1 et A'_1 augmente lors des premiers ajouts de Bi(III) dans le mélange EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 2,5 mM Te(IV) jusqu'à atteindre un maximum pour un rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 1,5. Ensuite, la densité de courant des deux pics diminue jusqu'à un rapport de 2,5. Pour les rapports $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ supérieurs à 2,5, A_1 diminue alors A'_1 augmente légèrement. Cette évolution peut être due à l'engagement du Te dans un co-dépôt avec le Bi en C_1 . Cette hypothèse est étayée par le décalage en potentiel de ces pics vers les potentiels moins anodiques lorsque la teneur en Bi(III) augmente.

Discussion sur le pic A_2

Le pic A_2 correspond à la redissolution anodique de composés formés au niveau de la vague cathodique C_2 .

La figure 4.14 montre l'évolution de la densité de courant du pic A₂ avec le rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$.

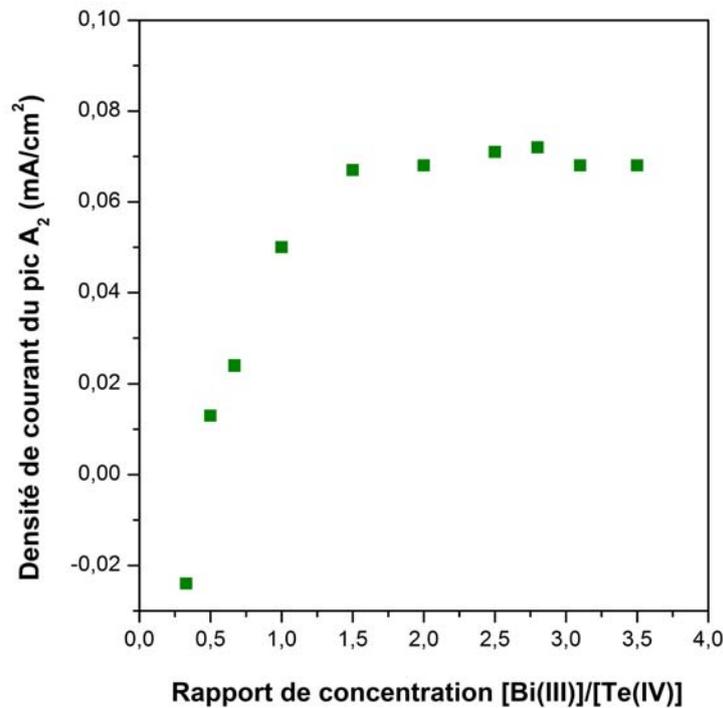


FIGURE 4.14 – Evolution de la densité de courant du pic A₂ avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$
 EOPipTFSL:EOPIpBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

L'évolution est équivalente à celle de la densité de courant de la vague cathodique C₂ : on a une augmentation forte de la densité de courant du pic A₂ lors des premiers ajouts de Bi(III) qui stagne ensuite pour des rapports $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ supérieurs ou égaux à 1,5.

On observe également un décalage du pic A₂ vers les potentiels moins anodiques pour des rapports de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ supérieurs à 1,5, qui pourrait correspondre à l'augmentation de la teneur en Bi dans les dépôts formés en C₂ lorsque la concentration en Bi(III) augmente.

4.3.1.2 Potentiel d'inversion de -0,7 V vs Pt

La figure 4.15 montre l'évolution du comportement électrochimique d'un mélange d'ions Bi(III) et Te(IV) avec un rapport de concentration égal à 2,8 lorsque le potentiel d'inversion passe de -0,54 à -0,7 V vs Pt.

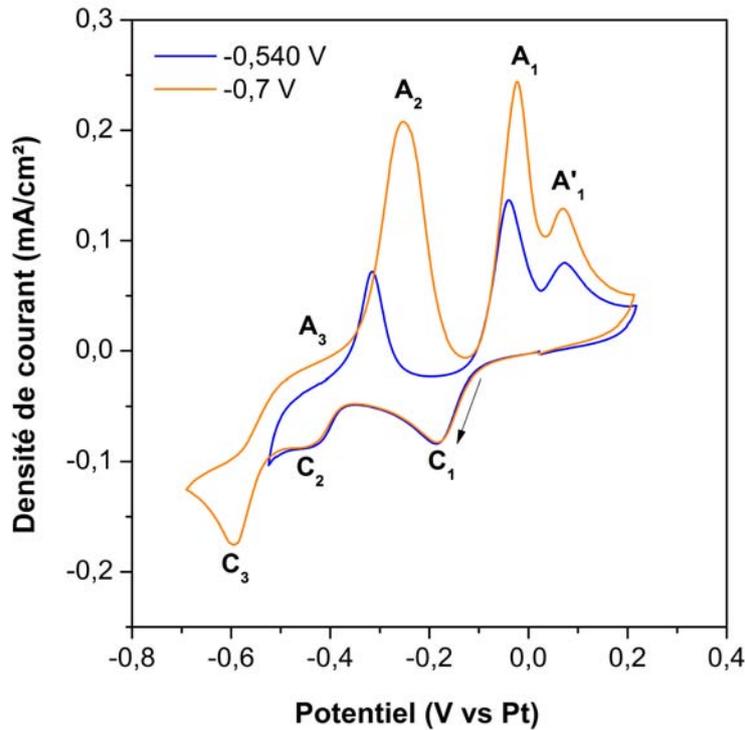


FIGURE 4.15 – Evolution du comportement électrochimique avec le potentiel d'inversion d'un mélange d'ions Bi(III)/Te(IV) avec un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

Deux signaux supplémentaires font leur apparition. Un pic cathodique C₃ apparaît vers -0,6 V vs Pt au balayage aller et un signal anodique A₃ vers -0,45 V vs Pt au balayage retour.

Les densités de courant des pics anodiques A₂, A₁ et A'₁ augmentent, probablement en raison de l'augmentation de la quantité de Te(0) et Bi_xTe_y déposée, plus importante lorsque le balayage est inversé à des potentiels plus cathodiques.

L'évolution des voltampérogrammes en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ est présentée sur la figure 4.16.

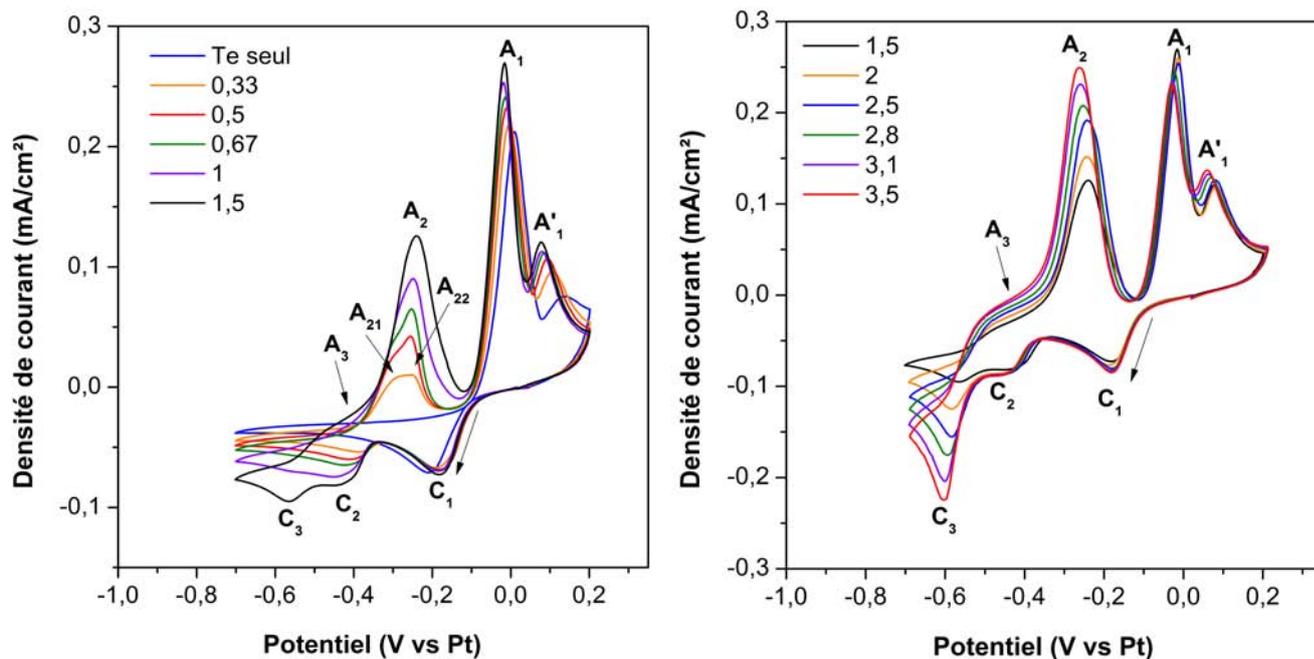


FIGURE 4.16 – Evolution des voltampérogrammes en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ pour un potentiel d'inversion de $-0,7$ V vs Pt
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s

Discussion sur le pic C₃

Lorsque l'inversion du sens de balayage a lieu à $-0,7$ V vs Pt, un pic cathodique C₃ apparaît vers $-0,6$ V vs Pt à partir d'un rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 1,5. Le potentiel de ce pic de réduction est moins cathodique (d'environ 100 mV) que celui correspondant à la réduction de Bi(III) en l'absence de Te(IV) (figure 4.17).

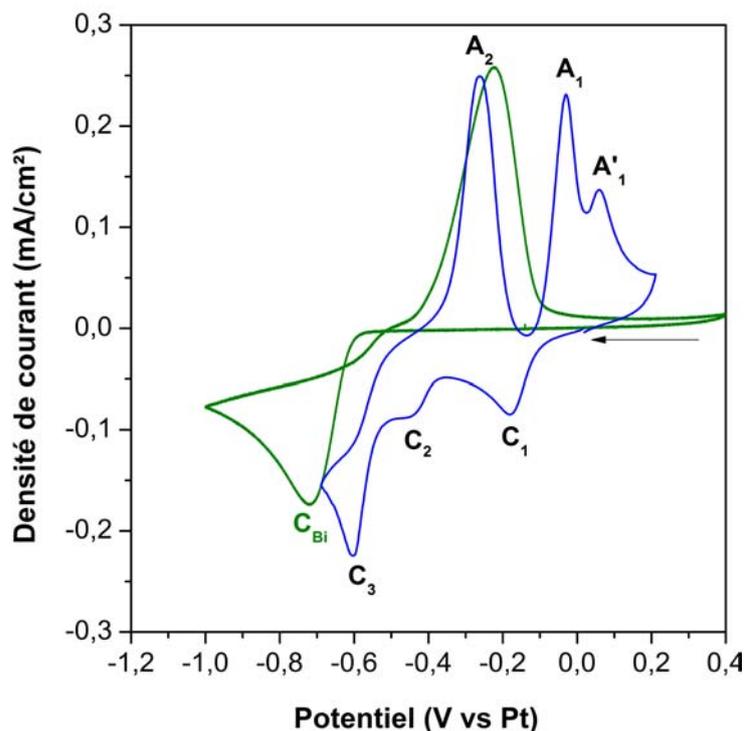


FIGURE 4.17 – Voltampérommes d’une solution contenant 10 mM Bi(III) seul et Bi(III)/Te(IV) avec un rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]} = 3,5$ avec $[\text{Te(IV)}] = 2,5$ mM EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), 80°C, 5 mV/s

Ce décalage anodique peut s’expliquer de diverses façons. Il peut être lié à la formation d’un composé Bi_xTe_y riche en Bi. Une seconde hypothèse est que la réduction de Bi(III) en Bi(0) pourrait avoir une cinétique plus rapide sur Te(0) que sur Pt. La réduction de Bi(III) en Bi(0) a donc été étudiée sur Pt, puis cette électrode de Pt a été recouverte d’un film de Te(0) afin d’étudier la cinétique de réduction de Bi(III) en Bi(0) sur Te(0) dans une configuration d’électrode équivalente. Ceci permet de s’affranchir des décalages de potentiel liés à la variation de position relative des électrodes. La figure 4.18 montre les voltampérommes obtenus.

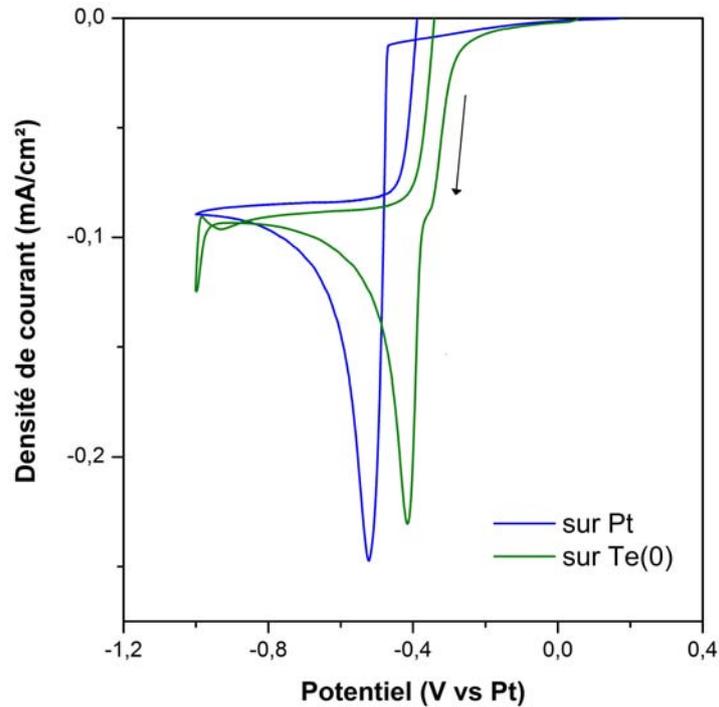


FIGURE 4.18 – **Etude de la cinétique de réduction de Bi(III) sur Te(0)**
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), Bi(III) = 20 mM, 80°C, 5 mV/s

On observe sur cette figure que la cinétique de réduction de Bi(III) est plus rapide sur Te(0) que sur Pt. Le pic C_3 pourrait donc correspondre à la réduction de Bi(III) en Bi(0). On remarque sur l'électrode de Te(0) un épaulement avant le pic majoritaire.

L'évolution de l'amplitude du pic C_3 en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ est représentée sur la figure 4.19.

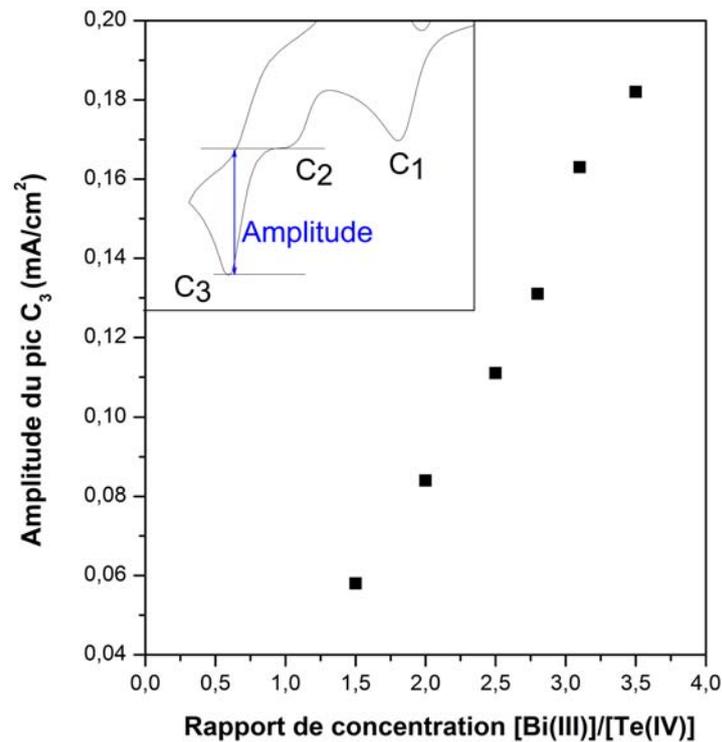


FIGURE 4.19 – Evolution de la densité de courant du pic C₃ avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

La densité de courant varie de manière linéaire avec la concentration en Bi(III), favorisant l'hypothèse selon laquelle le pic C₃ correspondrait à la réduction de Bi(III) en Bi(0).

Discussion sur les pics A₁ et A'₁

La densité de courant correspondant aux pics A₁ et A'₁ augmente lorsque le potentiel d'inversion est plus cathodique. Ce comportement est probablement dû à une quantité d'espèces réduites en C₁ plus importante. L'évolution des densités de courant avec le rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ sur ce domaine de potentiel est équivalente à celle obtenue pour la zone de potentiel -0,540 à 0,2V vs Pt (figure 4.20).

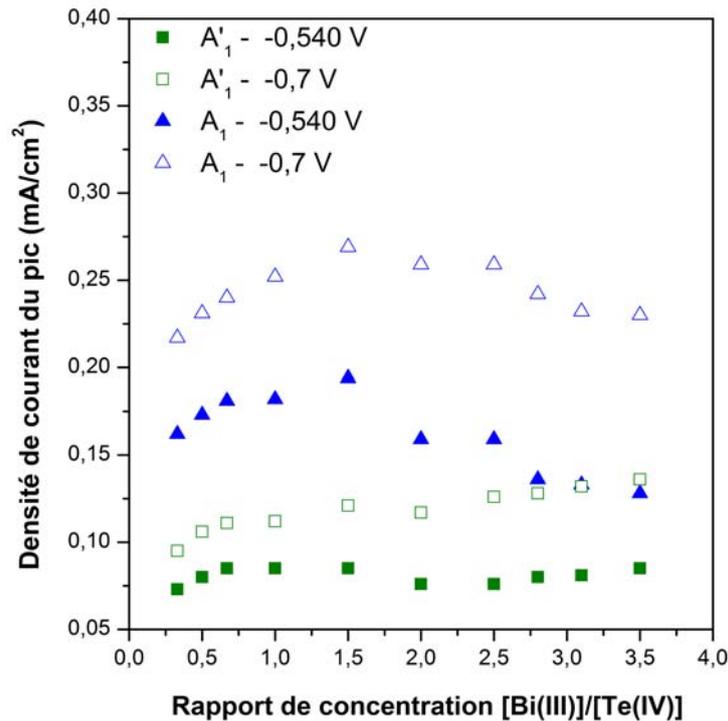


FIGURE 4.20 – Influence du potentiel d'inversion et du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ sur la densité de courant des pics A_1 et A_1'
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^\circ C$, 5 mV/s

Discussion sur les pics A_2 , A_{21} , A_{22}

Dans la zone de potentiel -0,7 à 0,2V vs Pt, le comportement anodique est différent de celui observé lorsque le potentiel est inversé avant C_3 et varie en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$.

Pour des rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égaux à 0,33, 0,5 et 0,67, on observe une double vague (A_{21} et A_{22}) plutôt qu'un signal unique (A_2) observé lorsque le potentiel d'inversion est moins cathodique. La présence de deux vagues peut correspondre à la redissolution de composés Bi_xTe_y de compositions différentes formés au balayage aller entre -0,4 V et -0,7 V vs Pt.

L'évolution de la densité de courant des pics A_{21} et A_{22} avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ est présentée sur la figure 4.21. L'évolution du pic A_2 lorsque le balayage est inversé avant C_3 est rappelée pour mémoire.

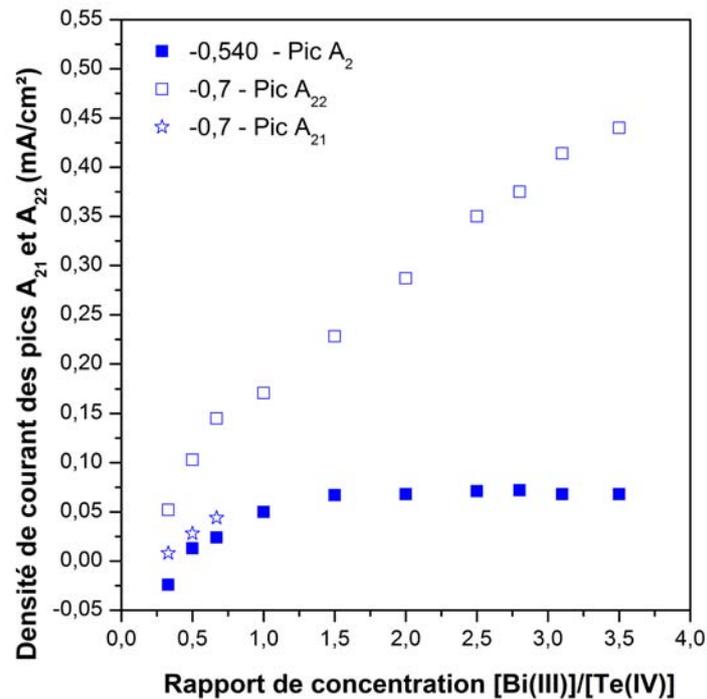


FIGURE 4.21 – Evolution de la densité de courant des pics A₂₁ et A₂₂ en fonction de $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

La densité de courant du pic A₂₁ augmente avec le rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ et donc avec la concentration en Bi(III) jusqu'à un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 0,67, valeur au delà de laquelle le pic n'est plus distinguable. La densité de courant du pic A₂₂ augmente quasi linéairement avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ dans le domaine de potentiel étudié. Ce comportement est différent de celui observé pour le pic A₂ ($E_{inv} = -0,540$ V vs Pt) qui lui stagne pour des rapports $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ supérieurs à 1,5. Le pic A₂₂ correspondrait alors à la redissolution de composés Bi_xTe_y plus riches en Bi, formés pour des potentiels inférieurs ou égaux à C₃. En effet, ce dédoublement n'est pas observable lorsque le potentiel est inversé avant C₃. Le pic A₂₁ correspondrait au pic A₂ observé lorsque E_{inv} est égale à -0,54V vs Pt. Cependant, il est difficile de conclure. La proximité des potentiels de pic de réduction engendre un recouvrement des pics lorsque la quantité déposée augmente, compliquant la détermination des réactions ayant lieu à chaque pic.

Comme dans le cas du dédoublement du pic A₁ (figures 4.10 et 4.11), la formation de deux couches de morphologies différentes peut être une autre hypothèse. Les informations disponibles à l'heure actuelle ne nous permettent pas de favoriser une hypothèse plutôt qu'une autre.

Discussion sur la vague A₃

Une vague anodique A₃ apparaît lorsque E_{inv} est plus cathodique que le pic C₃, pour des rapports de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ supérieurs à 1,5, valeur pour laquelle apparaît C₃ lors du balayage cathodique.

La densité de courant correspondante augmente linéairement avec la concentration en Bi(III) (figure 4.22), évolution similaire à celle du courant de pic C₃ (figure 4.19).

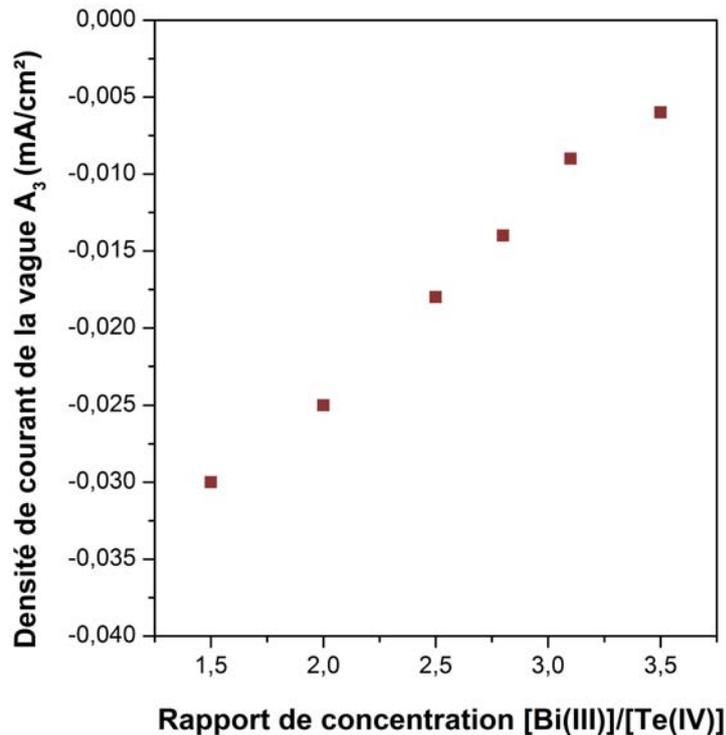


FIGURE 4.22 – Evolution de la densité de courant correspondant à A₃ en fonction de $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$
EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (∅ 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

On peut donc supposer que l'apparition de A₃ est liée au composé formé en C₃, soit Bi_xTe_y riche en Bi, soit Bi seul.

4.3.1.3 Potentiels d'inversion de -0,8 et -1 V vs Pt

L'évolution du comportement électrochimique d'un mélange d'ions Bi(III) et Te(IV) avec un rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 2,8 pour différentes valeurs de E_{inv}, allant de -0,540 à -1 V vs Pt, est représentée sur la figure 4.23.

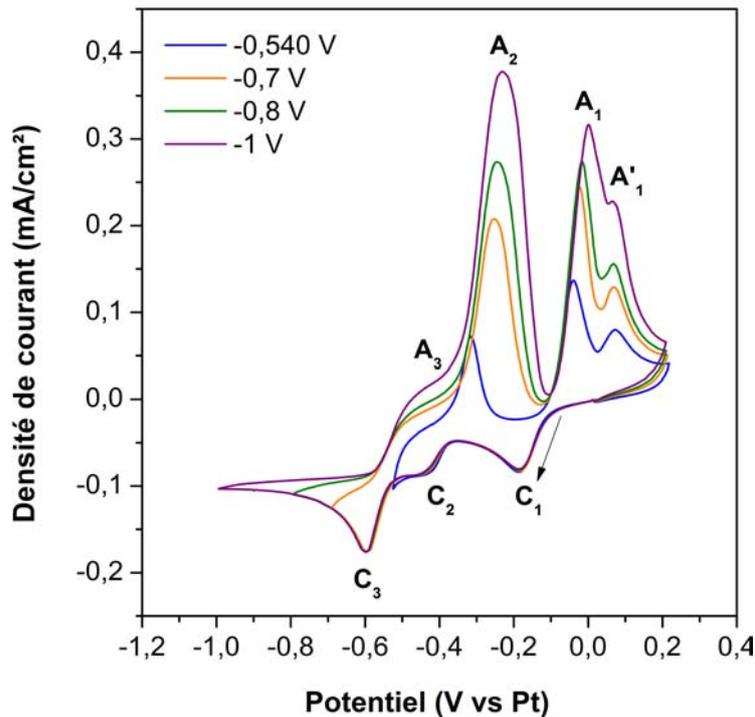


FIGURE 4.23 – Evolution du comportement électrochimique avec le potentiel d'inversion d'un mélange d'ions Bi(III)/Te(IV) avec un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$
 EOPipTFSI:EOPIpBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

Lorsque le sens de balayage est inversé à -0,8 V et -1 V vs Pt, aucun signal cathodique ni anodique supplémentaire n'est observé. Les densités de courant des pics anodiques augmentent lorsque le potentiel d'inversion est plus cathodique en raison d'une quantité de matière déposée sur l'électrode plus importante.

Les figures 4.24 et 4.25 montrent l'évolution du comportement électrochimique d'un mélange d'ions Bi(III)/Te(IV) en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ pour des potentiels compris entre -0,8V et 0,2 V vs Pt et -1 V et 0,2V vs Pt, respectivement.

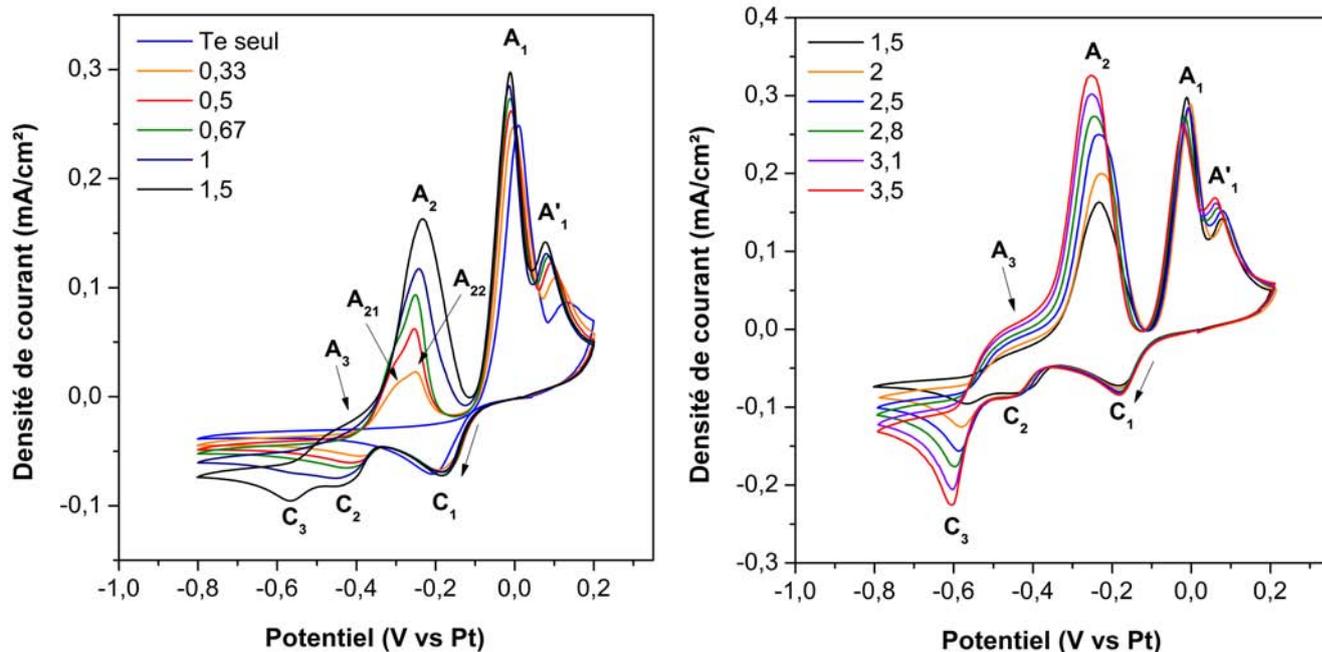


FIGURE 4.24 – Evolution des voltampérogrammes en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ pour un potentiel d'inversion de $-0,8$ V vs Pt
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s

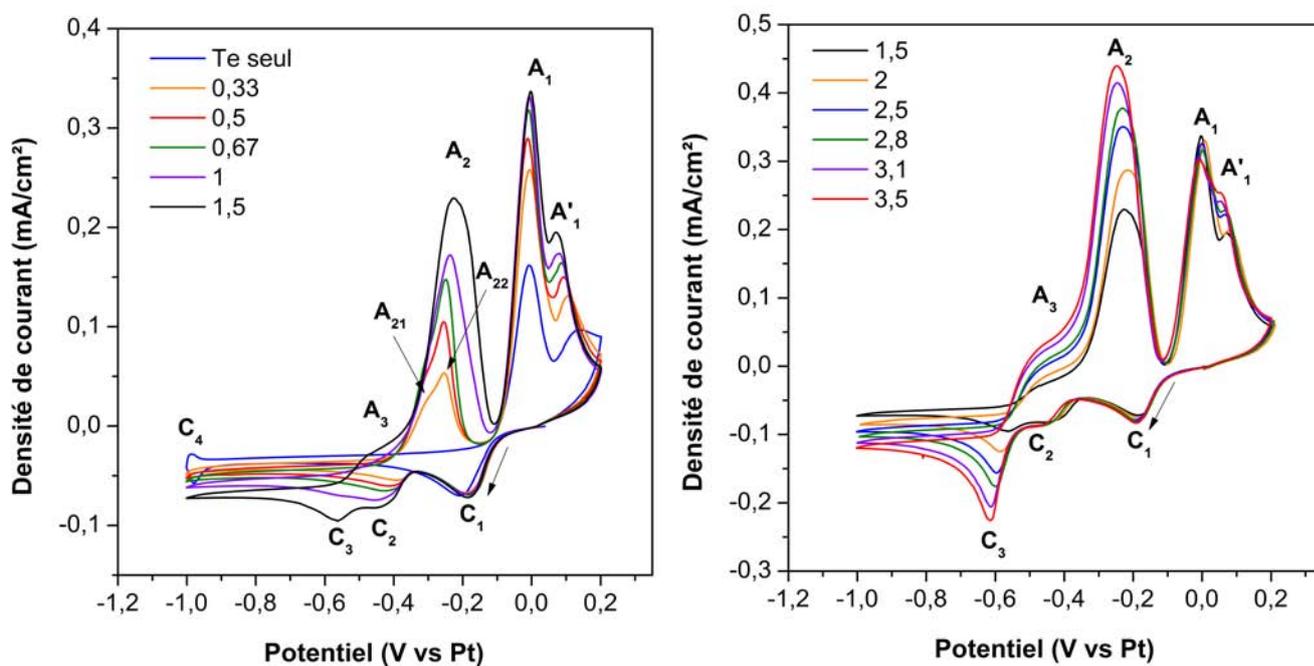


FIGURE 4.25 – Evolution des voltampérogrammes en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ pour un potentiel d'inversion de -1 V vs Pt
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s

L'évolution des voltampérogrammes est similaire à celle observée précédemment sur le domaine de potentiel compris entre $-0,7V$ et $0,2V$ vs Pt. L'évolution de la densité de courant des différents pics

avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ est équivalente à celle décrite dans les sections 4.3.1.1 et 4.3.1.2.

On observe sur la courbe correspondant au Te(IV) seul la redissolution cathodique de Te(0) comme discuté section 3.3.2.1 page 89. Aucun signal cathodique similaire n'est observé à la même valeur de potentiel dans les mélanges Bi(III)+Te(IV).

4.3.1.4 Potentiel d'inversion de -1,5 V vs Pt

La figure 4.26 montre l'évolution du comportement électrochimique d'un mélange Bi(III)+Te(IV) avec un rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 2,8 pour des potentiels d'inversion allant de -0,540 V à -1,5 V vs Pt.

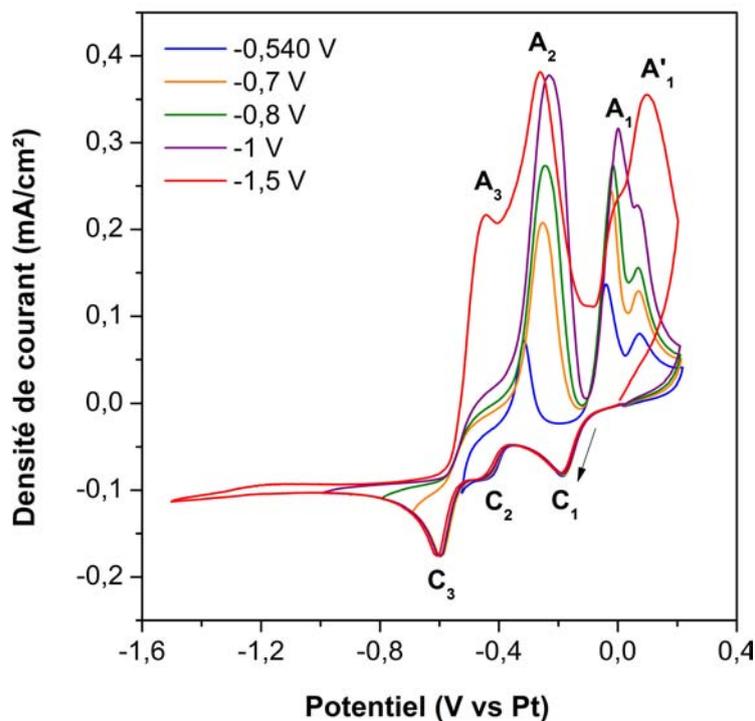


FIGURE 4.26 – Influence du potentiel d'inversion sur le comportement électrochimique du mélange d'ions Bi(III)+Te(IV) avec un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$
EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

Aucun signal cathodique supplémentaire n'apparaît lorsque le potentiel d'inversion est porté à -1,5 V vs Pt. Concernant le balayage anodique, le courant des pics A₁' et A₃ augmente logiquement lorsque le potentiel d'inversion est plus cathodique (augmentation des quantités déposées), mais la densité de courant du pic A₁ diminue et celle de A₂ reste constante lorsque le potentiel est inversé à -1,5 V vs Pt au lieu de -1 V vs Pt (figure 4.27). Une réaction supplémentaire a donc lieu sur ce domaine de potentiel bien qu'aucun signal spécifique ne soit observé sur la figure 4.26, réaction qui consomme

les espèces se réoxydant en A₁ (Te(0)) et A₂ (Bi_xTe_y ?).

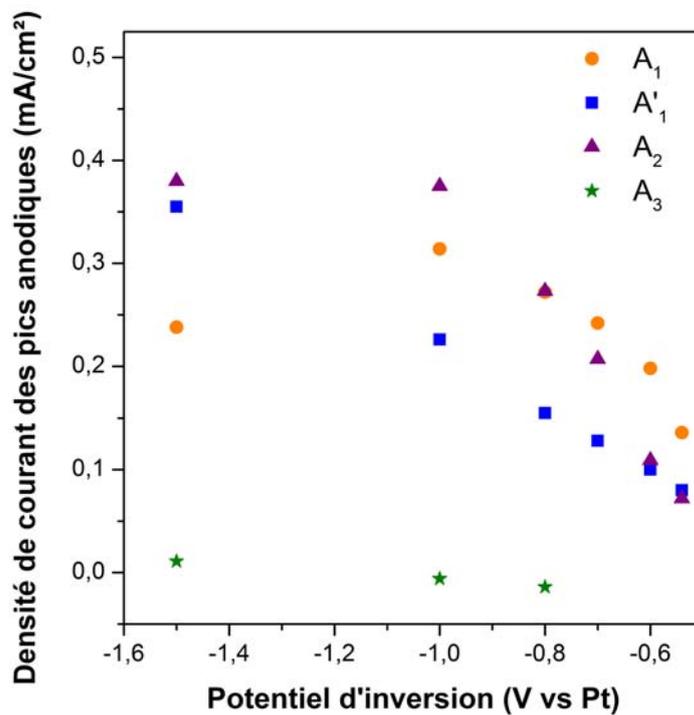


FIGURE 4.27 – Evolution de la densité de courant des pics anodiques en fonction de E_{inv} EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$, 80°C; 5 mV/s

Le comportement électrochimique de solutions contenant un mélange Bi(III)/Te(IV) a été étudié pour différents rapports $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ (figure 4.28)

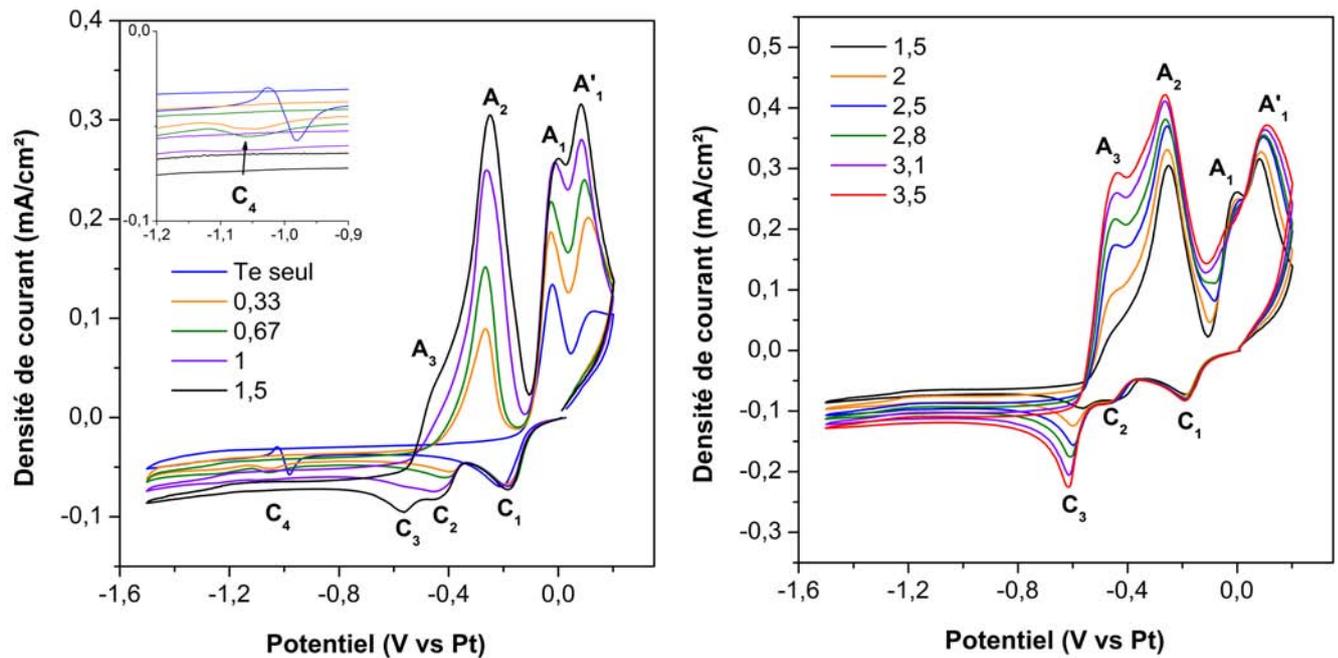


FIGURE 4.28 – Evolution des voltampérogrammes en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ pour un potentiel d'inversion de $-1,5$ V vs Pt
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s

Discussion sur le pic C_4

Un agrandissement de la zone de potentiel compris entre $-0,9$ et $-1,2$ V vs Pt met en évidence un nouveau signal cathodique C_4 pour les rapports $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égaux à $0,33$ et $0,67$. Le potentiel de C_4 est proche de celui du pic de redissolution cathodique de $Te(0)$ en $Te(-II)$ dans la solution ne contenant que du $Te(IV)$. Il pourrait correspondre à la même réaction et expliquer la diminution du pic A_1 de redissolution anodique de $Te(0)$ (figure 4.29).

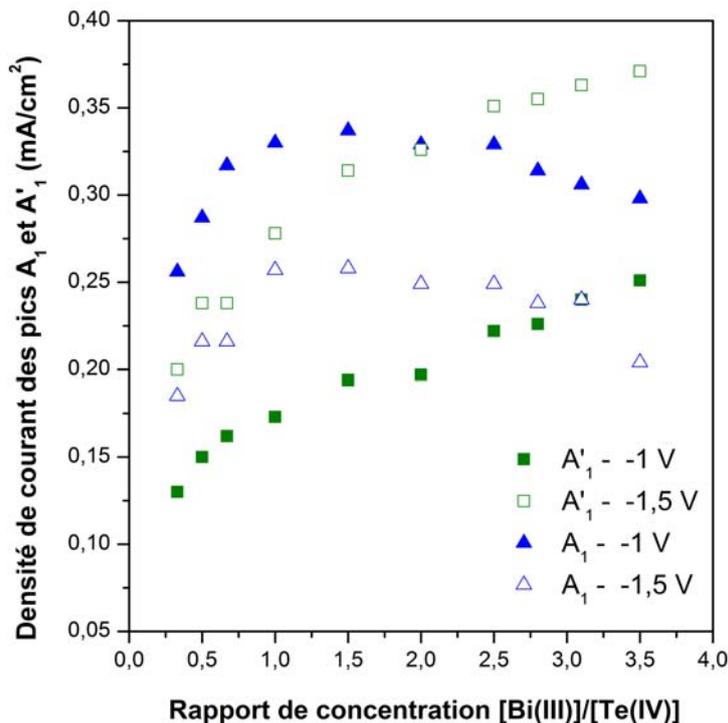


FIGURE 4.29 – Influence du potentiel d'inversion et du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ sur la densité de courant des pics A₁ et A'₁
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (∅ 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

Le décalage du pic C₄ vers des potentiels plus cathodiques en présence de Bi(III) peut provenir de la formation de dépôts de Bi_xTe_y et de Bi aux vagues C₂ et C₃ rendant le Te(0) moins accessible pour sa redissolution cathodique.

Pour des rapports de $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ supérieurs à 0,67, ce signal n'est plus visible. Cependant, la réaction semble avoir lieu malgré l'absence de pic car le courant du pic A₁ diminue (figure 4.29). Le signal C₄ doit être masqué par le courant diffusionnel observé pour des potentiels inférieurs aux potentiels de la vague C₃.

Discussion sur les pics A₁ et A'₁

La densité de courant du pic A₁ augmente toujours avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ jusqu'à un rapport égal à 1,5 puis diminue ensuite, comme observé pour les potentiels d'inversion moins cathodiques. La densité de courant de ce pic diminue lorsque le potentiel est inversé à -1,5V vs Pt au lieu de -1V vs Pt. Cela signifie que la réaction anodique correspondant au signal A₁ est liée à la redissolution cathodique ayant lieu au niveau de la vague C₄. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle A₁ correspond à la redissolution anodique de Te(0) déposé au balayage aller. La diminution de la densité de courant du pic A₁ proviendrait de la diminution de la quantité de Te(0) disponible sur l'électrode, celui-ci étant

partiellement consommé par la réaction redissolution cathodique ayant lieu au potentiel du signal C₄ (comportement similaire à celui du Te(IV) seul en solution (section 3.3.2.1 page 89)).

L'évolution du pic A'₁ avec le rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ ne diffère pas fondamentalement de celle observée pour les domaines de potentiel étudiés précédemment, si ce n'est que l'augmentation de la densité de courant avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ est plus importante. Le signal A'₁ semble donc lié à la quantité de Bi(III) réduite pour des potentiels inférieurs aux potentiels de la vague C₃. Par ailleurs, C₄ n'a aucune influence sur la densité de courant de ce pic signifiant que A'₁ n'est pas lié à la réduction de Te(0) en C₄.

Le comportement des deux pics A₁ et A'₁ sur le domaine de potentiel compris entre -1,5 V et 0,2 V vs Pt semble indiquer que le pic A₁ correspondrait à la redissolution anodique de Te(0) seul et le pic A'₁ correspond à la redissolution anodique de Bi_xTe_y ou du Te(0) engagé dans ce type de composé.

Discussion sur le pic A₂

L'évolution du pic A₂ sur le domaine de potentiel compris entre -1,5V et 0,2 V vs Pt est représentée sur la figure 4.30. Pour comparaison, les résultats obtenus pour un potentiel d'inversion de -1 V vs Pt sont superposés.

Le dédoublement de pic observé entre -0,7 et 0,2V vs Pt pour les rapports $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égaux à 0,33 et 0,67 lorsque les potentiels d'inversion sont moins cathodiques n'apparaît plus. A₂ semble correspondre à A₂₂. La disparition du pic A₂₁ est peut être liée à la réaction ayant lieu en C₄ ou A₂₁ est masqué par le pic A₂.

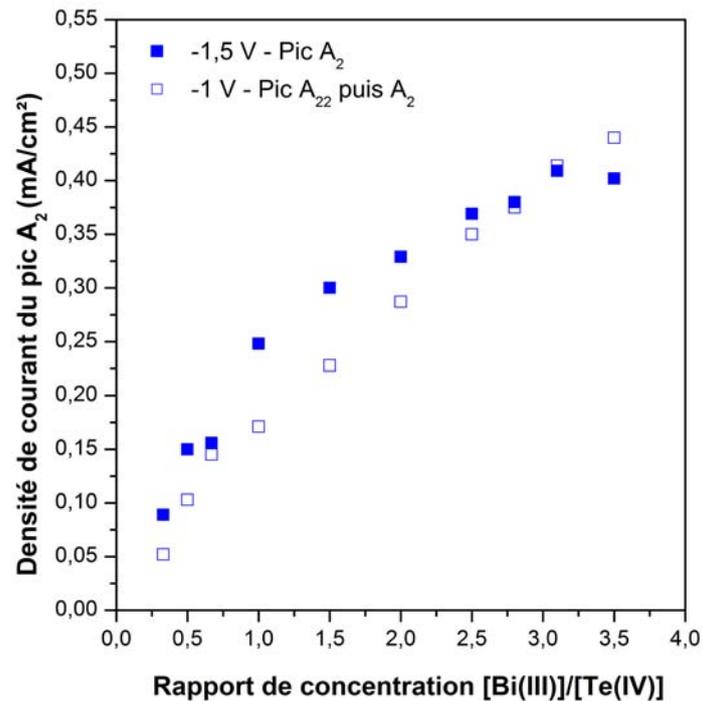


FIGURE 4.30 – Evolution de la densité de courant correspondant à A₂ en fonction de $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

Hormis des valeurs qui semblent stagner pour un rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ supérieur à 3,1, la densité de courant du pic A₂ augmente avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$, comme observé pour un potentiel d'inversion égal à -1 V vs Pt. Le pic A₂ n'est donc que peu affecté par la réaction électrochimique ayant lieu en C₄.

Discussion sur le pic A₃

L'évolution de la densité de courant du pic A₃ avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ est représentée sur la figure 4.31.

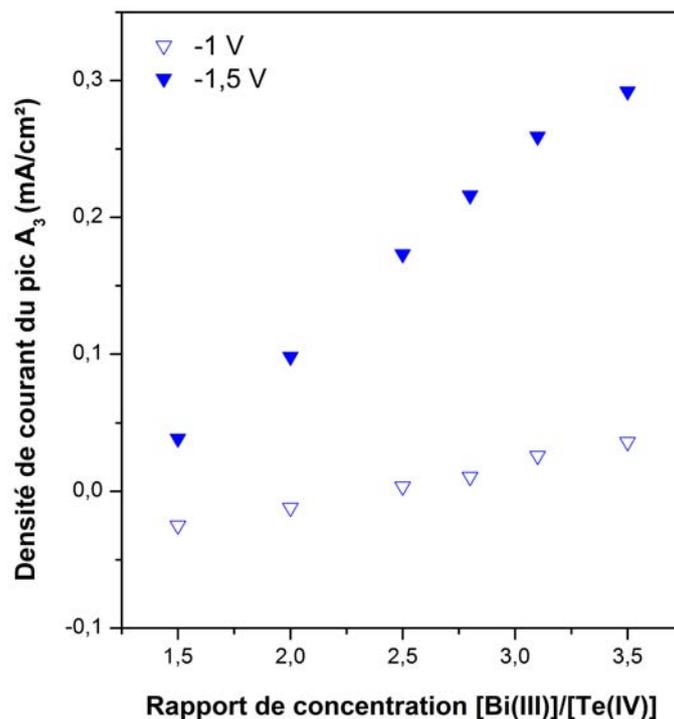


FIGURE 4.31 – Evolution de la densité de courant de A₃ en fonction de $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

Le pic A₃ augmente linéairement avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ comme observé sur le domaine de potentiel précédent (figure 4.31). Les intensités relevées sont plus élevées et augmentent plus rapidement avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ lorsque le potentiel d'inversion est plus cathodique. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle A₃ correspond probablement à la redissolution de Bi(0).

4.3.1.5 Potentiel d'inversion de -2 V vs Pt

La figure 4.32 présente l'évolution du voltampérogramme d'un mélange Bi(III)+Te(IV) avec un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 2,8 pour les différents potentiels d'inversion allant de -0,540 V à -2 V vs Pt.

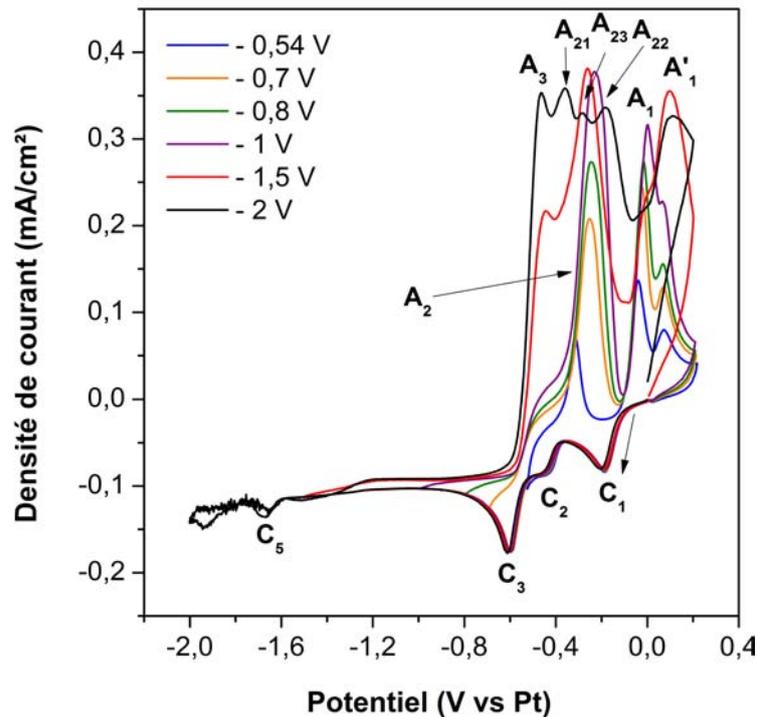


FIGURE 4.32 – Influence du potentiel d’inversion sur le comportement électrochimique du mélange d’ions Bi(III)+Te(IV) avec un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$
 EOPipTFSI:EOPIpBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

Lorsque le potentiel d’inversion est égal à -2 V vs Pt, un signal cathodique supplémentaire, C₅, est détecté vers -1,7 V vs Pt au balayage aller. Au balayage retour, on observe l’apparition de trois pics anodiques notés A₂₁, A₂₂ et A₂₃ dans la zone de potentiel du pic A₂ précédemment observé pour des potentiels d’inversion moins cathodiques.

La figure 4.33 présente l’évolution des pics anodiques en fonction du potentiel d’inversion pour un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 2,8.

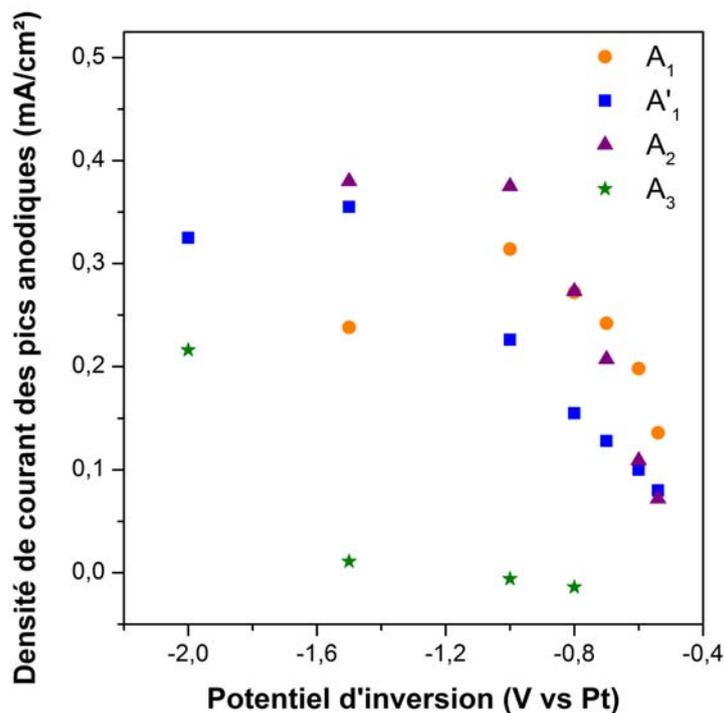


FIGURE 4.33 – Influence de E_{inv} sur la densité de courant des pics anodiques A_1 , A'_1 , A_2 et A_3 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^\circ C$, 5 mV/s

Le pic A_3 augmente lorsque le potentiel d'inversion devient plus cathodique, et de manière plus importante entre $-1,5$ et -2 V vs Pt. Les pics A_1 et A'_1 , qui augmentaient avec le potentiel d'inversion jusqu'à $-1,5$ V, diminuent lorsque l'on balaye jusqu'à -2 V vs Pt (A_1 n'est presque plus décelable). La figure 4.34 présente l'évolution du comportement électrochimique du mélange Bi(III)+Te(IV) en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ pour un potentiel d'inversion de -2 V vs Pt.

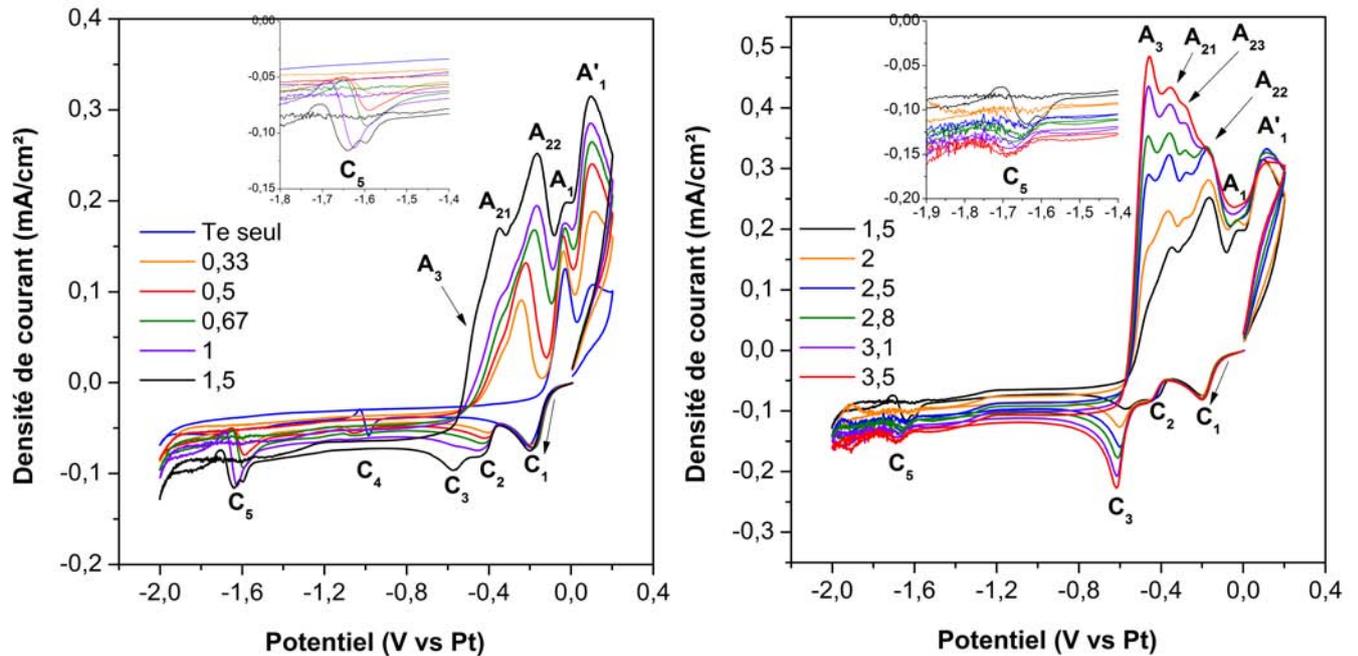


FIGURE 4.34 – Evolution du voltampérogramme d'un mélange Bi(III)+Te(IV) en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ pour un potentiel d'inversion de -2 V vs Pt
EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

Discussion sur le pic C₅

Lorsque le potentiel de changement du sens de balayage est de -2V vs Pt, un signal cathodique, C₅, apparaît vers -1,6 V vs Pt sur le balayage aller dès l'ajout de Bi(III) dans la solution. La forme du pic est similaire à celle du pic correspondant à la redissolution cathodique de Te(0) en Te(-II).

L'évolution de la hauteur du pic C₅ (en soustrayant le courant diffusionnel entre C₃ et C₅) en fonction du rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ est représentée sur la figure 4.35.

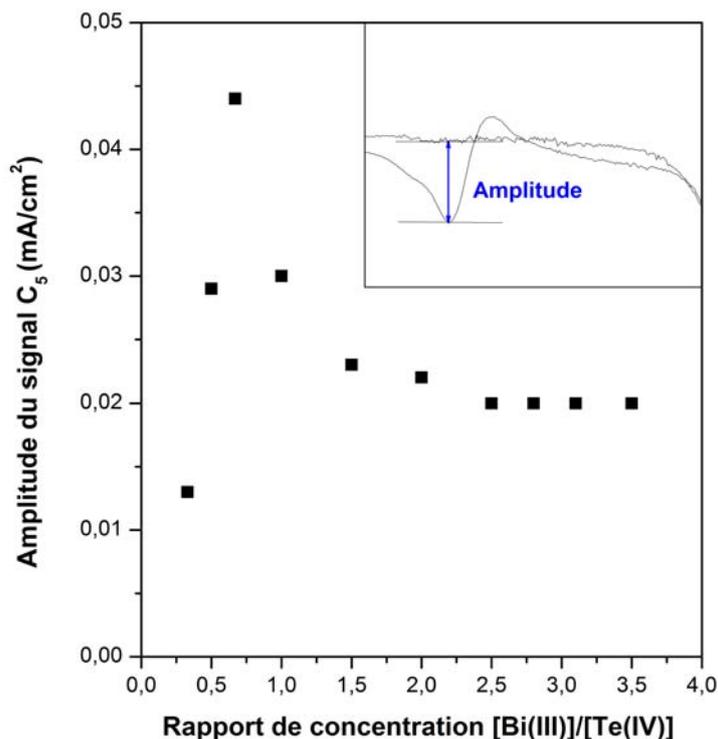


FIGURE 4.35 – Evolution de la hauteur du pic C₅ avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

La hauteur du pic C₅ augmente jusqu'à $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 1$ puis diminue jusqu'à $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,5$ et reste ensuite constant.

La réaction ayant lieu en C₅ pourrait être à l'origine des signaux multiples A₂₁, A₂₂ et A₂₃ observés dans la zone de potentiel entre -0,4 et 0V vs Pt sur la figure 4.32. Le pic A₂ correspondant à la redissolution anodique de Bi_xTe_y, **la réaction ayant lieu au potentiel de la vague C₅ correspondrait à la redissolution cathodique sélective du Te(0) engagé dans ce composé Bi_xTe_y**. L'engagement du Te dans un composé Bi_xTe_y explique la différence de potentiel importante entre la redissolution cathodique de Te(0) seul et de Te(0) dans Bi_xTe_y, celui ci étant plus difficilement réductible.

Discussion sur les pics A₁ et A'₁

La figure 4.36 montre l'évolution des densités de courant des pics A₁ et A'₁ sur le domaine de potentiel compris entre -2 et 0,2 V vs Pt.

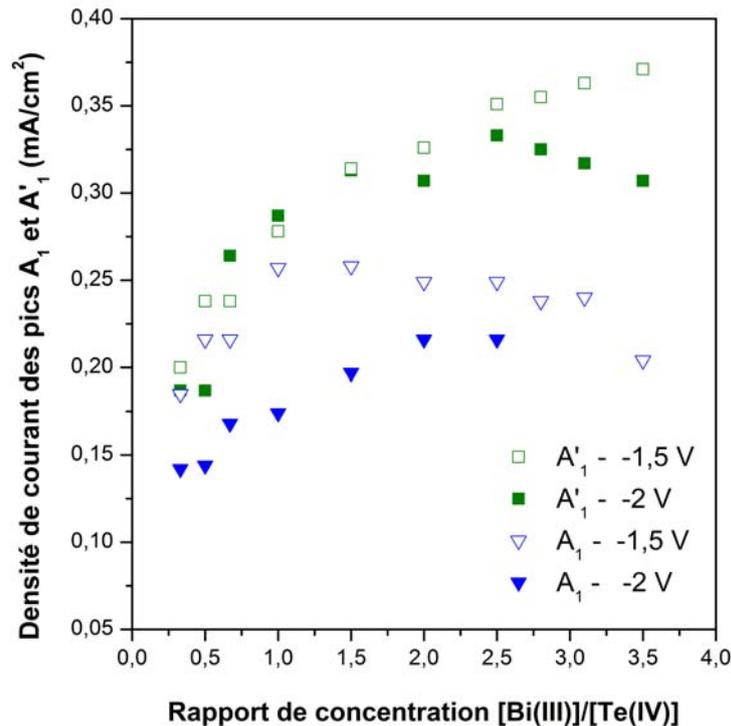


FIGURE 4.36 – Influence du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ et du potentiel d'inversion sur les densités de courant des pics A_1 et A_1'
 EOPIpTFSI:EOPIpBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5\text{ mM}$, 80°C , 5 mV/s

La densité de courant du pic A_1 diminue lorsque le potentiel d'inversion passe de -1,5 V à -2 V vs Pt quel que soit le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$. L'inversion à des potentiels plus cathodiques fait que la réaction débutant en C_4 a lieu pendant une période plus longue réduisant une quantité plus importante de $Te(0)$ non allié.

Le comportement du pic A_1' est proche de celui observé sur le domaine de potentiel compris entre -1,5 V et 0,2 V vs Pt jusqu'à un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 2. Pour des rapports de concentrations supérieurs, la densité de courant diminue avec le potentiel d'inversion et l'augmentation du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$. La réaction ayant lieu au potentiel du pic C_5 a donc une influence sur la redissolution anodique ayant lieu en A_1' pour les valeurs de $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ les plus élevées. La diminution de A_1' pourrait simplement être liée à la quantité importante de $Bi(0)$ déposée sur le composé se réoxydant en A_1' .

Discussion sur le pic A_2

Lorsque le potentiel est inversé après le pic C_5 , le signal anodique A_2 observé précédemment laisse place à trois pics anodiques d'intensité plus faible que A_2 . Deux de ces pics ont des potentiels proches des pics observés au niveau du signal A_2 lors de l'étude de la zone de potentiel compris

entre -0,7 V et 0,2 V vs Pt (section 4.3.1.2 page 117). Ces pics peuvent être liés à la redissolution anodique successive de composés Bi_{x'}Te_{y'} de stœchiométrie différente (plus riches en Bi) formés par redissolution cathodique sélective en C₅ du Te(0) présent dans Bi_xTe_y formé au balayage aller (avec $\frac{x'}{y'} > \frac{x}{y}$).

Discussion sur le pic A₃

La figure 4.37 montre l'influence du potentiel d'inversion et du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ sur la densité de courant du signal A₃.

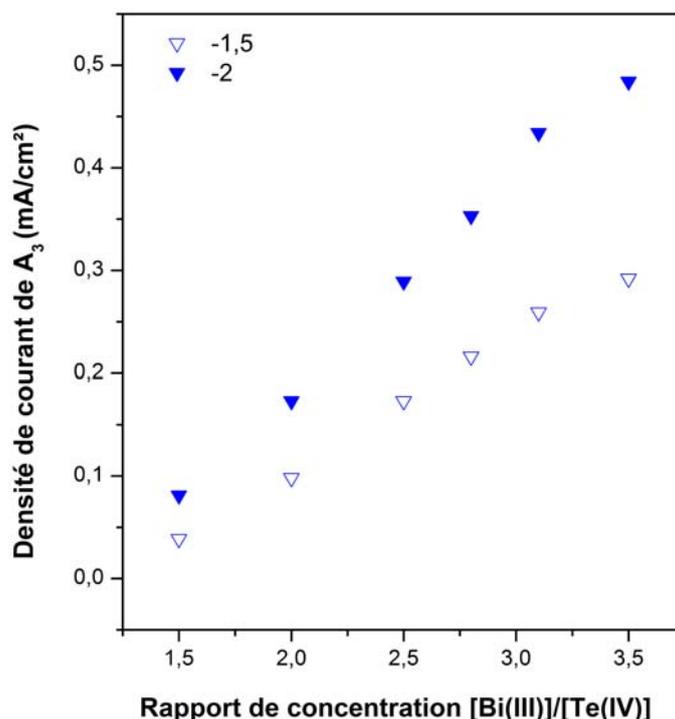


FIGURE 4.37 – Influence du potentiel d'inversion et du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ sur la densité de courant du signal A₃

EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (∅ 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s

La densité de courant du signal A₃ croît de manière linéaire avec la concentration en Bi(III) dans le liquide ionique EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) (figure 4.37) comme observé précédemment. Lorsque le potentiel d'inversion est égal à -2V vs Pt, la densité de courant du pic A₃ est supérieure à celle observée pour un potentiel d'inversion de -1,5V vs Pt quel que soit le rapport de concentration. Le pic A₃ ne dépend pas du pic C₅ et n'est donc aucunement lié au Te. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle A₃ correspond à la redissolution anodique de Bi(0).

4.3.1.6 Conclusion

Le comportement électrochimique des ions Bi(III), Te(IV) et de mélanges d'ions Bi(III)+Te(IV) dans le liquide ionique EOPipTFSI:EOPipBr a été étudié par voltampérométrie cyclique et par analyse des dépôts obtenus par méthode potentiostatique. L'étude des ions seuls a montré une différence de potentiel importante entre les signaux de réduction de Bi(III) et Te(IV), ce qui laisse présager une synthèse de Bi₂Te₃ difficile. Le système électrochimique correspondant au mélange des ions Bi(III) et Te(IV) est complexe, se composant de nombreux signaux cathodiques au balayage aller et de nombreux signaux anodiques au balayage retour.

Le tableau 4.1 résume les hypothèses concernant les réactions ayant lieu à chaque signal, déduites des voltampérométries cycliques et des analyses de surface des dépôts électrochimiques.

Signaux électrochimiques	Réactions
C ₁	Electrodéposition d'une phase très riche en Te (faible teneur en Bi dans les dépôts)
A ₁	Redissolution anodique du composé déposé en C ₁
C ₂	Electrodéposition d'alliages Bi _x Te _y avec x et y qui varient en fonction du potentiel et du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$
A ₂ , A ₂₁ , A ₂₂ , A ₂₃	Redissolution anodique des composés formés entre C ₂ et C ₄
C ₃	Electrodéposition de Bi(0) ou d'un composé Bi _x Te _y riche en Bi
A ₃	Redissolution anodique de Bi(0) déposé pour $E \leq E^{C3}$
C ₄	Redissolution cathodique de Te(0) seul
C ₅	Redissolution cathodique de Te(0) engagé dans les alliages Bi _x Te _y

Tableau 4.1 – **Récapitulatif des hypothèses concernant les différents signaux électrochimiques**

Une incertitude importante concerne le signal A₁' qui augmente avec la concentration en Bi(III) mais qui est également présent en l'absence de Bi(III). Cette incertitude pourrait être levée en étudiant la redissolution anodique de ce pic pour différents temps de dépôts en C₁, C₂ et C₃ en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$.

Malgré la complexité du système électrochimique, l'électrodéposition de Bi₂Te₃ a pu être réalisée à partir du liquide ionique EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant les ions Te(IV) et Bi(III) avec un rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 2,8 au potentiel du maximum de la vague C₂. L'étude du système devra être complétée par l'analyse par diffraction des rayons X et EDX de dépôts potentiostatiques effectués en C₃, C₄ et C₅.

4.3.2 Dépôt électrochimique de Bi_2Te_3

4.3.2.1 Influence du rapport de concentration $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ sur la composition du dépôt

Des dépôts électrochimiques ont été réalisés au milieu de la vague C_2 dans le liquide ionique EO-PipTFSI:EO-PipBr 95:5 (mol:mol) pour différents rapports $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ à la température de 80°C . Plusieurs rapports de concentration ont été testés jusqu'à l'obtention d'une analyse par diffraction des rayons X mettant en évidence la présence de Bi_2Te_3 . Ensuite, le dépôt a été analysé par microscopie électronique à balayage.

Le premier dépôt a été effectué pour un rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ égal à 1 à partir d'une solution contenant 20 mM de Te(IV) et 20 mM de Bi(III). Ce rapport correspond au rapport établi par le laboratoire pour obtenir le composé stœchiométrique Bi_2Te_3 en milieu aqueux. L'analyse du dépôt réalisé en C_2 par diffraction des rayons X montre uniquement la présence de Te(0). Un enrichissement en Bi(III) a donc été effectué. Un rapport de concentration $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ égal à 5 (beaucoup plus important) a été testé dans un premier temps permettant d'encadrer la valeur pour laquelle Bi_2Te_3 pourrait être obtenu. L'analyse par diffraction des rayons X du dépôt réalisé en C_2 met en évidence uniquement du Bi(0), ce qui est surprenant car le Bi(III) se réduit à des potentiels plus cathodiques. Des dépôts ont donc été réalisés pour des valeurs de rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ comprise entre 1 et 5. Le composé Bi_2Te_3 a été obtenu pour un rapport égal à 2,8 (figure 4.38).

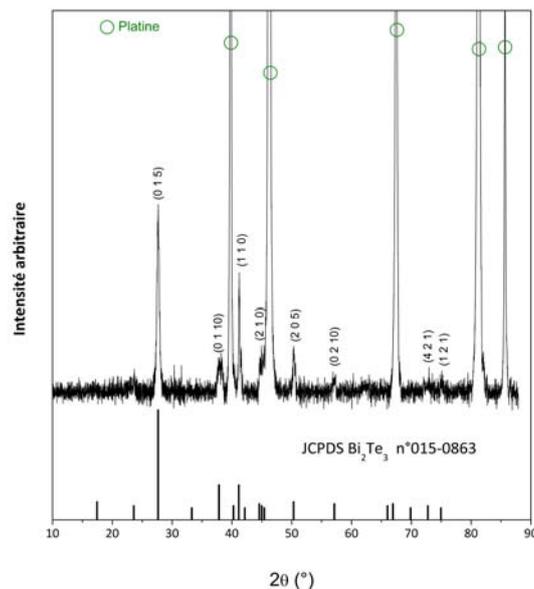


FIGURE 4.38 – Cliché de diffraction des rayons X du dépôt obtenu sur Pt au pic C_2 dans une solution contenant Bi(III) et Te(IV) avec un rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ égal à 2,8

EO-PipTFSI:EO-PipBr 95:5 (mol:mol), $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{Te(IV)}]=7 \text{ mM}$, $3\text{C}/\text{cm}^2$, Source Cu $\text{K}\alpha_1$, $\alpha=1,5406 \text{ \AA}$

La comparaison du diffractogramme avec la fiche JCPDS du composé Bi_2Te_3 pur (015–0863) montre que le dépôt est monophasique, constitué du seul Bi_2Te_3 . Le dépôt a été analysé par microscopie électronique à balayage (figure 4.39).

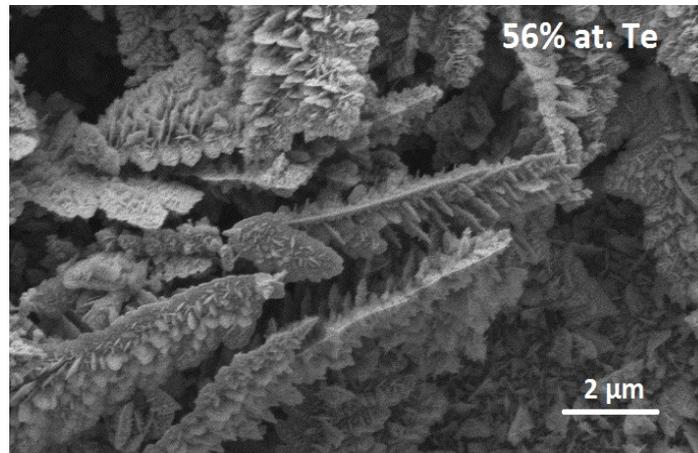


FIGURE 4.39 – Morphologie et composition d'un dépôt réalisé en C_2 à partir d'une solution contenant 7 mM Te(IV) et 20 mM Bi(III) EOPIpTFSI:EOPIpBr 95:5 (mol:mol); $T = 80^\circ\text{C}$, $3\text{C}/\text{cm}^2$

Le dépôt est dendritique. L'analyse EDX indique une teneur en Te égale à 56 % at., voisine de celle d'un composé Bi_2Te_3 massif (57% at. Te), analysé dans les mêmes conditions. La stœchiométrie du matériau massif a été vérifiée au préalable par une analyse par microsonde de Castaing.

4.3.2.2 Influence de la concentration de l'électrolyte

Les expériences précédentes ayant permis d'obtenir le composé Bi_2Te_3 en C_2 pour un rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ égal à 2,8, ces conditions ont donc été gardées pour la suite de l'étude.

L'aspect dendritique du dépôt obtenu à partir d'une solution contenant 7 mM de Te(IV) et 20 mM de Bi(III) (figure 4.39) traduit un approvisionnement insuffisant des espèces à l'électrode lors du dépôt électrochimique. La concentration des précurseurs conduisant à Bi_2Te_3 dans le liquide ionique doit donc être augmentée pour essayer d'améliorer cette morphologie. Par ailleurs, en vue de réaliser des dépôts d'épaisseur importante, les solutions doivent être les plus concentrées possible. A cet effet, le mélange EOPIpTFSI:EOPIpBr a donc été enrichi jusqu'à 50% en EOPIpBr afin d'augmenter la solubilité des sels de Bi(III) et Te(IV) . A partir de cet électrolyte EOPIpTFSI:EOPIpBr 50:50 (mol:mol), une solution contenant 200 mM Bi(III) et 70 mM Te(IV) a été préparée. L'analyse par diffraction des rayons X d'un dépôt réalisé en C_2 à une température de 80°C révèle l'existence d'une phase Bi_2Te_3 . Le dépôt a été analysé par microscopie électronique à balayage (figure 4.40).

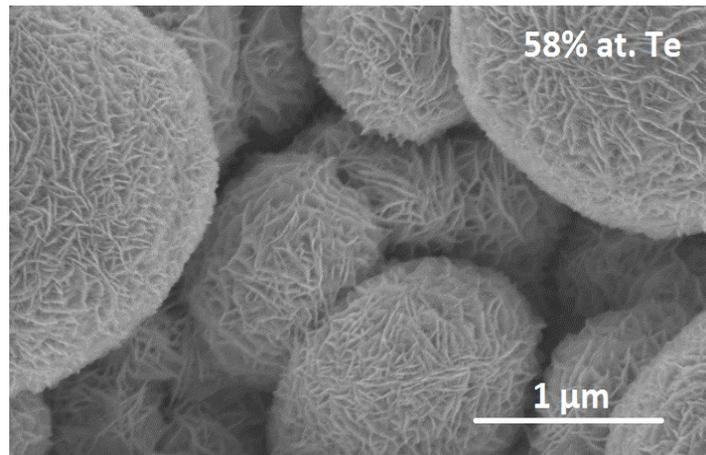


FIGURE 4.40 – Morphologie et composition du dépôt de Bi_2Te_3 obtenu au potentiel E_p^{C2} EOPipTFSI:EOPipBr 50:50 (mol:mol), 200 mM Bi(III), 70 mM Te(IV), $T = 80^\circ\text{C}$, 3 C/cm^2

Le dépôt est plus homogène et non dendritique. Il est constitué de particules sphériques composées d'aiguilles dont le diamètre est de l'ordre du micromètre. L'analyse EDX indique une teneur de 58% at. Te, teneur proche de celle obtenue pour le matériau massif. Une vue en coupe du dépôt (figure 4.41) obtenue après découpage de la lame de verre à l'aide d'une lame diamant met en évidence une épaisseur moyenne proche de $3\mu\text{m}$, soit une vitesse de dépôt d'environ $1,2 \mu\text{m/h}$. La porosité du film est relativement importante.

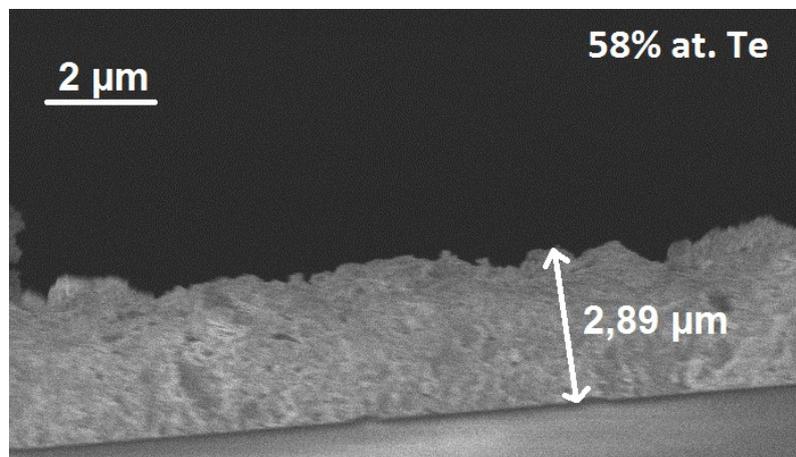


FIGURE 4.41 – Vue en coupe d'un dépôt de Bi_2Te_3 obtenu en C_2 EOPipTFSI:EOPipBr 50:50 (mol:mol); 70 mM Te(IV); $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]} = 2,8$; $T = 80^\circ\text{C}$, 3 C/cm^2

4.3.2.3 Amélioration de la reproductibilité des résultats

Au cours des études d'électrodéposition, il est apparu que la composition et la morphologie n'étaient pas toujours homogènes sur un même échantillon ou entre deux échantillons. La figure 4.42 montre la morphologie, ainsi que la composition atomique, obtenues pour un même dépôt dans deux zones

d'observations différentes.

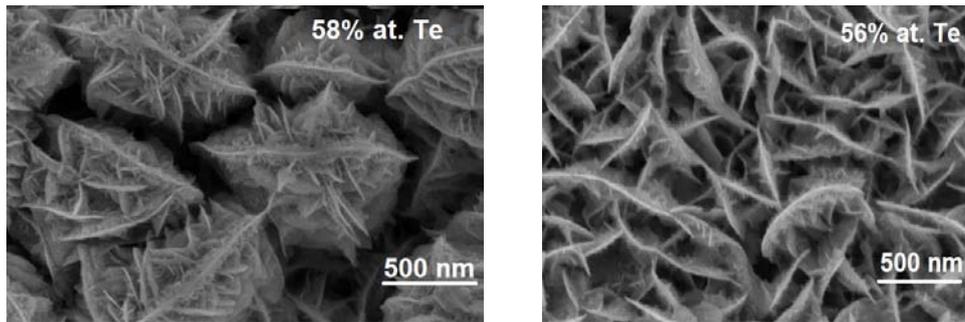


FIGURE 4.42 – Morphologie et composition d'un dépôt de Bi_2Te_3 obtenu en C_2 pour deux zones d'observation différentes
 EOPipTFSI:EOPipBr 50:50 (mol:mol) ; 70 mM Te(IV) ; $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]} = 2,8$; $T = 80^\circ\text{C}$, 3 C/cm^2

Cette différence de morphologie et de composition peut être liée aux lignes de champs inhomogènes entre la contre électrode et le substrat lorsque celles-ci ne sont pas parfaitement parallèles. Une cellule a donc été développée afin d'avoir des surfaces d'électrodes parallèles (Annexe 2 page 201). L'homogénéité de la composition et de la morphologie des dépôts obtenus avec cette cellule est en cours d'étude.

4.3.2.4 Derniers résultats

Des dépôts de Bi_2Te_3 ont été réalisées à partir d'une solution EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 56 mM de Bi(III) et 20 mM de Te(IV) .

Après rinçage du dépôt à l'acétone, le dépôt est gris et présente un aspect brillant. La morphologie du dépôt a été analysée par microscopie électronique à balayage (figure 4.43)

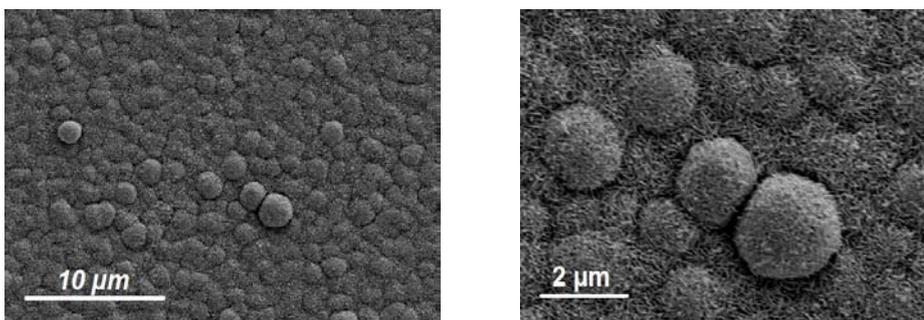


FIGURE 4.43 – Morphologie d'un dépôt de Bi_2Te_3 obtenu en C_2 pour une concentration de 56 mM de Bi(III) et 20 mM de Te(IV)
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) ; 20 mM Te(IV) ; $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]} = 2,8$; $T = 80^\circ\text{C}$, 5 C/cm^2

Le dépôt a été analysé par diffraction des rayons X (figure 4.44).

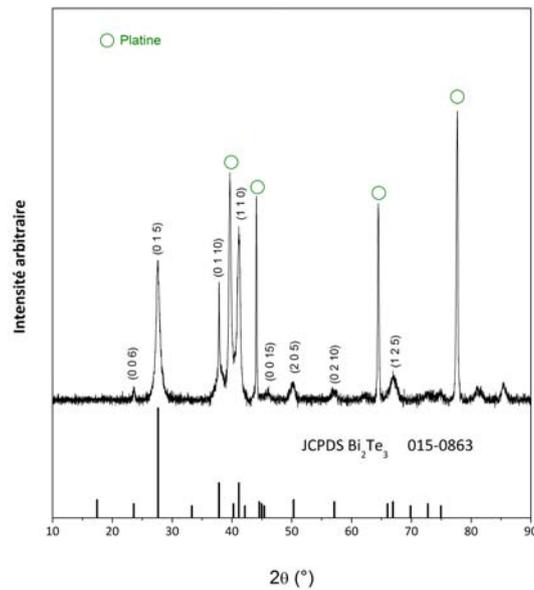


FIGURE 4.44 – Cliché de diffraction des rayons X du dépôt obtenu sur Pt au pic C₂ dans une solution contenant Bi(III) et Te(IV) avec un rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ égal à 2,8 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), T = 80°C, [Te(IV)]=20 mM, 5C/cm², Source Cu K α 1, $\alpha=1,5406 \text{ \AA}$

On peut remarquer une orientation préférentielle selon les plans (110) pour les dépôts brillants de Bi₂Te₃. Cette orientation préférentielle est également observé dans le cas des dépôts de Bi₂Te₃ obtenus en milieu aqueux [139].

Mesure des propriétés thermoélectriques

Afin de mesurer le coefficient Seebeck, le dépôt a été enrobée dans une résine puis désolidariser du substrat à l'aide d'une lame de rasoir.

Le coefficient Seebeck a été mesurée, à température ambiante, à l'aide d'un multimètre Keithley 2700. La température du film a été mesurée à l'aide de thermocouples standard (type K, diamètre 0,1 mm). La tension a été mesurée entre 2 points distants de 1 cm. Le coefficient Seebeck mesuré est de $-70 \mu\text{V.K}^{-1}$. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans la littérature pour des dépôts synthétisés en milieu aqueux [140].

4.4 Conclusion générale

L'électrodéposition de Bi(0), Te(0) et du composé binaire a été étudiée à partir du mélange EO-PipTFSI:EOPipBr. L'étude des systèmes électrochimiques de Bi(III) et Te(IV) a révélé une différence de potentiel importante (400 mV contre 50 mV en milieu aqueux) entre les deux pics de réduction des deux précurseurs en leur espèce élémentaire. Le système électrochimique du liquide ionique

contenant les deux espèces est complexe, constitué de cinq pics cathodiques et de nombreux pics anodiques. Malgré la complexité du comportement électrochimique du mélange binaire et la grande différence de potentiel entre les pics de réduction de Bi(III) en Bi(0) et de Te(IV) en Te(0), les conditions expérimentales permettant la synthèse de Bi_2Te_3 ont été définies (dépôts potentiostatiques en C_2 , $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]} = 2,8$). Pour de fortes concentrations en précurseurs, des dépôts de $3\mu\text{m}$ constitués d'aiguilles et présentant un aspect homogène et non dendritique ont été obtenus avec des vitesses de dépôts sont d'environ $1,2\mu\text{m/h}$, vitesses qui restent néanmoins inférieures à celles obtenues en milieu aqueux. Toutefois, la morphologie des dépôts doit être améliorée car le dépôt est actuellement trop rugueux pour obtenir de bonnes caractérisations des propriétés thermoélectriques (conductivité électrique faible).

Par ailleurs, des dépôts de dimensions compatibles avec les caractérisations physiques (mesure de propriétés thermoélectriques) doivent être réalisés (longueur et largeur : environ 15 mm). Pour cela, une difficulté technique doit être surmontée qui est de pouvoir obtenir une température homogène dans un plus grand volume de solution, ce qui n'est pas le cas actuellement. En effet, la variation importante de la viscosité avec la température entraîne des différences importantes de vitesse de transport de matière dans le volume de solution lorsque la température n'est pas homogène.

Concernant le comportement électrochimique du mélange, des expériences d'électrodéposition complémentaires sont nécessaires pour élucider certains signaux (C_3 , C_4 et C_5).

L'influence du potentiel sur la composition et la morphologie des dépôts devra être étudiée. Il est serait en effet intéressant de pouvoir moduler la composition de Bi_2Te_3 ($\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$; $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$) qui a une influence importante sur les propriétés thermoélectriques du matériau.

Chapitre 5

Electrodéposition de nanofils de Te

Les analyses par microscopie électronique à balayage réalisées sur les premiers dépôts de tellure obtenus à partir du mélange EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol) ont montré que les dépôts de Te(0) étaient constitués de nanofils. L'observation de ce phénomène nous a amené à nous intéresser plus particulièrement au système électrochimique Te(IV)/Te(0) dans ce mélange afin de mieux comprendre le mécanisme de synthèse des films nanostructurés de Te(0). Dans un premier temps, des paramètres cinétiques tels que la réversibilité ou les coefficients de diffusion ont été déterminés à partir d'études voltampérométriques, chronoampérométriques et chronopotentiométriques dans différentes conditions expérimentales (température, concentration...). Dans un second temps, la formation et la croissance des premiers germes ainsi que la morphologie des dépôts de Te(0) ont été examinées en fonction de différentes conditions expérimentales de dépôt électrochimique (composition de l'électrolyte, température...).

5.1 Etude électrochimique du système Te(IV)/Te(0)

L'étude des réactions électrochimiques correspondant aux différents signaux voltampérométriques a été réalisée dans le chapitre 3. La figure 5.1 rappelle le voltampérogramme caractéristique correspondant. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement au système Te(IV)/Te(0).

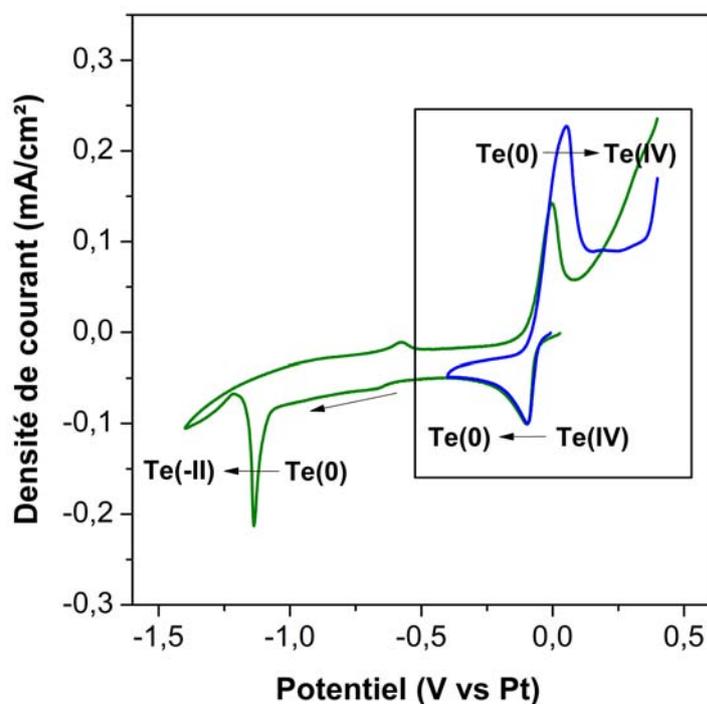


FIGURE 5.1 – Etude du comportement électrochimique de Te(IV) sur Pt EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol), [Te(IV)]=5 mM, [Br⁻]/[Te(IV)] = 27, 80°C, 5 mV/s

5.1.1 Réversibilité du système électrochimique

La cinétique d'une réaction électrochimique peut être contrôlée par le transport de matière des espèces et/ou par le transfert électronique entre l'électrode et l'espèce électroactive. La notion de réversibilité d'un système électrochimique est liée à l'étape de transfert de charge. Il existe trois catégories pour caractériser la réversibilité d'un système : réversible (ou rapide), quasi-réversible (ou quasi-rapide) et irréversible (lent). La connaissance de la réversibilité du système électrochimique est importante pour réaliser une étude approfondie. En effet, les lois permettant la détermination de grandeurs cinétiques (coefficient de transfert de charge, vitesse de transfert de charge...) diffèrent selon la rapidité du système.

La détermination de la réversibilité d'un système électrochimique se fait par voltampérométrie cyclique ou linéaire en faisant varier la vitesse de balayage. Selon le système électrochimique étudié, l'évolution des courants et des potentiels de pic avec la vitesse de balayage répondra à certains critères, caractéristiques de la catégorie du système.

5.1.1.1 Critères de réversibilité

Les critères permettant la classification des systèmes électrochimiques selon leur réversibilité sont regroupés dans le tableau 5.1 [141, 142].

Réversible	Quasi-réversible	Irréversible
E_p^c et E_p^a indépendants de la vitesse de balayage v	$ E_p^c - E_{p/2}^c = \frac{1,8RT}{\alpha nF}$	
$ E_p^c - E_{p/2}^c = \frac{2,2RT}{nF}$	$ E_p^a - E_p^c > \frac{2,2RT}{nF}$ et augmente avec v	
	$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha nF} \left[\ln \left(\frac{\alpha nFv}{RT} \right)^{1/2} + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{k^0} \right) + 0,780 \right]$	
	$\frac{E_p^c + E_p^a}{2}$ indépendant de v	

Tableau 5.1 – Critères de réversibilité d'un système électrochimique d'après Bard [141, 142]

Avec j_p : densité de courant de pic ($A.cm^{-2}$), E_p^c : potentiel du pic cathodique (V), E_p^a : potentiel du pic anodique (V), $E_{p/2}^c$: potentiel de demi-pic cathodique (V), n : nombre d'électrons échangés, R : constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$), T : température (K), F : constante de Faraday ($96485 C.mol^{-1}$)

Il se peut néanmoins que tous les critères ne soient pas vérifiés. En effet, il se peut qu'un système quasi-réversible apparaisse lent à vitesse de balayage élevée ou rapide à faible vitesse de balayage.

5.1.1.2 Etude de la réversibilité du système Te(IV)/Te(0)

La réduction de Te(IV) en Te(0) a été étudiée par voltampérométrie cyclique pour des vitesses de balayage comprises entre 2 et 50 mV/s dans l'électrolyte EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 10 mM de Te(IV). Cette étude a été réalisée pour différentes valeurs de température (25, 60, 80 et 100°C). La figure 5.2 présente un exemple de faisceau de courbes obtenu à 100°C.

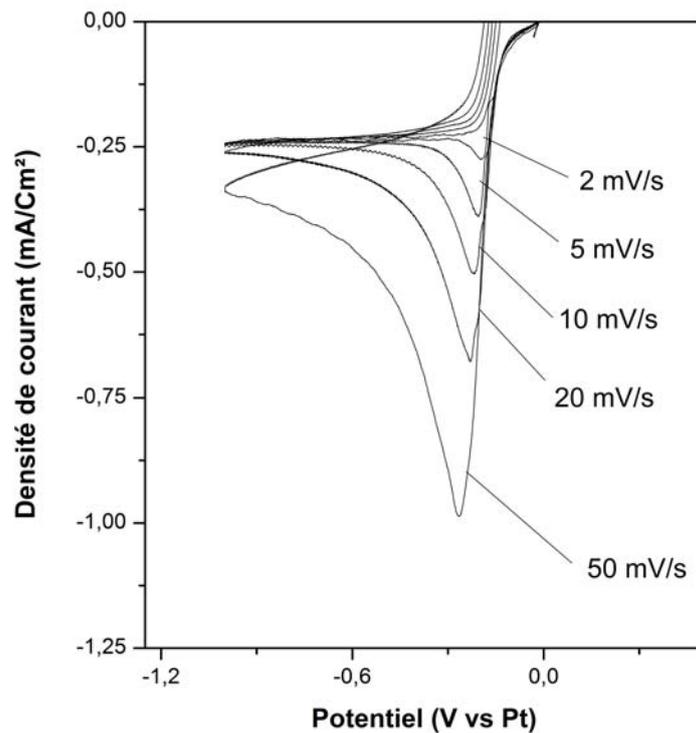


FIGURE 5.2 – Influence de la vitesse de balayage sur le signal de réduction de Te(IV) en Te(0) EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)]=10 mM, 100°C

Les valeurs de la densité de courant du pic cathodique j_p^c , du potentiel de pic cathodique E_p^c , du potentiel du pic anodique E_p^a et de demi-pic cathodique $E_{p/2}^c$ en fonction de la vitesse de balayage v pour les différentes températures sont reportées dans le tableau 5.2.

$v, \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$j_p^c, \text{mA}/\text{cm}^2$	$E_p^c, \text{V vs Pt}$	$ E_p^c - E_{p/2}^c ,$ V vs Pt	$E_p^a, \text{V vs Pt}$	$\frac{E_p^c + E_{p/2}^a}{2},$ V vs Pt
Température de 100°C					
50	-0,986	-0,265	0,070	-0,008	-0,136
20	-0,678	-0,228	0,049	-0,016	-0,122
10	-0,503	-0,217	0,051	-0,027	-0,122
5	-0,389	-0,206	0,048	-0,031	-0,118
2	-0,275	-0,195	0,044	-0,061	-0,128
Température de 80°C					
50	-0,647	-0,347	0,095	0,030	-0,158
20	-0,405	-0,286	0,081	-0,007	-0,146
10	-0,290	-0,258	0,075	-0,002	-0,130
5	-0,215	-0,240	0,071	-0,004	-0,122
2	-0,152	-0,216	0,059	-0,059	-0,138
Température de 60°C					
50	-0,429	-0,456	0,103	0,053	-0,201
20	-0,279	-0,416	0,096	-0,035	-0,225
10	-0,191	-0,379	0,093	-0,025	-0,202
5	-0,131	-0,356	0,103	-0,015	-0,185
2	-0,084	-0,311	0,100	-0,000	-0,155
Température de 25°C					
50	-0,159	-0,638	0,166	-0,020	-0,329
20	-0,113	-0,605	0,132	0,016	-0,294
10	-0,086	-0,575	0,114	0,025	-0,275
5	-0,063	-0,531	0,97	0,032	-0,250
2	-0,037	-0,486	0,113	0,052	-0,217

Tableau 5.2 – Potentiels et densités de courant des pics anodiques et cathodiques du système **Te(IV)/Te(0)** en fonction de la vitesse de balayage pour les différentes températures EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)]=10 mM, [Br⁻]/[Te(IV)]=12

La différence de potentiel $|E_p^c - E_{p/2}^c|$ augmente lorsque la vitesse de balayage et la température augmentent. Elle est comprise entre 44 et 166 mV. Les valeurs de la différence $|E_p^c - E_{p/2}^c|$ sont supérieures dans tous les cas à la valeur théorique de $\frac{2,2RT}{nF}$ (soit 17,6 mV à une température de 100°C, 16,7 mV à 80°C, 15,7 mV à 60°C et 14,1 mV à 25°C pour $n = 4$). Le système n'est donc pas réversible.

L'électrodéposition de Te(0) semble être favorisée par l'augmentation de la température. En effet, le potentiel de pic de la vague de réduction est décalé vers les potentiels moins cathodiques lorsque la température augmente pour une même vitesse balayage. La différence de potentiel $|E_p^c - E_{p/2}^c|$ ainsi

que $\left| \frac{E_p^c + E_p^a}{2} \right|$ diminuent lorsque la température augmente. Ces résultats indiquent que la rapidité du système augmente avec la température.

Par ailleurs, le rapport $\left| \frac{E_p^c + E_p^a}{2} \right|$ varie peu avec la vitesse de balayage pour une température de 100°C et 80°C, contrairement à ce qui est observé à 25°C et 60°C. Le système se comporte donc comme un système quasi-réversible pour une température de 100°C et de 80°C et comme un système irréversible à 60°C et 25°C. Ces données sont néanmoins à manipuler avec précaution. En effet, les valeurs des différents potentiels mesurés sont entachées d'une erreur due à une chute ohmique importante dans les liquides ioniques. Cette chute ohmique est proportionnelle à la résistance de l'électrolyte R et au courant i selon la relation $U = Ri$. La résistance est inversement proportionnelle à la conductivité du milieu et augmente donc avec sa viscosité. Or, la viscosité des liquides ioniques est élevée (317 mPa.s pour EOPipTFSI, 1 mPa.s pour NaCl 1 M à 25°C) et fortement dépendante de la température (15 mPa.s à 100°C chapitre 2 70). La chute ohmique à 25°C est donc bien supérieure à celle existant à 100°C, contribuant certainement de manière non négligeable à la non-réversibilité "apparente" du système Te(IV)/Te(0).

Les résultats du tableau 5.2 montrent que l'augmentation de la température provoque également une augmentation de la densité de courant de réduction de Te(IV) en Te(0). En effet, une augmentation de la température du liquide ionique conduit à une diminution de la viscosité et de ce fait, une augmentation de la vitesse de diffusion des espèces dans l'électrolyte, les coefficients de diffusion étant liés à la viscosité par la relation de Stokes Einstein (5.1) :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (5.1)$$

D : coefficient de diffusion (m^2/s), k_B : constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} m^2.kg.s^{-2}K^{-1}$), T : température (K), η : viscosité ($kg.m^{-1}.s$), r : rayon de l'ion (m)

L'étude du transport de matière a permis de déterminer ces coefficients de diffusion.

5.1.2 Etude du transport de matière

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les coefficients de diffusion : la voltampérométrie cyclique, la chronopotentiométrie et la chronoampérométrie. Cependant, la méthode voltampérométrique nécessite la connaissance du coefficient de transfert de charge α , donnée inconnue à ce stade de l'étude. La détermination des coefficients de diffusion a donc été faite par chronopotentiométrie et chronoampérométrie.

5.1.2.1 Détermination des coefficients de diffusion par chronopotentiométrie (CP)

Méthode

La détermination des coefficients de diffusion par chronopotentiométrie consiste à appliquer une densité de courant constante afin de consommer, à l'électrode, l'espèce dont on souhaite déterminer le coefficient de diffusion. La densité de courant à appliquer est déterminée par voltampérométrie linéaire. Elle est comprise entre la valeur du palier de diffusion et celle du pic voltampérométrique afin que le transport de matière se fasse en régime diffusionnel (5.3)

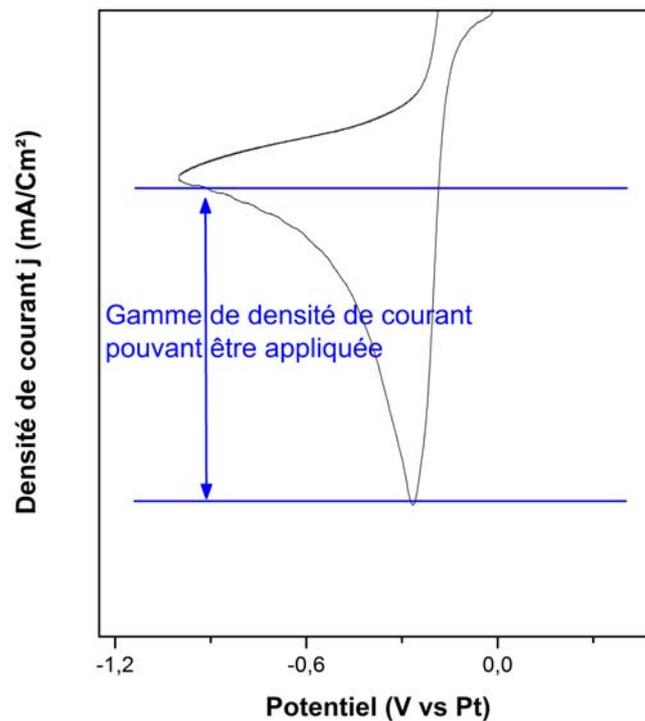


FIGURE 5.3 – Voltampérométrie montrant la gamme de densité de courant pouvant être appliquée pour la détermination des coefficients de diffusion par chronopotentiométrie

Une densité de courant inférieure à celle du palier de diffusion ne permet pas de consommer rapidement la totalité des espèces à l'électrode. En effet, la quantité d'espèces consommées serait compensée par diffusion des espèces du cœur de la solution vers l'électrode. Le potentiel mesuré correspondrait alors au potentiel de la vague de réduction de Te(IV) en Te(0) durant toute l'expérience. À l'inverse, si une densité de courant supérieure à celle du pic est appliquée, le potentiel mesuré ne serait pas celui de la réaction de réduction de Te(IV) en Te(0), et correspondrait à une autre réaction. L'allure caractéristique d'un chronopotentiogramme obtenu pour le système Te(IV)/Te(0) est présentée sur la figure 5.4.

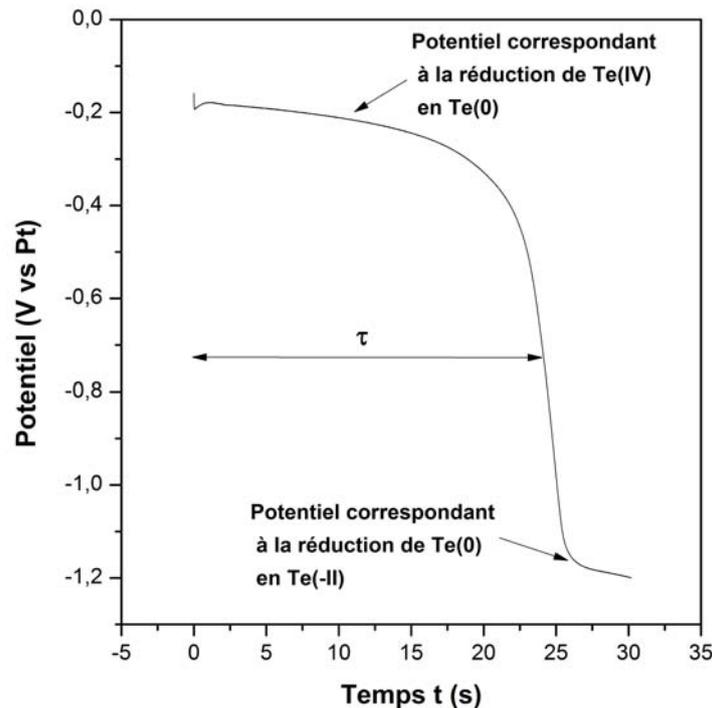


FIGURE 5.4 – Chronopotentiogramme caractéristique enregistré dans une solution de Te(IV)

Le potentiel mesuré au début de la chronopotentiométrie, hormis pendant le temps de charge de la double couche, correspond au potentiel de la réaction consommant l'espèce dont on souhaite déterminer le coefficient de diffusion. Dans notre cas, le potentiel mesuré au début correspond à la vague de réduction de Te(IV) en Te(0). Au bout d'un temps τ , la concentration de l'espèce à l'électrode devient nulle, le potentiel chute jusqu'au potentiel correspondant à une autre réaction électrochimique. Le second potentiel stable mesuré est d'environ -1,1 V vs Pt, correspondant d'après l'étude réalisée en voltampérométrie cyclique (figure 5.1), à la réduction de Te(0) en Te(-II).

La relation entre la densité de courant appliquée et le temps de transition τ est donnée par l'équation de Sand (5.2)

$$j\tau^{1/2} = \frac{nF(D\pi)^{1/2}C_0}{2} \quad (5.2)$$

Avec j : densité de courant ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), C_0 : concentration de l'espèce électroactive ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), τ : temps (s)

Cette relation est valable pour un couple oxydant/réducteur mettant en jeu des espèces solubles. Elle ne permet donc pas de tenir compte des variations de surface lors de la formation de dépôts sur l'électrode. Cette variation de surface est prise en compte par la relation de Sand modifiée par Bard [143] :

$$\frac{j\tau}{C_0} = \frac{nF(D\pi)^{1/2}}{2}\tau^{1/2} + \frac{B}{C_0} \quad (5.3)$$

Avec j : densité de courant ($A.cm^{-2}$), n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday ($96485 C.mol^{-1}$), C_0 : concentration de l'espèce électroactive ($mol.cm^{-3}$), D : coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$), τ : temps (s)

Cette équation, à travers la constante B , tient compte de la formation de dépôts, de la rugosité de l'électrode, de la réduction/formation de couches d'oxyde, de l'adsorption d'espèces électroactives et/ou de la charge de la double couche. Le coefficient de diffusion de l'espèce $Te(IV)$ peut donc être déterminé par détermination de la pente p de la droite :

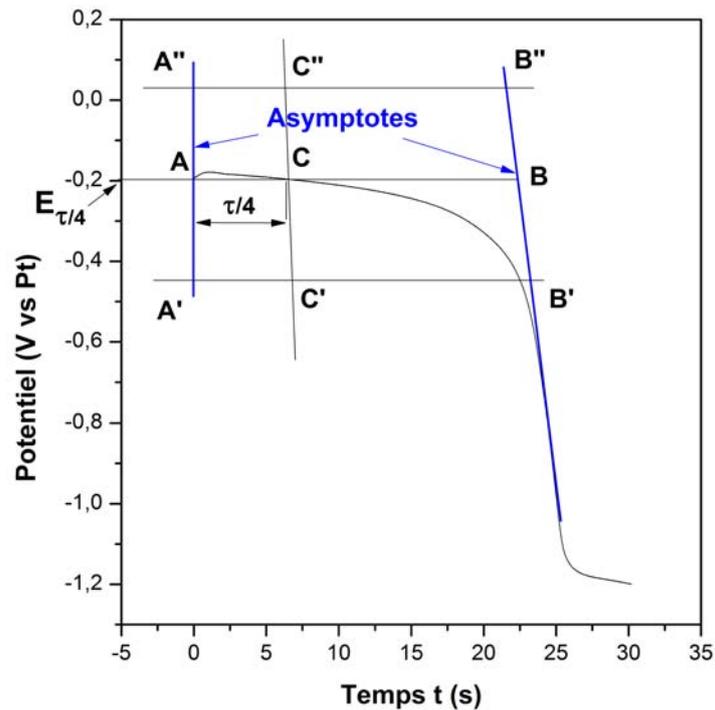
$$\frac{j\tau}{C_0} = f(\tau^{1/2}) \quad (5.4)$$

Le coefficient de diffusion est alors égal à :

$$D = \frac{4p^2}{n^2F^2\pi} \quad (5.5)$$

Détermination de τ

La détermination de τ se fait par méthode graphique. La précision de cette détermination est primordiale puisque de la valeur de τ dépend celle du coefficient de diffusion D . Dans cette étude, la détermination de τ a été faite à l'aide de la méthode décrite par Delahay et Mattax [144] (figure 5.5). Cette méthode permet de s'affranchir du temps de charge de la double couche, élevé dans certaines conditions expérimentales. Les asymptotes à la courbe chronopotentiométrique au début de l'expérience et lors de la chute brusque de potentiel sont tracées. On trace un segment $[A''B'']$, un segment parallèle à l'axe du temps t au dessus du chronopotentiogramme et ce segment est limité par les asymptotes. On place ensuite le point C'' de tel manière que $[A''C''] = 1/4 [A''B'']$. On fait de même avec un segment $[A'B']$ en dessous du chronopotentiogramme. On place ensuite le point C qui correspond à l'intersection du chronopotentiogramme avec la droite $(C'C'')$. On trace le segment $[AB]$, segment passant par C , parallèle à l'axe du temps t et limité par les asymptotes. L'ordonnée de C correspond à $E_{\frac{\tau}{4}}$. La mesure du segment $[AC]$ permet d'obtenir la valeur de $\frac{\tau}{4}$ et donc la valeur τ .

FIGURE 5.5 – Détermination de τ par la méthode de Delahay et Mattax [144]

Constante chronopotentiométrique

Il convient de vérifier, selon Bard [145], la constance du rapport $\frac{j\tau^{1/2}}{C_0}$, appelé constante chronoampérométrique, avec la température. Une valeur non constante de $\frac{j\tau^{1/2}}{C_0}$ lorsque j ou C_0 varient signifie que des phénomènes plus complexes (réactions chimiques, phénomènes d'adsorption...) se produisent simultanément aux réactions électrochimiques considérées.

Résultats

La constante chronopotentiométrique $\frac{j\tau^{1/2}}{C_0}$ a été calculée à partir des différentes valeurs de densité de courant appliquées et des différentes concentrations étudiées, à 100°C, 80°C, 60°C et 25°C (Annexe 3 page 205).

Le rapport $\frac{j\tau^{1/2}}{C_0}$ est constant pour une même température quelle que soient la température de l'électrolyte et la densité de courant appliquée. Aucune autre réaction n'a donc lieu simultanément à la réaction électrochimique de réduction de Te(IV) en Te(0). Les coefficients de diffusion peuvent donc être déduits des courbes chronopotentiométriques.

L'évolution de $\frac{j\tau}{C_0}$ en fonction de $\tau^{1/2}$ obtenue pour une concentration de 20, 10 et 5 mM de Te(IV) pour différentes températures est représentée sur la figure 5.6.

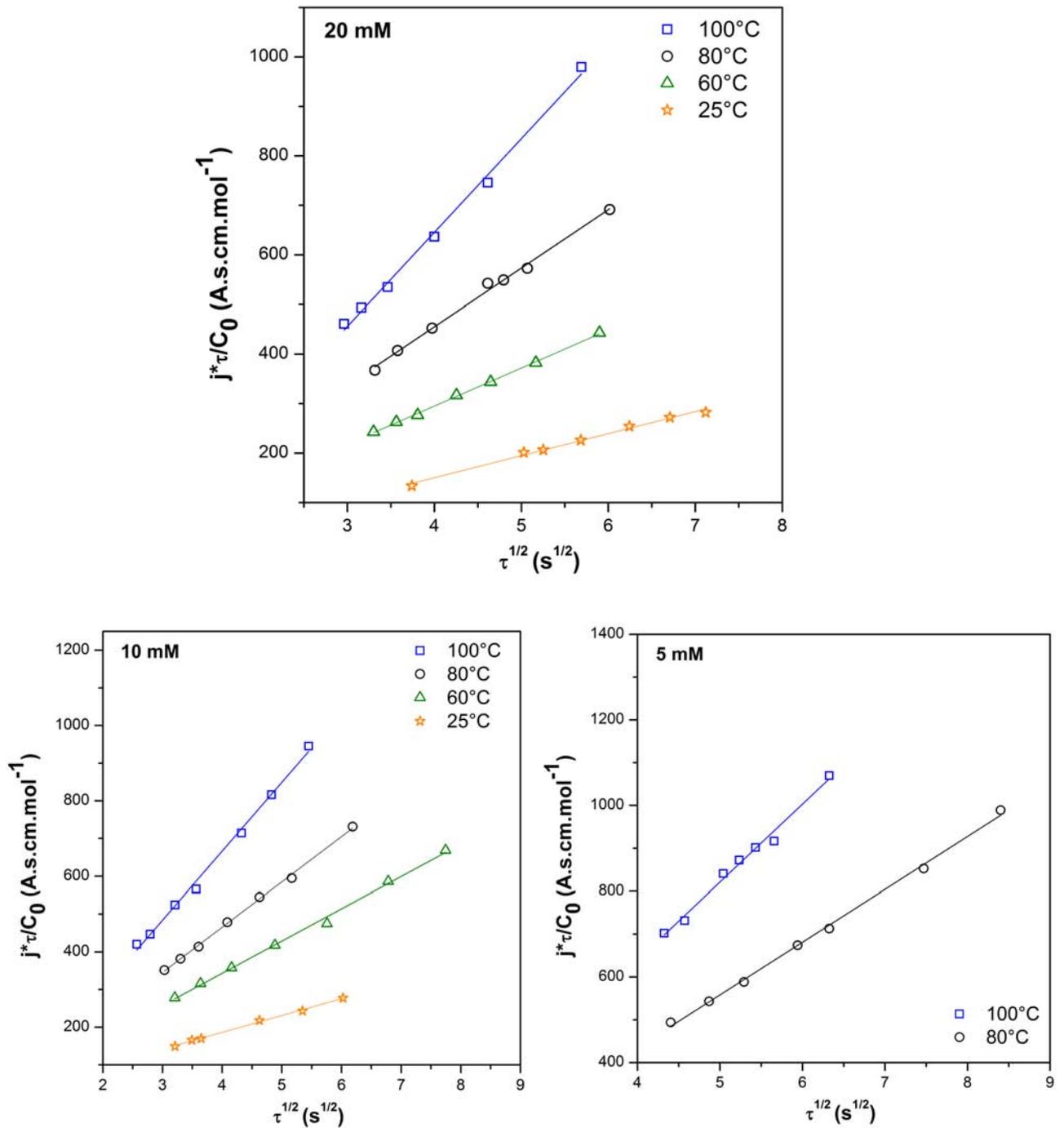


FIGURE 5.6 – $\frac{j^*_\tau}{C_0} = f(\tau^{1/2})$ à partir des résultats obtenus par chronopotentiométrie à différentes températures
 EOPIpTFSI:EOPIpBr 95:5 (mol:mol) contenant 20, 10 et 5 mM de Te(IV))

Les valeurs des pentes, des ordonnées à l'origine et des coefficients de diffusion déduits de ces courbes sont reportées dans le tableau 5.3. Les calculs permettant la détermination de la pente sont placés en annexe (Annexe 4 207)

Concentration, mM	Température, °C	Pente p	Ordonnée à l'origine	R ²	Coefficient de diffusion D, .10 ⁸ cm ² /s	Viscosité η mPa.s
20 mM	100	189,5	-112,6	0,994	30,8	17*
	80	118	-16,9	0,994	11,9	30
	60	76,9	-12,4	0,999	5,05	60
	25	44,5	-28,0	0,990	1,69	408
10 mM	100	182,6	-64,1	0,994	28,5	16*
	80	119,8	-14,1	0,998	12,2	29
	60	85,4	1,49	0,995	6,23	61
	25	44,7	7,4	0,996	1,70	407
5 mM	100	181,9	-88	0,986	28,2	16*
	80	123,1	-57,4	0,997	12,9	29

* Le système de mesure actuel ne permet pas la mesure précise de viscosité inférieure à 20 mPa.s.

Tableau 5.3 – Viscosité η , pente p et ordonnée à l'origine de la courbe $\frac{j\tau}{C_0} = f(\tau^{1/2})$ permettant la détermination des coefficients de diffusion D pour 20, 10 et 5 mM Te(IV)

Les valeurs des coefficients de diffusion sont de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-7} cm²/s, bien inférieures à celles obtenues en milieu aqueux ($1,39 \cdot 10^{-6}$ cm²/s pour Te(IV) en milieu HNO₃ 1M à 25°C [85]). Elles sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans la littérature en milieu liquide ionique pour des éléments proches du Te ($6,3 \cdot 10^{-7}$ cm²/s pour Se(IV) à 110°C dans le liquide ionique ChCl-urée [82]). Le coefficient de diffusion de Te(IV) augmente avec la température, principalement en raison de la diminution de la viscosité de l'électrolyte EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) avec la température (section 3.3.1 page 86).

La concentration ne semble pas avoir une influence importante sur la diffusion du Te(IV). On observe une légère augmentation des coefficients de diffusion avec la concentration à 100°C alors qu'ils diminuent avec la concentration à 80°C, 60°C et 25°C. On peut en déduire que c'est la même espèce $\text{Te}_x\text{Br}_y^{4x-y}$ qui diffuse, même si le rapport $[\text{Br}^-]/[\text{Te(IV)}]$ change.

5.1.2.2 Détermination des coefficients de diffusion par chronoampérométrie (CA)

Méthode

La détermination des coefficients de diffusion par chronoampérométrie consiste à appliquer un potentiel se situant environ 200 mV après le potentiel du pic voltampérométrique (vers les potentiels cathodiques lorsqu'on souhaite déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce qui se réduit) afin

de mesurer le courant du palier de diffusion (régime diffusionnel). Une voltampérométrie cyclique est réalisée préalablement afin de déterminer le potentiel à appliquer. Lors de l'utilisation d'une électrode de travail immobile, l'évolution du courant en fonction du temps est décrite par l'équation de Cottrell (5.6) :

$$i = \frac{nFSD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}}t^{-1/2} \quad (5.6)$$

Avec i : courant (A), n : nombre d'électrons échangés, S : surface (cm^2), F : constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), C_0 : concentration de l'ion (mol.cm^{-3}), t : temps (s), D ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

Il est à noter que cette relation n'est pas valable aux temps courts (charge de la double couche), ni aux temps longs (convection naturelle). L'évolution de la densité de courant en fonction de $t^{-1/2}$ (figure 5.7) permet de déterminer le coefficient de diffusion à partir de la pente p de la partie linéaire selon la relation (5.7) :

$$D = \frac{p^2\pi}{Sn^2F^2C_0^2} \quad (5.7)$$

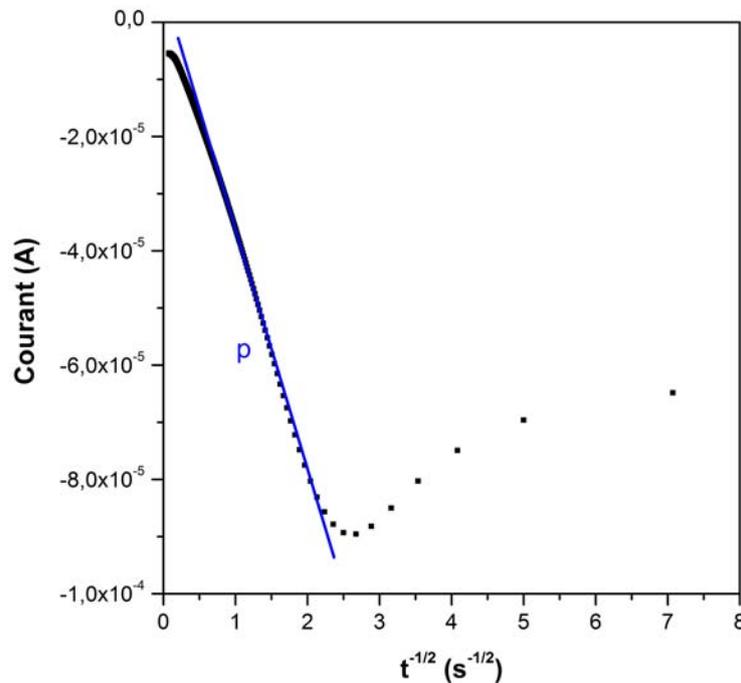


FIGURE 5.7 – Courbe caractéristique $i = f(t^{-1/2})$ obtenue par chronoampérométrie

Résultats

Les valeurs du coefficient de diffusion obtenues par la méthode de Cottrell sont données dans le tableau 5.4. Les valeurs obtenues par la méthode de Sand corrigée sont également rappelés sous la

dénomination CP.

Température °C	Pente p .10 ⁵	Coefficient de diffusion D, .10 ⁸ cm ² .s ⁻¹		Viscosité η mPa.s
		CA	CP	
100	-8,81	42,4 ± 0,9	30,8	17
80	-6,53	22,3 ± 0,4	11,9	30
60	-4,67	11,6 ± 0,1	5,05	60
25	N.D	N.D	1,69	409

Tableau 5.4 – Coefficients de diffusion de Te(IV) dans le liquide ionique EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 20 mM Te(IV) obtenus par la méthode de Cottrell (CA), Comparaison avec les résultats obtenus par la méthode de Sand corrigée (CP)

5.1.2.3 Discussion

Les valeurs de coefficients de diffusion de l'ion Te(IV) obtenues pour différentes températures l'ion Te(IV) sont du même ordre de grandeur que celles obtenus habituellement en milieu liquide ionique [82–84]. On observe que les résultats obtenus par la méthode de Cottrell (CA) sont environ deux fois plus élevés que ceux obtenus par la méthode de Sand corrigée.

La méthode de Sand corrigée semble être la méthode la mieux adaptée à la détermination des coefficients de diffusion car elle tient compte des variations de surface et de la charge de double couche. Le courant constant appliqué par chronopotentiométrie permet également d'avoir une valeur Ri quasi constante lors de l'expérience ce qui limite l'erreur due à la chute ohmique. Dans la méthode de Cottrell, la variation de surface n'est pas prise en compte. A partir de l'équation 5.6, on peut voir que le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la surface de l'électrode. Or, la surface active augmentant lors de la déposition d'espèces, l'absence de terme correctif conduit à la surestimation des coefficients de diffusion obtenus par la méthode de Cottrell. De plus, le courant varie de manière importante, notamment dans la portion de courbe exploitée. Cela implique une variation du terme de chute ohmique Ri , entraînant de ce fait une modification du potentiel réel de l'électrode de travail par rapport au potentiel appliqué au cours de l'expérience de chronoampérométrie. Cependant, la précision de la méthode de Sand corrigée est également discutable, la détermination de la valeur de τ étant faite par une méthode graphique. D'autres méthodes de détermination du coefficient de diffusion telles que l'impédance devront être étudiées.

5.1.3 Cinétique électrochimique

La vitesse de transfert électronique peut être évaluée de manière quantitative par la valeur de la constante de vitesse de transfert de charge, k_s (cm.s^{-1}), calculée à partir des données voltampérométriques [84], selon l'équation :

$$k_s = 2,18 \left[D(\alpha n) \frac{vF}{RT} \right]^{1/2} \exp \left[\frac{\alpha^2 n F}{RT} (E_p^c - E_p^a) \right] \quad (5.8)$$

Avec D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), α : coefficient de transfert de charge, n : nombre d'électrons échangés, v : vitesse de balayage (V.s^{-1}), F : constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T température (K), E_p^c : potentiel du pic cathodique (V), E_p^a : potentiel du pic anodique (V)

La réaction à l'électrode pourra être classée comme réversible si $k_s \geq 0,3v^{1/2}$, comme quasi-réversible si $0,3v^{1/2} > k_s \geq 2.10^{-5}v^{1/2} \text{ cm.s}^{-1}$ et comme irréversible si $k_s \leq 2.10^{-5}v^{1/2} \text{ cm.s}^{-1}$.

La détermination de la constante de vitesse de transfert de charge k_s nécessite de connaître la valeur du coefficient de transfert de charge α .

Détermination du coefficient de transfert de charge α

Pour les systèmes quasi-rapides et lents, le coefficient de transfert de charge α peut être déterminé à partir des données voltampérométriques et de l'équation décrite par Bard [141] :

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n F} \left[\ln \left(\frac{\alpha n F v}{RT} \right)^{1/2} + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{k^0} \right) + 0,780 \right] \quad (5.9)$$

Le coefficient de transfert α peut être déduit de la pente p de la droite $E_p^c = f(\ln(v))$:

$$p = \frac{-RT}{2\alpha n F} \quad (5.10)$$

Le coefficient de transfert α est ainsi égal à :

$$\alpha = \frac{-RT}{2pnF} \quad (5.11)$$

Résultats

La figure 5.8 montre l'évolution du potentiel de pic cathodique E_p^c en fonction de $\ln(v)$ dans le cas d'une solution EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 10 mM Te(IV) à 100°C.

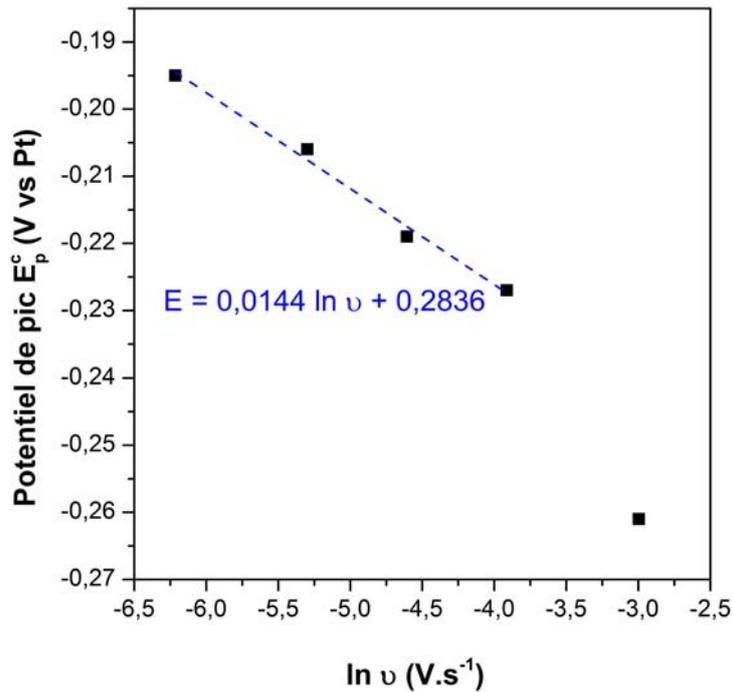


FIGURE 5.8 – Evolution du potentiel de pic cathodique E_p^c en fonction de $\ln(v)$
 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm) [Te(IV)]=10 mM, 100°C

La figure 5.8 montre que l'évolution du potentiel de pic E_p^c n'est linéaire que pour les vitesses de balayage comprises entre 2 et 20 mV/s. En effet, la valeur obtenue à 50 mV/s montre un écart important avec les autres données expérimentales. Ceci provient probablement du fait que la valeur de E_p^c pour la vitesse de balayage de 50 mV/s est faussée par une chute ohmique importante quelles que soient les conditions expérimentales. La valeur de α sera donc calculée en écartant cette valeur. Les valeurs de α pour différentes conditions expérimentales sont répertoriées dans le tableau 5.5.

Concentration, mM	Température, °C	α
20	100	N.D*
	80	0,113
	60	0,063
	25	0,055
10	100	0,279
	80	0,128
	60	0,080
	25	0,061
5	100	0,189
	80	0,103

Tableau 5.5 – Détermination du coefficient de transfert de charge α pour différentes conditions expérimentales

EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm)

$$*R^2 < 0,9$$

Les valeurs de α sont faibles et varient aléatoirement avec la concentration. Pour une même concentration, le coefficient de transfert de charge α augmente avec la température. La réaction cathodique est donc favorisée quand la température augmente.

Ces valeurs ne peuvent pas être comparées avec la littérature. En effet, peu de travaux sur la cinétique électrochimique en milieu liquide ionique ont été publiés et aucune valeur de α n'apparaît, même en cas de détermination de la vitesse de transfert électronique k_s .

Malgré les valeurs dispersées obtenues, nous avons calculé la valeur de la vitesse de transfert de charge k_s dans différentes conditions expérimentales. Les coefficients de diffusion obtenus par chronopotentiométrie ont été utilisés dans les calculs.

C mM	T °C	D 10⁸ cm².s⁻¹	E_p^c V vs Pt	E_p^a V vs Pt	E_p^c-E_p^a V vs Pt	α n V vs Pt	k_s 10⁵ cm.s⁻¹
20	100	30,8	-0,227	0,012	-0,239	N.D	N.D
	80	11,9	-0,313	0,012	-0,325	0,452	16,8
	60	5,0	-0,439	0,012	-0,451	0,252	11,3
	25	1,7	-0,603	0,091	-0,694	0,220	6
10	100	28,5	-0,217	0,027	-0,244	1,116	6,4
	80	12,2	-0,259	0,078	-0,337	0,512	15,1
	60	6,2	-0,379	0,107	-0,486	0,320	11,8
	25	1,7	-0,575	0,025	-0,600	0,244	6,2
5	100	28,2	-0,195	-0,016	-0,179	0,756	25,3
	80	12,9	-0,241	-0,012	-0,229	0,412	20,9

Tableau 5.6 – **Détermination de k_s pour la réduction de Te(IV) en Te(0)**
EOPIpTFSI:EOPIpBr 95:5 (mol:mol), Pt (∅ 2 mm), 10 mV/s

Les valeurs du tableau sont obtenues pour une vitesse de balayage de 10 mV/s. Dans ces conditions, le système sera considéré comme réversible si $k_s \geq 0,003$, comme quasi-réversible si $0,003 > k_s \geq 2.10^{-7} \text{cm.s}^{-1}$ et irréversible si $k_s \leq 2.10^{-7} \text{cm.s}^{-1}$. Les valeurs de k_s sont de l'ordre de grandeur de celles obtenues par Rao et al. dans le cas du système Eu(III)/Eu(II) (10^{-5}cm.s^{-1}) [83,84]. Elles sont comprises entre 0,003 et $2.10^{-7} \text{cm.s}^{-1}$. Le système Te(IV)/Te(0) correspond donc à un système quasi-réversible. Pour une même concentration, la valeur de k_s augmente avec la température (hormis pour la valeur obtenue à 100°C pour une concentration de 10 mM) comme déjà observé par Rao et al. [83,84]. Cette augmentation de k_s est due à un meilleur transfert électronique à l'interface électrode-électrolyte à température plus élevée.

Aucune tendance claire ne permet de dire si la concentration a une influence ou non sur la vitesse de transfert électronique.

Ces résultats sont à prendre avec précaution. En effet, certaines valeurs de k_s sont difficilement déterminables en raison du dédoublement du pic de redissolution de Te(0) dans le liquide ionique comme détaillé dans le chapitre 4. Cela conduit à une imprécision sur k_s , qui dépend du potentiel du pic de redissolution E_p^a . Par ailleurs, la détermination de α est peu précise et les valeurs calculées sont faibles.

5.1.4 Conclusion sur l'étude du système Te(IV)/Te(0)

La cinétique du système électrochimique Te(IV)/Te(0) a été étudiée par voltampérométrie cyclique dans le mélange EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol). La détermination de la vitesse de transfert de charge k_s a permis d'établir que le système était quasi-réversible. La réversibilité du système augmente avec la température en raison d'un transfert électronique plus rapide à l'interface électrode-électrolyte [84]. Le transport de matière a été étudié par chronopotentiométrie et chronoampérométrie. Les coefficients de diffusion obtenus par ces deux méthodes sont du même ordre de grandeur (de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-8} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), mais l'écart entre les coefficients de diffusion n'en est pas moins importants (parfois plus de 50%). La méthode de Sand corrigée semble être la méthode la plus adaptée pour la détermination des coefficients de diffusion, cette méthode tenant compte des variations de surface lors de la formation des dépôts de tellure. De plus, la chute ohmique constante durant l'expérience de chronopotentiométrie permet d'en limiter les effets sur les calculs du coefficient de diffusion. L'influence de la température et de la concentration sur la vitesse des réactions électrochimiques et le transport de matière sont des données importantes pour pouvoir, à l'avenir, contrôler la croissance des dépôts de Te(0) et donc leur morphologie. Une étude similaire devra être réalisée sur le système Bi(III)/Bi(0) (notamment l'étude du transport de matière) afin d'aider à mieux comprendre les phénomènes gouvernant la synthèse de Bi_2Te_3 .

5.2 Electrodeposition de Te(0)

5.2.1 Nucléation et croissance

5.2.1.1 Généralités

La formation d'un dépôt par voie électrochimique s'opère selon deux processus en compétition, la nucléation (formation des premiers germes) et la croissance des germes (ou nucléi).

Le processus de formation des premiers germes d'un dépôt se déroule en plusieurs étapes. Les ions diffusent du cœur de l'électrolyte vers le substrat puis s'adsorbent à la surface de l'électrode sur les sites disponibles et diffusent à la surface du substrat jusqu'à occuper des sites de moindre énergie. Les germes sont ensuite formés lors du transfert électronique entre l'ion adsorbé et l'électrode. La formation des germes peut se faire soit de manière instantanée, c'est-à-dire que tous les nucléi sont formés dès les premiers instants de déposition, ou de manière progressive, de nouveaux nucléi apparaissant au cours de la déposition.

Une fois formés, les nucléi grossissent, c'est l'étape de croissance. La croissance des germes peut avoir lieu de deux manières. Elle peut se faire à la surface du substrat, on parlera alors de nucléation bidimensionnelle (2D) ou dans toutes les directions jusqu'au recouvrement des grains : nucléation tridimensionnelle (3D) (figure 5.9).

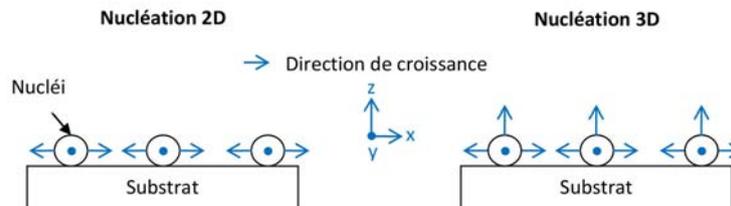


FIGURE 5.9 – Schéma représentant les directions de croissance des germes selon le type de nucléation

La formation de nouveaux germes et la croissance des grains sont en compétition au cours de la déposition. L'existence préférentielle d'un de ces processus par rapport à l'autre dépend des conditions expérimentales chimiques (substrat, électrolytes...) et électrochimiques (potentiel, courant...). Ces deux phénomènes ont une influence sur la surface active et se répercutent donc sur l'évolution du courant au cours du temps. La figure 5.10 montre une courbe typique d'évolution du courant en fonction du temps, mettant en jeu les processus précédemment décrits.

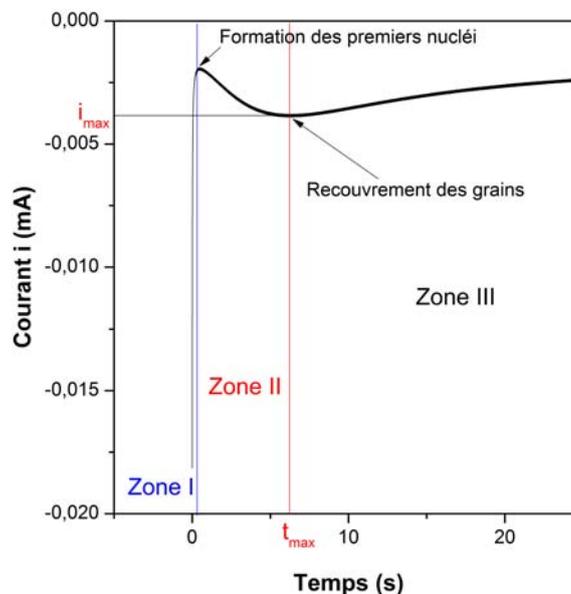


FIGURE 5.10 – Chronoampérogramme typique mettant en évidence un phénomène de nucléation d'un dépôt à la surface d'une électrode

L'évolution du courant en fonction du temps lors d'un dépôt peut se décomposer en 3 zones. La première zone correspond à la réorganisation de la double couche, appelée charge de double couche, dûe

à la polarisation lorsqu'un potentiel différent du potentiel libre est appliqué. Un courant important est mesuré dans cette zone. Le courant diminue très rapidement et atteint un minimum qui correspond à la formation des premiers nucléi (Zone II). La surface active est, à ce moment, minimale. On observe ensuite une augmentation du courant provenant de l'augmentation de la surface active due à l'apparition de nouveaux germes et/ou de la croissance des nucléi déjà formés. Cette augmentation a lieu jusqu'au début de recouvrement des grains. Ensuite, un début de diminution du courant est observé au temps t_{max} . Cette diminution est liée au chevauchement des couches de diffusion et à l'empiétement des centres de croissance. A ce moment, la croissance des germes s'arrête. Puis, le courant diminue plus fortement. Cette décroissance est liée à la diminution de la surface active et à l'appauvrissement en espèces au voisinage de l'électrode (Zone III)

Processus de nucléation

La connaissance de la nature des processus mis en jeu est importante. Les deux processus de croissance des grains et de nucléation ont une influence sur la taille des grains, la morphologie des dépôts et leur rugosité. La détermination des modes de nucléation et de croissance est possible grâce à la comparaison des résultats expérimentaux avec des modèles mathématiques.

Les modèles développés par Scharifker s'appuyant sur les valeurs de i_{max} et t_{max} tiennent compte du recouvrement des grains. Bewick et al. [146] ont établi un modèle mathématique dans le cas de la nucléation 2D instantanée et progressive.

Nucléation 2D instantanée :

$$\frac{i}{i_{max}} = \frac{t}{t_{max}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 - 1 \right) \right] \quad (5.12)$$

Nucléation 2D progressive :

$$\frac{i}{i_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\left(\frac{t}{t_{max}} \right)^3 - 1 \right) \right] \quad (5.13)$$

Scharifker et Hills [147] ont appliqué ce concept aux modes de nucléation 3D.

Nucléation 3D instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}} \right)^2 = 1,9542 \frac{t_{max}}{t} \left[1 - \exp \left(-1,2564 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \right) \right]^2 \quad (5.14)$$

Nucléation 3D progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1,2254 \frac{t_{max}}{t} \left[1 - \exp\left(-2,3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right)\right]^2 \quad (5.15)$$

Il est à noter que les signaux dus aux phénomènes de nucléation peuvent ne pas être visibles sur les courbes chronoampérométriques. Cette absence de signaux trouve son origine dans un état de surface imparfait ou de faibles vitesses de diffusion des espèces.

Densité de nucléi

La densité de nucléi formés au cours des premiers instants peut être calculée à partir des valeurs de i_{max} et de t_{max} selon les travaux publiés par Allongue et Souteyrand [148] :

$$N_0 = 0,0652 \left(\frac{\rho}{8\pi CM}\right)^{1/2} \cdot \frac{(nFC)^2}{j_{max}^2 t_{max}^2} \quad (5.16)$$

avec : N_0 la densité de nucléi cm^{-2} , n : le nombre d'électrons échangés (4 pour la réduction de Te(IV) en Te(0)), F : la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), C la somme des concentrations des cations réduits ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), M : la masse molaire du composé ($M(\text{Te}) = 127,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et ρ : la masse volumique du matériau ($\rho(\text{Te})=6,23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), j_{max} : la densité de courant ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) correspondant à i_{max}

5.2.1.2 Détermination du mode de nucléation

Les processus de nucléation ont été étudiés et la densité de nucléi a été déterminée à 25°C , 60°C , 80°C et 100°C au potentiel de pic E_p^c , et au potentiel de demi-pic $E_{p/2}^c$ dans des électrolytes EO-PipTFSI:EO-PipBr 95:5 (mol:mol) contenant 20 mM, 10 mM et 5 mM de Te(IV).

Pour les différentes conditions expérimentales étudiées, les résultats expérimentaux obtenus dans le cas du tellure ne correspondent en aucun cas à une nucléation 2D, l'écart entre les modèles et les résultats expérimentaux étant très important. Seule la comparaison des résultats expérimentaux et les modes de nucléation 3D progressif et instantané est donc discutée. Les courbes théoriques correspondant aux modèles de Schrafiker et Hills [147] pour ces deux modes de nucléation sont représentées en pointillés sur chacune des figures 5.11 à 5.13.

Considérations générales

Pour la détermination du mode de nucléation et de la densité de nucléi, le temps de charge de double couche t_{dc} a été soustrait et donc l'axe correspondant à t a été redéfini comme suggéré par Lin et al. [149]. Cela est nécessaire, puisque durant cette période t_{dc} , aucun phénomène de nucléation n'a lieu. Ceci est d'autant plus marqué lors de l'électrodéposition en milieu liquide ionique étant donnés les temps de charge de double couche importants (supérieurs à plusieurs centaines de millisecondes) par rapport au milieu aqueux dans lesquels les temps de charge de la double couche sont plus faibles (de l'ordre de la milliseconde). L'erreur sur le temps t_{max} serait donc importante sans la prise en compte du temps de charge de double couche.

Les résultats expérimentaux obtenus présentent un écart avec les modèles de nucléation 3D. Malgré la correction du temps de charge de double couche t_{dc} , les courbes restent éloignées des modèles aux temps courts ($t < t_{max}$). Pour les temps longs, le courant est régi par la diffusion des espèces à l'électrode. La diffusion lente des espèces en milieu liquide ionique (D de l'ordre 10^{-8} , 10^{-7} cm^2/s), comparée au milieu aqueux (D de l'ordre 10^{-6} , 10^{-5} cm^2/s [85]) peut expliquer la différence entre le modèle et l'expérience. Compte tenu de ces différences, seules des tendances pourront être déduites de ces courbes.

Il est à noter également que certains chronoampérogrammes montrent une allure particulière à 100°C (10 mM Te(IV) pour $E_{p/2}^c$ et pour 20 mM Te(IV) quel que soit le potentiel) (figure 5.11). Deux oscillations sont observées sur la courbe chronoampérométrique, liées vraisemblablement à un comportement de croissance couche par couche [150]

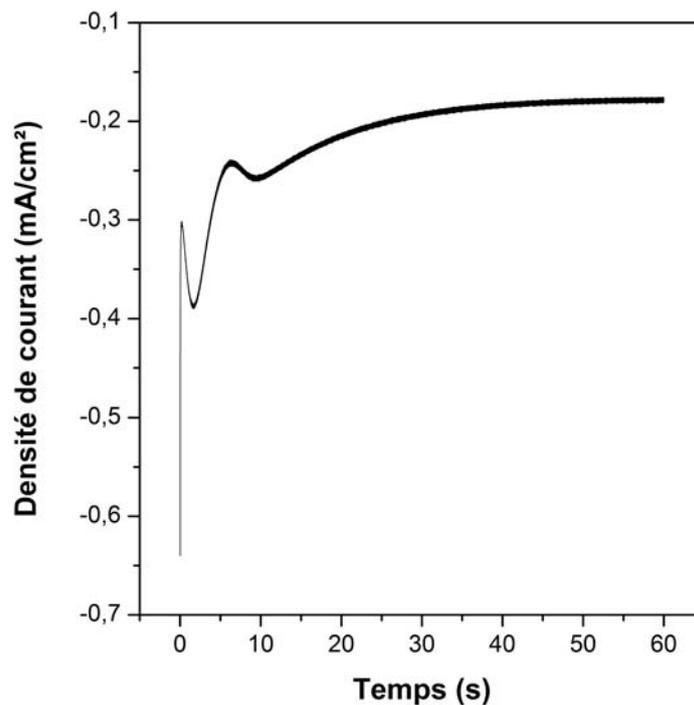


FIGURE 5.11 – Chronoampérogramme mettant en évidence un double phénomène de nucléation
EOPipTFSI :EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2mm), [Te(IV)] = 10 mM, 100°C, $E_{p/2}^c$

Influence de la concentration

L'influence de la concentration sur le mécanisme de nucléation/croissance a été étudiée pour trois températures : 60, 80 et 100°C (figure 5.12).

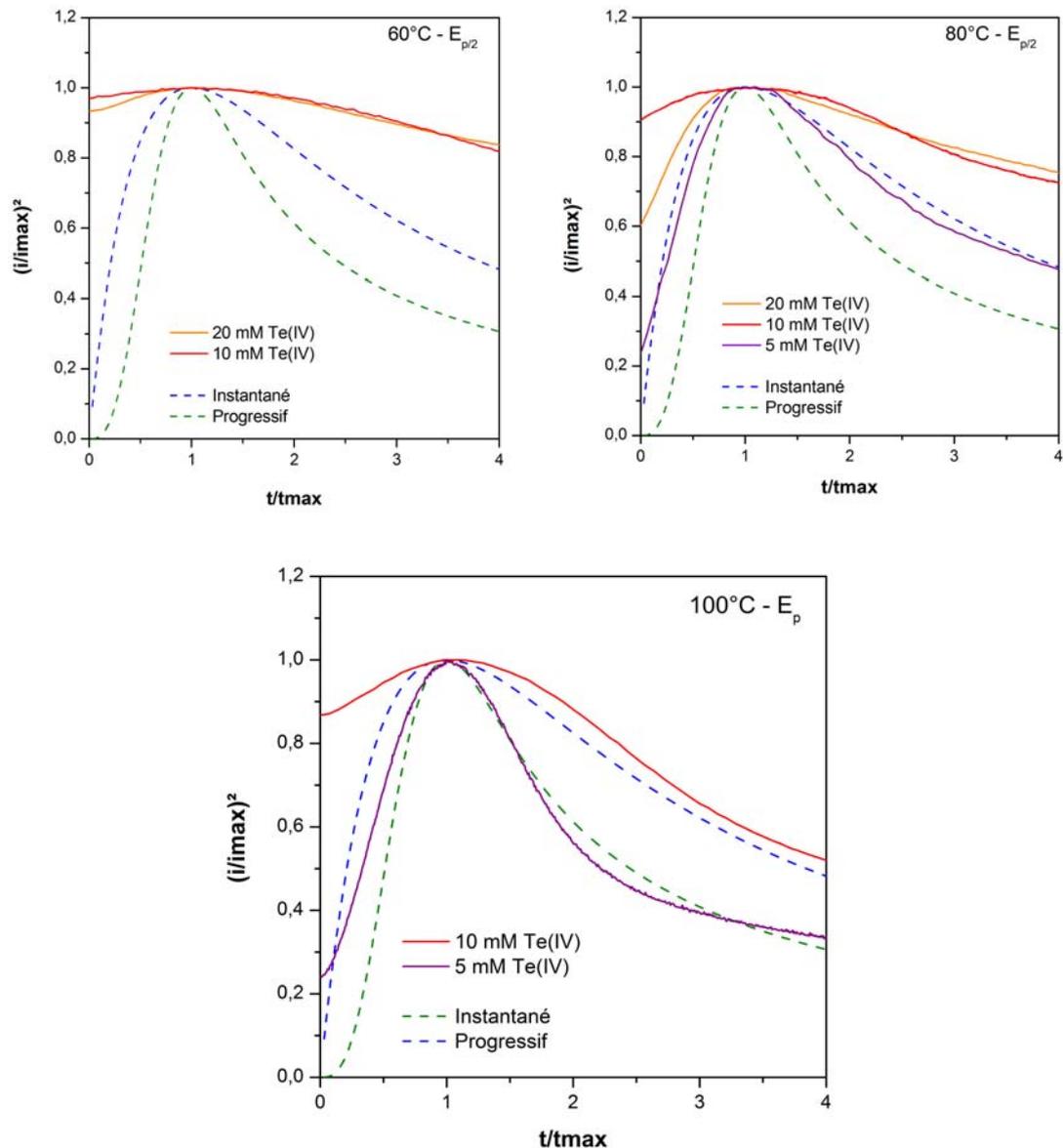


FIGURE 5.12 – Courbes de nucléation 3D obtenues à partir des courbes chronoampérométriques - Influence de la concentration EOPipTFSI:EOPIpBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2mm)

Les résultats obtenus à 60°C (figure 5.12) sont très éloignés des modèles. A 80°C , la nucléation tend vers le modèle 3D instantanée pour une concentration de 5 mM. A 100°C , lorsque la concentration passe de 10 mM à 5 mM, la nucléation tend vers une nucléation de type 3D progressif. La concentration semble donc avoir une influence sur le mode de nucléation lorsque la température augmente c'est-à-dire lorsque la vitesse de diffusion augmente. Ce changement de mode de nucléation lorsque la concentration diminue a déjà été observé par Richoux et al. [139]. La faible quantité d'espèces électroactives à l'électrode mène à une nucléation progressive alors que des concentrations plus élevées au voisinage de l'électrode entraînent une nucléation instantanée, cette dernière conduisant

généralement à des dépôts plus denses et plus uniformes que dans le cas d'une nucléation progressive.

Influence du potentiel appliqué

L'étude de nucléation a été réalisée pour deux potentiels de dépôt, au potentiel de pic E_p^c et au potentiel de demi-vague $E_{p/2}^c$, potentiels déterminés, au préalable, par voltampérométrie cyclique à 5 mV/s. Les courbes de nucléation obtenues à 80°C sont représentées sur la figure 5.13.

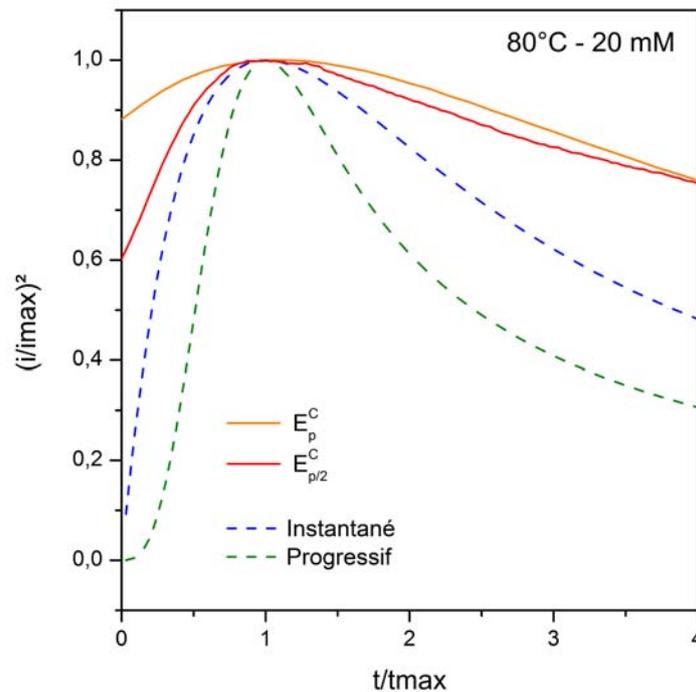


FIGURE 5.13 – Courbes de nucléation 3D obtenues à partir des courbes chronoampérométriques - Influence du potentiel EOPipTFSI:EOPIPBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2mm)

Pour les deux valeurs de potentiel, la nucléation tend vers une nucléation de type 3D instantanée. Le potentiel de dépôt n'a donc pas, dans le cas de la déposition de Te(0), une influence significative sur le mode de nucléation.

Influence de la température

A 25°C, aucun signal lié à la nucléation n'est observable. Ceci est probablement dû à la faible vitesse de diffusion de Te(IV) à cette température ($D = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 25°C contre $12,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 80°C pour une concentration de 10 mM Te(IV)). La diminution du courant liée à l'appauvrissement est donc très rapide et prédomine sur l'augmentation de courant liée à l'augmentation de surface. L'influence de la température sur le mode de nucléation pour des valeurs plus élevées est représentée sur la figure 5.14.

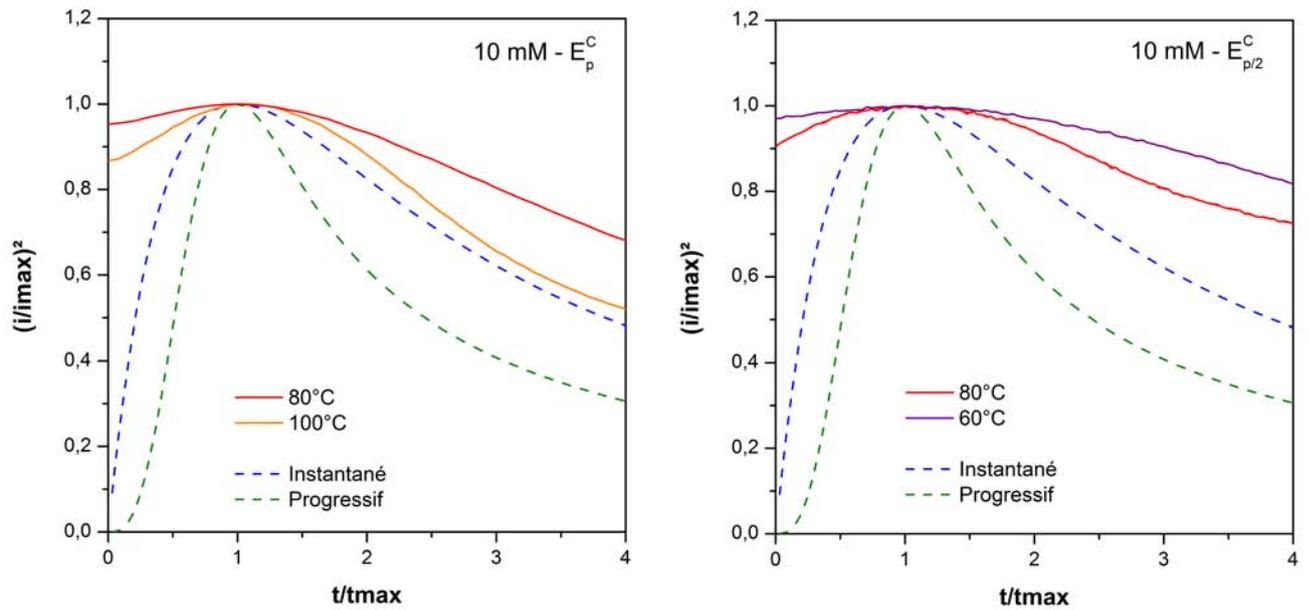


FIGURE 5.14 – Courbes de nucléation 3D obtenues à partir des courbes chronoampérométriques - Influence de la température
EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2mm)

La température ne semble avoir que peu d'influence sur le mode de nucléation. Pour les trois températures étudiées, le mode de nucléation est instantané. Cependant, il est à noter que la courbe expérimentale se rapproche du modèle lorsqu'on augmente la température. Cela pourrait s'expliquer par l'augmentation des coefficients de diffusion lorsqu'on augmente la température (pour une concentration de 10 mM : $D=9,23 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 60°C, $D=12,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 80°C, $D=28,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 100°C).

Dans les conditions expérimentales étudiées, le mode de nucléation "tend" vers une nucléation 3D instantanée. Cependant, le mode de nucléation est de type 3D progressif dans un cas : 100°C, 5 mM Te(IV), E_p^c (figure 5.12). L'étude devra donc être complétée pour des conditions expérimentales intermédiaires.

5.2.1.3 Densité de nucléi

Le tableau 5.7 présente les valeurs de densités de nucléi calculées pour différentes conditions expérimentales.

Température, °C	Concentration, mM	Potentiel E_p^c ou $E_{p/2}^c$	j_{max} , mA/cm ²	t_{max} , s	N_0 , $\cdot 10^{-7}$ cm ⁻²
Influence de la concentration					
80	20	E_p^c	-0,803	0,7	12,1
80	10	E_p^c	-0,401	1,0	8,40
80	5	E_p^c	-0,124	5,8	0,92
60	20	$E_{p/2}^c$	-0,231	2,2	14,8
60	10	$E_{p/2}^c$	-0,130	2,4	13,9
Influence de la température					
80	20	$E_{p/2}^c$	-0,362	3,2	2,84
60	20	$E_{p/2}^c$	-0,231	2,2	14,8
80	10	$E_{p/2}^c$	-0,182	3,0	4,54
60	10	$E_{p/2}^c$	-0,130	2,4	13,9
Influence du potentiel					
80	20	E_p^c	-0,803	0,7	12,4
80	20	$E_{p/2}^c$	-0,362	3,2	2,91
80	10	E_p^c	-0,401	1,0	8,40
80	10	$E_{p/2}^c$	-0,182	3,0	4,54

Tableau 5.7 – Densité de courant j_{max} , temps t_{max} , densité de nucléi N_0 en fonction de la concentration, du potentiel et de la température
EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2mm)

L'ordre de grandeur de la densité de nucléi obtenue dans le cas de la formation de Te(0) sur substrat de Pt est de 10^7 - 10^8 nucléi par cm². Les valeurs sont proches de celles obtenues par Huang et al. [151] dans le cas de la nucléation de cadmium sur platine et tungstène dans le liquide ionique ZnCl₂:EMImCl 50:50 (mol:mol) (entre $8,9 \cdot 10^6$ et $2,9 \cdot 10^8$ cm⁻²). La densité de nucléi formés augmente avec la concentration. Cette évolution est probablement à relier à la quantité d'adions disponibles à la surface du substrat, plus importante lorsque l'électrolyte est plus concentré.

La densité de nucléi varie également avec la température. Les valeurs obtenues montrent que la densité de nucléi formés diminue lorsque la température augmente.

Les nucléi (ou cluster) sont composés d'un certain nombre d'atomes. Le nombre maximal d'atomes N_C dans le cluster est donné par la relation suivante [150] :

$$N_C = \frac{bs\epsilon^2}{(ze\eta)^2} \quad (5.17)$$

avec : b : facteur reliant la surface du nucléi à son périmètre ; s , surface occupée par un atome sur la surface du nucléi ; ϵ , constante dépendant de la nature chimique de l'atome ; z : nombre d'électrons échangés ; η : surtension.

Plus le nucléi sera de taille importante (N_C grand), plus la densité de nucléi sera faible. Il a été remarqué précédemment que, lorsque la température augmentait, la vague de réduction était décalée vers les potentiels moins cathodiques (cinétique plus rapide). Ceci implique que la surtension nécessaire pour déposer du Te(0) est plus faible lorsque la température augmente. N_C étant d'autant plus grand que la surtension η est faible, la taille des nucléi sera plus importante à température élevée, d'où une densité de nucléi moins importante lorsque la température de l'électrolyte augmente.

La densité de nucléi dépend également du potentiel appliqué. Elle est plus importante au potentiel de pic E_p^c qu'au potentiel de demi-pic $E_{p/2}^c$. La surtension est plus importante lorsque le potentiel appliqué est plus cathodique. D'après la relation 5.17, N_C sera donc plus faible au potentiel E_p^c , ce qui est cohérent avec une densité de nucléi plus importante.

D'après les valeurs de densité de nucléi obtenues, les conditions optimales pour avoir des dépôts de tellure uniformes et denses, constitués de nanofils de faible diamètre (confinement quantique), dans le mélange EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) semblent être les suivantes : concentration maximale en Te(IV) (20 mM dans ce mélange), potentiel de dépôt correspondant au potentiel de pic E_p^c , température modérée représentant un bon compromis entre la vitesse de diffusion et la densité de nucléi (60°C). Ces conditions permettent d'avoir une densité de nucléi maximale (parmi les conditions étudiées).

5.2.2 Dépôt électrochimique

Il a été montré précédemment dans le chapitre 4 que les dépôts de Te(0) obtenus dans le liquide ionique EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 20 mM de Te(IV) à 80°C étaient constitués de nanofils autosupportés. Les nanofils synthétisés par voie électrochimique sont généralement obtenus à l'aide d'une membrane nanoporeuse minérale alumine (AAO pour anodic aluminum oxide) ou organique (polymères comme le polycarbonate, le polyimide...) après métallisation d'une des faces de la membrane d'une couche d'un matériau conducteur par pulvérisation cathodique ; cette couche sert de substrat pour l'électrodéposition des nanofils (figure 5.15).

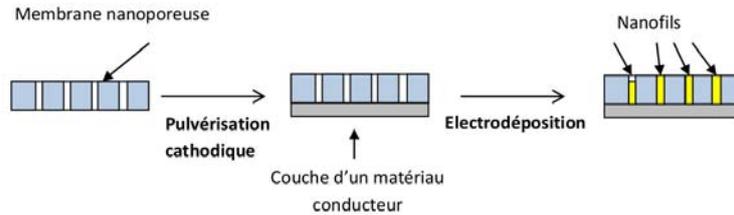


FIGURE 5.15 – Utilisation de membranes nanoporeuses pour la synthèse de nanofils par voie électrochimique

Des nanofils de $\text{Te}(0)$ ont déjà été synthétisés par voie électrochimique à l'aide membranes nanoporeuses. Zhao et al. [152] ont déposé dans des membranes AAO des nanofils de diamètre 60 nm et de longueur 40 μm avec une vitesse de déposition de 1,6 $\mu\text{m}/\text{h}$ à partir d'une solution aqueuse contenant 0,4 mM de $\text{Te}(\text{IV})$. Les nanofils sont monocristallins et croissent selon la direction [001]. Cependant, la synthèse de nanofils à l'aide de membranes nanoporeuses nécessite de nombreuses étapes, engendrant notamment un coût supplémentaire par rapport à la synthèse de nanofils auto-supportés. De plus, les nanofils sont encapsulés dans les pores de la membrane, ce qui limite leur utilisation et peut avoir une incidence sur les propriétés physico-chimiques recherchées. Le dépôt électrochimique de nanofils de Te sans membrane a été déjà réalisé par She et al. [153] à partir d'une solution de KOH 1 M à 85°C contenant 10 mM de $\text{Te}(\text{IV})$ sur une plaque d'ITO (Indium Tin Oxide). Un mélange de nanofils et de nanotubes de diamètre compris entre 50 et 500 nm sont obtenus au bout de 30 min. Leur longueur varie de plusieurs micromètres à plusieurs dizaines de micromètres. L'analyse des dépôts par microscopie électronique en transmission a montré que les nanostructures étaient monocristallines et que leur axe de croissance était [001]. Ceci est un résultat intéressant, cependant la faible solubilité de $\text{Te}(\text{IV})$ en milieu aqueux est un inconvénient important.

5.2.2.1 Influence de la température

Morphologie des dépôts

La synthèse de films de Te élémentaire a été réalisée dans le liquide ionique $\text{EOPipTFSI}:\text{EOPipBr}$ 95:5 (mol:mol) contenant 20 mM de $\text{Te}(\text{IV})$ au potentiel du pic cathodique (E_p^c) correspondant à la réduction de $\text{Te}(\text{IV})$ en $\text{Te}(0)$ pour différentes valeurs de température (figure 5.16). La densité de coulomb fournie pour chaque dépôt est égale à 2 C/cm².

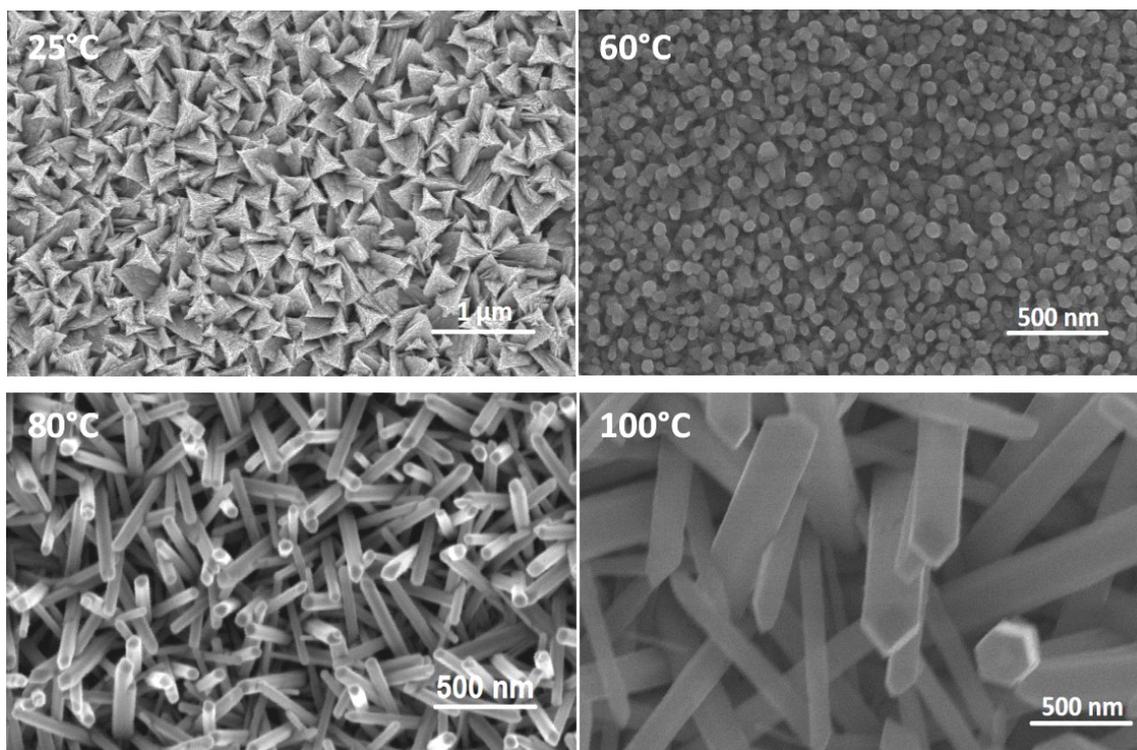


FIGURE 5.16 – Analyse par microscopie électronique à balayage de dépôts de Te(0) obtenus à différentes températures
EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol), Pt, [Te(IV)]=20 mM, E_p^c , 2C/cm²

La morphologie du dépôt varie avec la température. A 25°C, le dépôt est constitué de grains à symétrie ternaire, symétrie présente dans la structure cristallographique hexagonale du tellure, groupe spatial P3₁21 (figure 5.17).

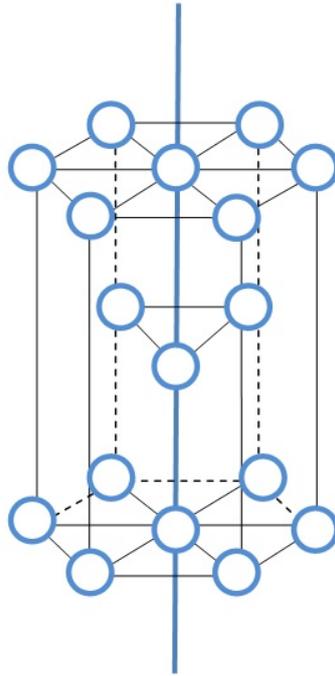


FIGURE 5.17 – Structure hexagonale du Te - Groupe spatial P3₁21

A 60°C, 80° et 100°C, le dépôt est constitué de nanofils. La formation de nanofils a été confirmée par l'analyse de la vue en coupe de l'échantillon (figure 5.18)

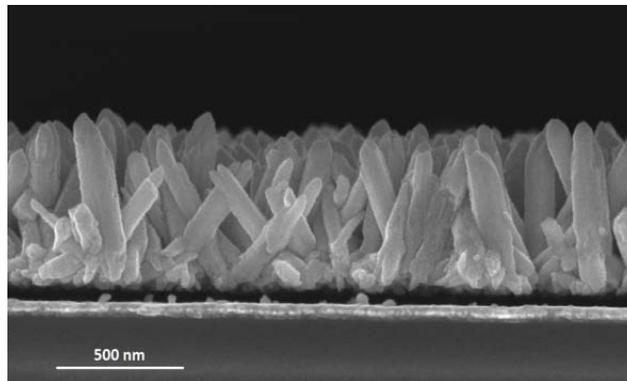


FIGURE 5.18 – Vue en coupe par microscopie électronique à balayage d'un dépôt de Te EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt, 2 C/cm², E_p^c, 60°C

A 60°C, les nanofils sont perpendiculaires au substrat. A 80°C et 100°C, les nanofils sont répartis de manière aléatoire sur la surface du substrat de platine. A 100°C, un nanofil présentant une forme hexagonale, caractéristique de la structure cristallographique du Te est visible sur la figure 5.16. Les micrographies montrent que la densité de nanofils sur les substrats est plus élevée lorsque la température diminue. Ce résultat peut être corrélé avec les valeurs de densité de nucléi obtenues section 5.2.1.3 page 170.

Diamètre des nanofils

Le diamètre des nanofils a été déterminé à l'aide du logiciel GIMP 2 qui possède un utilitaire de mesure. La mesure a été réalisée sur 30 à 60 nanofils selon la densité de nanofils de l'échantillon. Les résultats obtenus pour les différentes valeurs de température sont représentés sur la figure 5.19 .

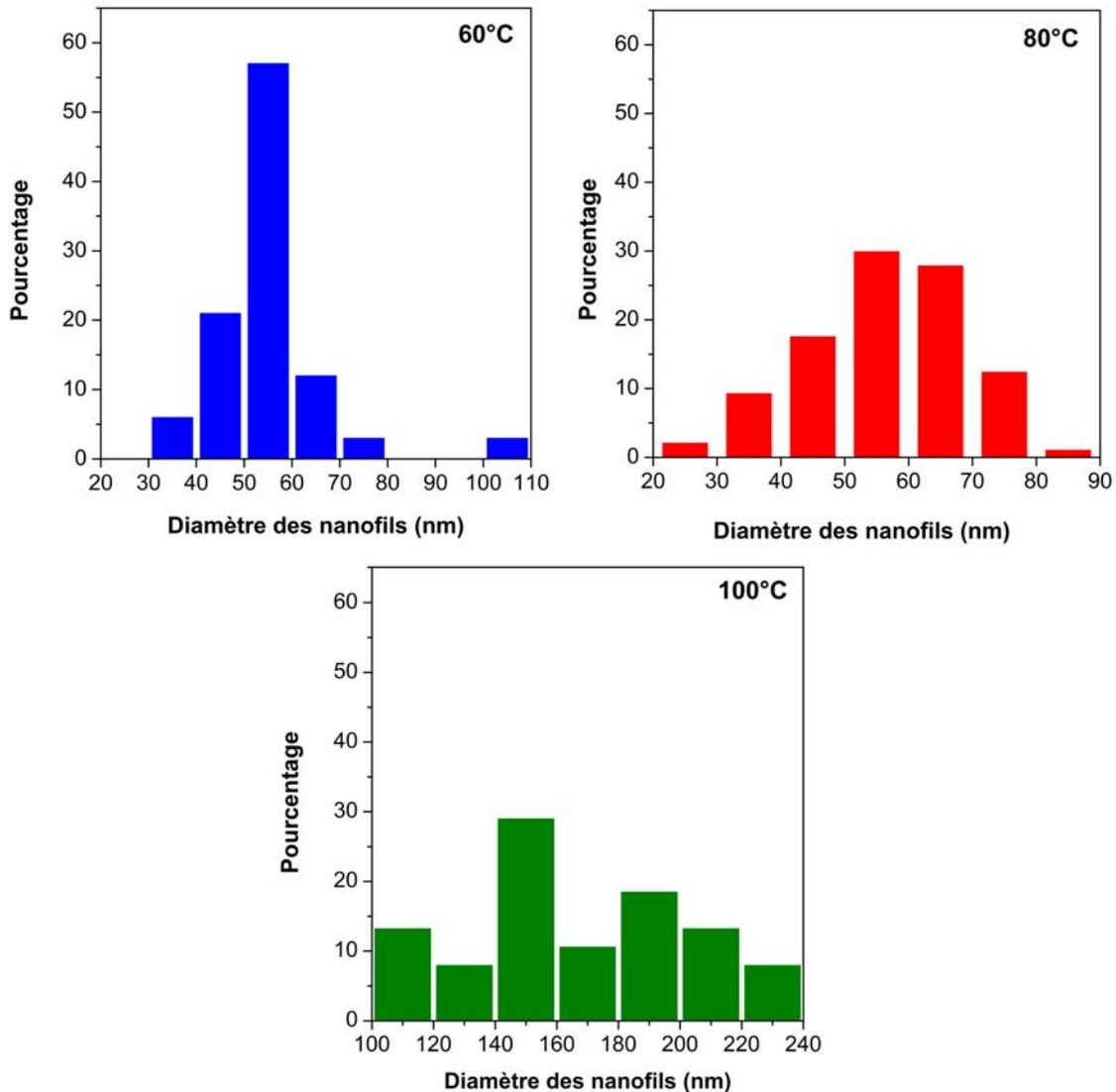


FIGURE 5.19 – Diamètre des nanofils obtenus dans le liquide ionique EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 20 mM de Te(IV) à 60°C, 80°C et 100°C (d'après les images de la figure 5.16)

Le diamètre des nanofils augmente avec la température. A 60°C, les nanofils sont de diamètre homogène compris entre 30 et 80 nm avec notamment plus de 55% des nanofils dont le diamètre est compris entre 50 et 60 nm. La longueur de ces nanofils est d'environ 620 nm sur la vue en coupe (figure 5.18). Cette valeur est inférieure à la valeur théorique de 1 μm (calculée en supposant un rendement faradique de 100%).

A 80°C, le diamètre des nanofils est moins homogène, compris entre 20 et 90 nm. Les nanofils dont

le diamètre se situe entre 50 et 60 nm sont toujours les plus nombreux mais ne représentent que 30 % environ des nanofils contre plus de 55% à 60°C. A 100°C, les nanofils présentent des diamètres plus hétérogènes et plus gros, compris entre 100 et 240 nm. Il a été remarqué la longueur des nanofils variait le long de l'échantillon. Des analyses de la vue en coupe des dépôts réalisés à 60°C ont été effectuées en deux endroits du substrat (figure 5.20).

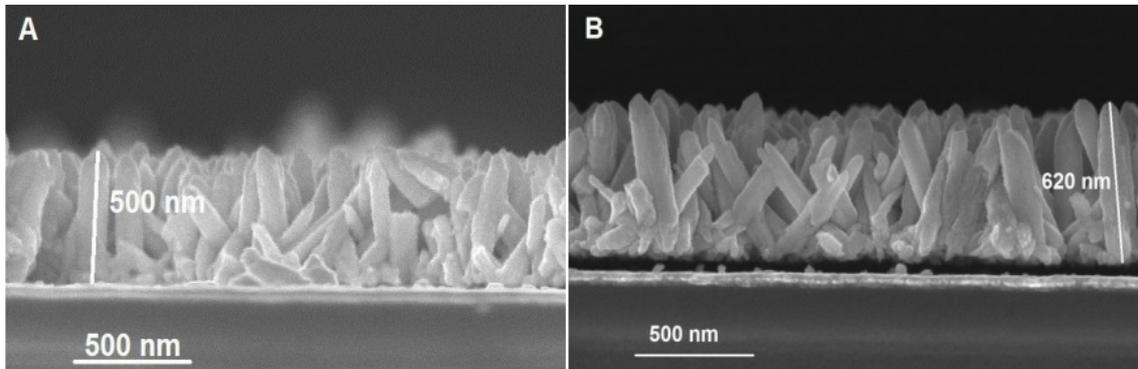


FIGURE 5.20 – Analyse par microscopie électronique à balayage de l'épaisseur du dépôt en haut (A) et en bas (B) d'un même échantillon
EOPIP:TFSL:EOPIP:Br 95:5 (mol:mol), Pt, [Te(IV)]=20 mM, 60°C, 2 C/cm², E_p^c

La longueur des nanofils augmente du haut de l'électrode vers le bas. Ceci est lié à la géométrie de la cellule, qui induit des surfaces non parallèles entre la contre-électrode et le substrat de Pt et donc des vitesses de dépôts différentes (figure 5.21).

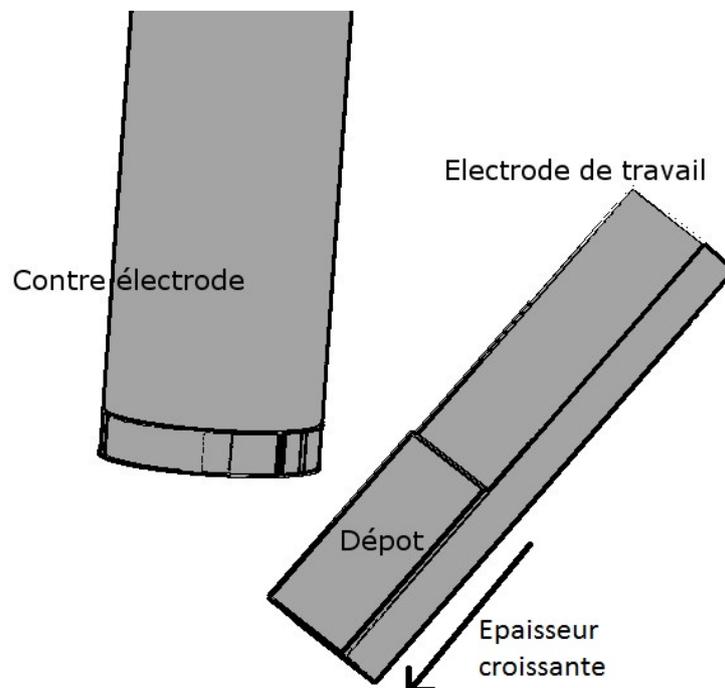


FIGURE 5.21 – Position relative de l'électrode de travail et de la contre électrode

Axe de croissance et cristallinité

Les nanofils ont été analysés par microscopie électronique en transmission (MET). Pour cela, les dépôts sont tout d'abord retirés du substrat à l'aide d'une lame de rasoir et placés dans une solution d'isopropanol (99%). Après agitation, afin de séparer les nanofils les uns des autres, puis évaporation sous hotte du solvant, afin de concentrer les nanofils dans l'isopropanol, une goutte de solvant est placée sur une grille MET en cuivre. La grille est ensuite laissée sous la hotte pendant une nuit pour évaporer la totalité de l'isopropanol (figure 5.22)

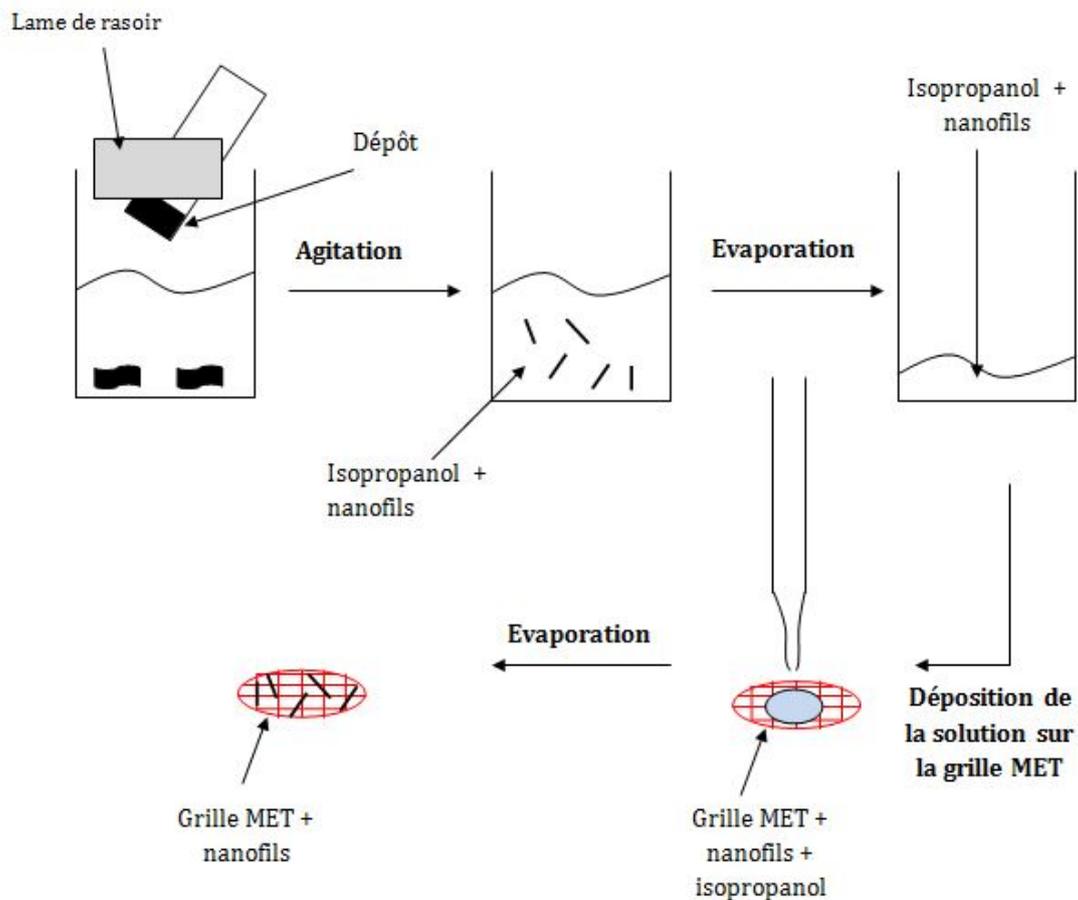


FIGURE 5.22 – Préparation des échantillons pour l'analyse des nanofils par MET

La figure 5.23 montre les images MET et les clichés de diffraction électronique correspondants pour les nanofils obtenus à 60°C et 100°C.

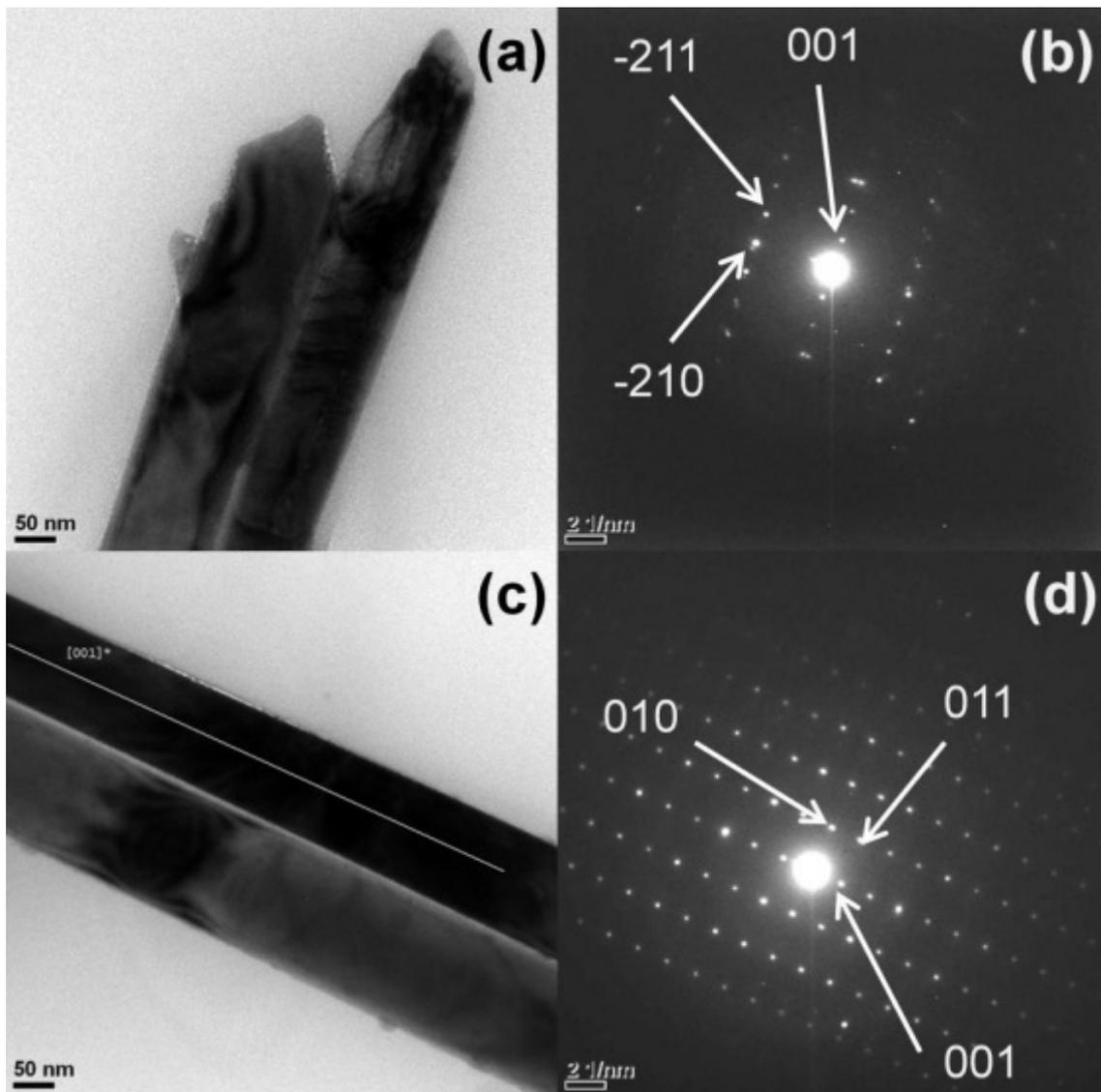


FIGURE 5.23 – Images MET et clichés de diffraction électronique de nanofils synthétisés à 60°C (a) et (b) et à 100°C (c) et (d)
 EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol), Pt, [Te(IV)]=20 mM, 2 C/cm², E_p^c

L'analyse des clichés de diffraction électronique montre que les nanofils sont monocristallins (le cliché étant typique de cet état de cristallisation). L'axe de croissance des nanofils peut être également déterminé à partir des clichés de diffraction. Il s'agit de déterminer les points de diffraction les plus proches de l'axe de zone (tache centrale) en mesurant, à l'aide du logiciel dédié au microscope, la distance d (figure 5.24) séparant les points de part et d'autre de l'axe de zone.

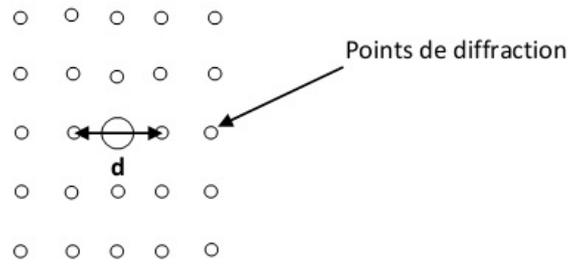


FIGURE 5.24 – Détermination de l'axe de croissance des nanofils à partir des clichés de diffraction électronique

La comparaison de cette distance avec la fiche JCPDS du tellure (n°036-1452) nous a permis de déterminer que l'axe de croissance est l'axe [001] (figure 5.25).

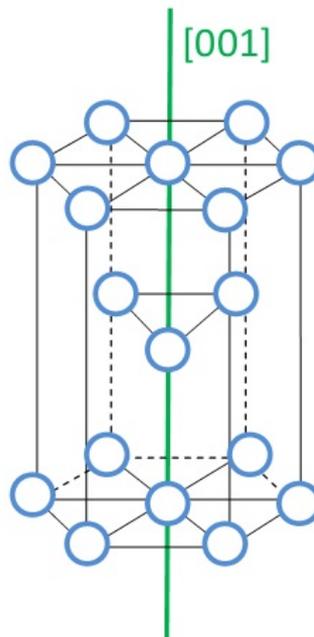


FIGURE 5.25 – Axe de croissance [001] dans la structure hexagonale du Te

Les clichés de diffraction montrent également que la cristallinité des nanofils de tellure est améliorée avec la température. En effet, le cliché de diffraction obtenu à 100°C (d) montre des points de diffraction d'ordre supérieur à celui correspondant aux nanofils obtenus à 60°C.

5.2.2.2 Influence de la teneur en bromures dans le liquide ionique EOipTFSI:EOipBr

Des essais ont pu être réalisés en l'absence d'EOipBr, malgré la faible solubilité des sels de Te(IV). Ces dépôts étaient non adhérents contrairement aux dépôts réalisés précédemment dans le mélange EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol). Il semble donc que les ions Br^- aient une influence sur l'adhérence des dépôts. Nous avons étudié l'influence de la concentration en ions bromures sur

l'électrodéposition du tellure en réalisant des dépôts pour des teneurs croissantes en EOipBr pour deux valeurs de température, 60°C et 100°C.

La figure 5.26 présente les clichés MEB obtenus à 60°C.

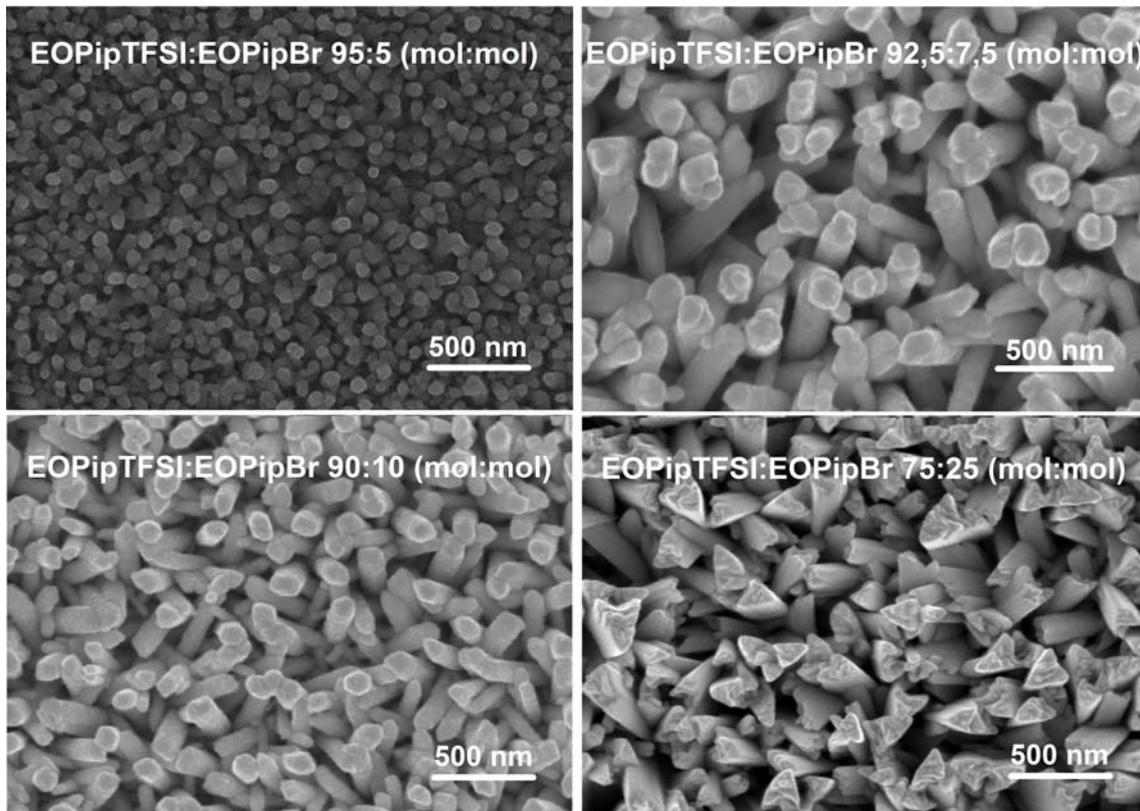


FIGURE 5.26 – Micrographie de dépôts réalisés à 60°C dans un électrolyte EOipTFSI:EOipBr avec différentes teneurs en EOipBr 2 C/cm^2 , Pt, E_p^c

Les clichés MEB des dépôts obtenus pour des teneurs en EOipBr de 7,5% et de 10% montrent qu'à 60°C les nanofils sont perpendiculaires au substrat quelle que soit la teneur en Br^- . A 25%, le dépôt est constitué de grains ayant une symétrie ternaire. Le diamètre des nanofils obtenus pour des teneurs en bromures jusqu'à 10 % a été déterminé, comme précédemment, à l'aide du logiciel GIMP 2 (figure 5.27).

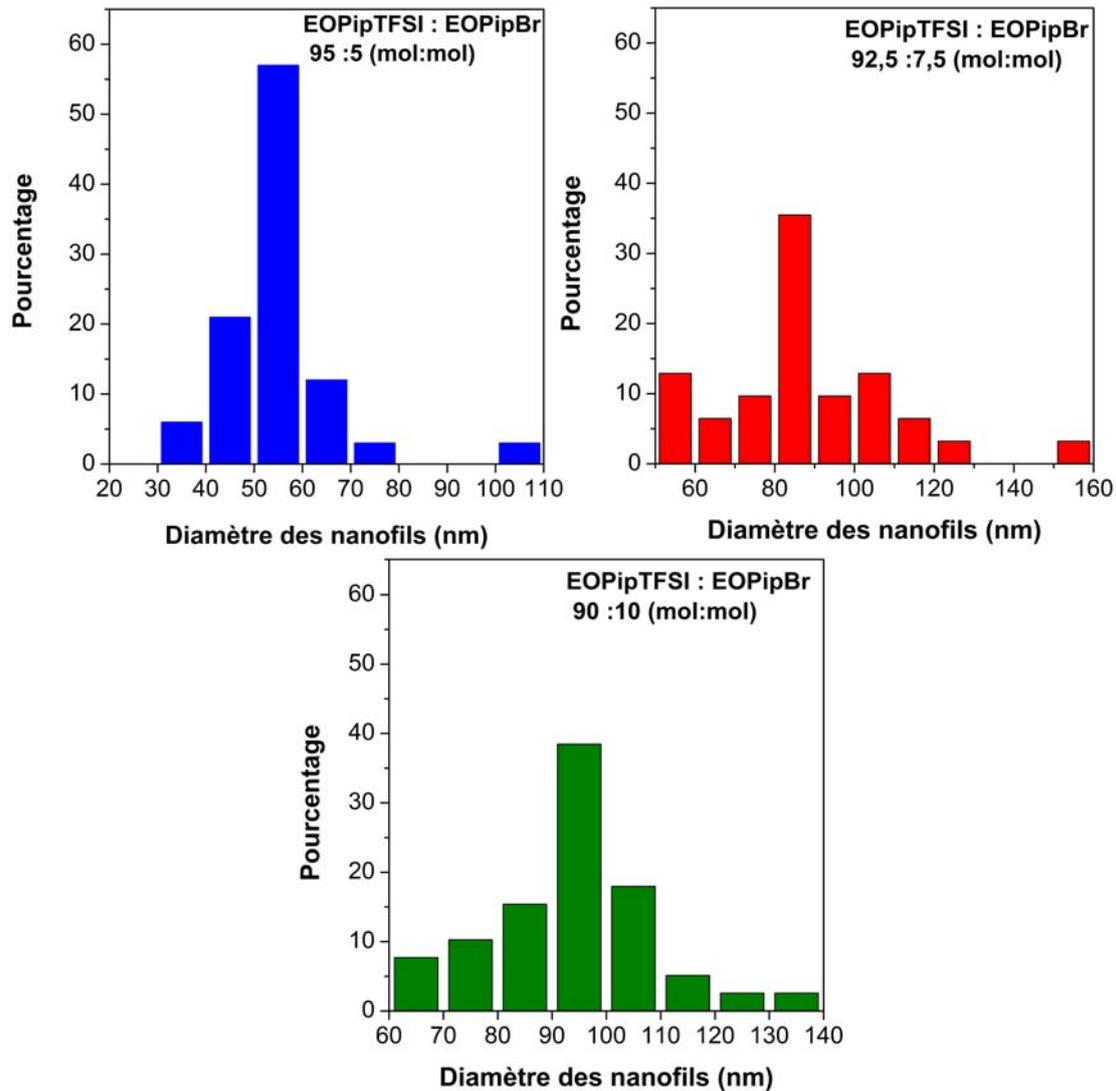


FIGURE 5.27 – Diamètre des nanofils obtenus à 60°C dans le mélange EOPipTFSI:EOPipBr avec différentes teneurs en EOPipBr, [Te(IV)] = 20 mM (d’après les images des figures 5.16 et 5.26)

Pour 5% (mol:mol), le diamètre des nanofils de tellure est compris entre 30 et 80 nm. A 7,5% (mol:mol), le diamètre est compris entre 50 et 130 nm et entre 60 et 140 nm pour 10% (mol:mol) de EOPipBr. Le diamètre des nanofils augmente donc avec la teneur en bromures et est moins homogène.

Une étude similaire a été réalisée pour les nanofils synthétisés à 100°C (figure 5.28).

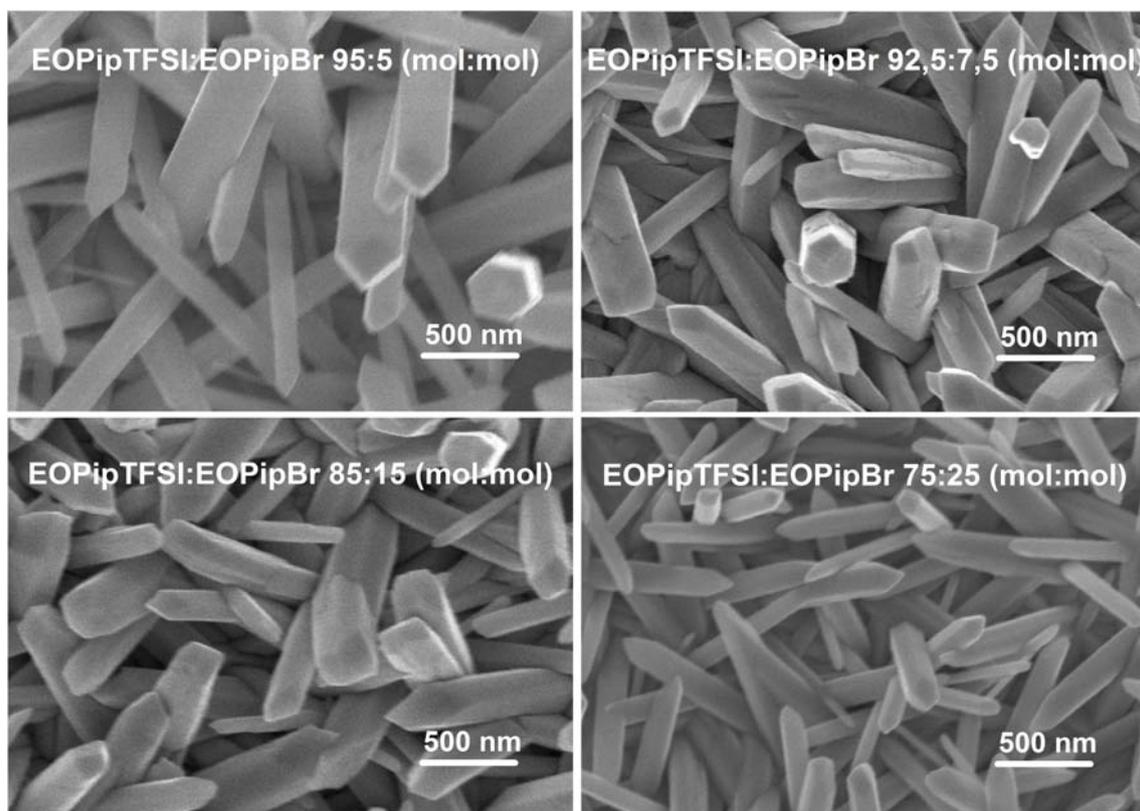


FIGURE 5.28 – Morphologie de dépôts réalisés à 100°C dans un électrolyte EOipTFSI:EOipBr avec différentes teneurs en EOipBr
 2 C/cm^2 , Pt, E_p^c

A 100°C, la morphologie des dépôts ne varie pas avec la teneur en EOipBr. Le dépôt est constitué de nanofils de diamètre variable, non perpendiculaires à la surface du substrat. L'analyse des images conduisant aux diamètres des nanofils est représentée sur la figure 5.29 .

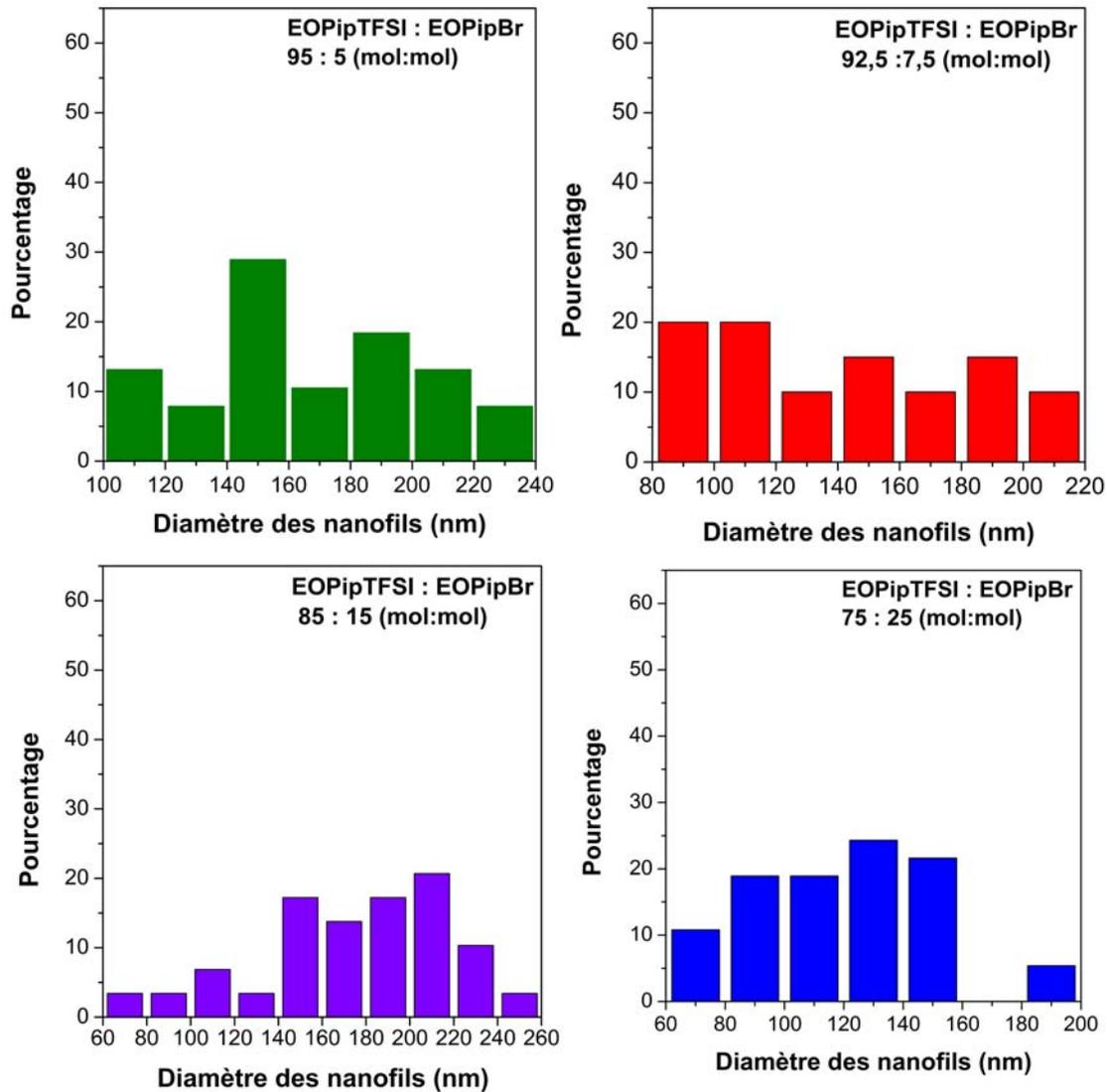


FIGURE 5.29 – Diamètre des nanofils obtenus à 100°C dans le mélange EOPipTFSI:EOPipBr avec différentes teneurs en EOPipBr, $[Te(IV)]=20$ mM (d'après les images des figures 5.16 et 5.28)

La teneur en bromures ne semble pas avoir une influence importante sur le diamètre des nanofils à 100°C. Les diamètres des nanofils restent très hétérogènes et plus élevées que ceux obtenus à 60°C. L'influence de la teneur en bromures sur l'électrodéposition est donc complexe. La présence de bromures est nécessaire pour l'adhérence des dépôts. L'influence des bromures sur la morphologie des dépôts est plus marquée à 60°C qu'à 100°C. Les bromures ont une influence sur la viscosité de l'électrolyte. En effet, la viscosité augmente lorsque la teneur en bromures augmente, notamment à basse température, ce qui peut expliquer l'influence plus marquée des bromures à 60°C qu'à 100°C. Une augmentation de la viscosité conduit à une diminution de la vitesse du transport de matière et donc une diminution de la vitesse de dépôt, paramètre ayant une influence importante sur la

morphologie.

5.2.3 Discussion

Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à la formation de nanofils de tellure sans membrane. La structure cristallographique hexagonale du tellure, fortement anisotrope, peut expliquer la formation de nanofils. Aucun nanofil n'a été observé dans les mêmes conditions expérimentales lors l'électrodéposition de bismuth, dont la structure cristallographique est rhomboédrique. Des matériaux possédant une structure cristallographique hexagonale, tels que l'oxyde de zinc (ZnO), peuvent également former des nanostructures unidimensionnelles en l'absence de membrane [154]. Enfin, She et al. [153] ont déjà observé la formation de nanofils de Te(0) dans un milieu alcalin.

D'autres paramètres entrent néanmoins en jeu dans la formation de nanofils en milieu liquide ionique. La température a une influence sur la morphologie des dépôts. A 25°C, le dépôt est constitué de grains présentant une symétrie ternaire alors qu'à 60°C, 80°C et 100°C, des nanofils sont obtenus dont le diamètre augmente avec la température.

L'augmentation de la température provoque une diminution rapide de la viscosité. De cette diminution résulte une augmentation de la vitesse de transport des espèces vers l'électrode ($D=5,0.10^{-8}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 60°C et $D=30,8.10^{-8}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 100°C) et donc de la vitesse de dépôt (190 nm.h⁻¹ à 60°C et 760 nm.h⁻¹ à 100°C). La diminution de la viscosité pourrait donc augmenter la vitesse de croissance latérale des nanofils et être à l'origine de l'augmentation de leur diamètre.

La température semble avoir également un effet sur la densité de nanofils à la surface de l'électrode. Celle-ci diminue lorsque la température augmente, en cohérence avec l'évolution de la densité de nucléi formés au début de l'électrodéposition (paragraphe 5.2.1.3).

La présence des ions bromure impacte également l'électrodéposition de Te(0). En l'absence de EO-PipBr dans le liquide ionique EOPipTFSI, le dépôt formé n'est pas adhérent. La présence de bromures peut entraîner l'adsorption de composés halogénés $\text{Te}_x\text{Br}_y^{4x-y}$ sur des sites de croissances particuliers. Fu et al. [155] ont montré que BiCl_3 s'adsorbait de façon ordonnée sur un substrat d'or Au (111) dans le liquide ionique BMImBF₄. Les halogénures peuvent également jouer le rôle d'agents inhibiteurs lors de la croissance selon certaines directions de l'espace. Liao et al. [156] suggèrent que les agents inhibiteurs ont des interactions différentes selon les faces cristallographiques de l'élément déposé. La croissance selon une face cristallographique sera d'autant plus faible que l'interaction entre cette face et l'agent inhibiteur sera importante. L'adsorption d'espèces sur les faces cristallographiques parallèles à la direction [001] pourrait contribuer à la croissance préférentielle des grains

selon cet axe. Cette hypothèse devra être étudiée en limitant la teneur en bromures plutôt qu'en l'augmentant. Au delà de 5% (mol:mol), la teneur en Br^- semble en effet n'avoir que peu d'influence sur la morphologie des dépôts.

L'électrodéposition peut être également influencée par la nature des ions constituant le liquide ionique, susceptibles de jouer sur la structure de la double couche à l'interface électrode/électrolyte. En effet, on trouve dans la littérature récente les travaux d'Endres et al. [157] qui démontrent par microscopie à force atomique l'adsorption des ions du liquide ionique sur le substrat. Ces ions pourraient jouer le rôle d'agents couvrants. Récemment, Perkin [158] a été montré que les liquides ioniques pouvaient jouer le rôle d'agents stabilisants pour la synthèse de nanoparticules ou de films nanostructurés. Cette propriété serait améliorée lorsqu'on augmente le caractère amphiphile du liquide ionique (la partie hydrophile serait l'azote quaternaire et la partie hydrophobe les chaînes alkyles). Lorsqu'on augmente la longueur de la chaîne, on favorise la formation de particules de plus petite taille. En effet, une longueur de chaîne plus grande induit une répulsion stérique plus importante et limite donc le contact de deux particules pouvant coalescer. Cela pourrait être vérifié en faisant varier la longueur des chaînes alkyles du cation et en vérifiant l'influence de ce paramètre sur la morphologie des dépôts de Te.

5.2.4 Conclusion sur l'électrodéposition de Te

Afin de déterminer les conditions optimales pour les dépôts, la nucléation a été étudiée par chronoampérométrie. Elle a montré que la nucléation de Te sur platine tend vers une nucléation de type 3D instantanée (sauf lorsque l'électrolyte est faiblement concentré). Les nucléis sont donc tous formés dès le début de l'électrodéposition et croissent selon toutes les directions de l'espace. La densité de nucléi formés dépend de la température, du potentiel et de la concentration. Celle-ci augmente avec le potentiel et la concentration et diminue avec la température. Une concentration élevée, une surtension importante et une température modérée sont donc les conditions qui devraient conduire à une forte densité de nanofils de faible diamètre.

Les études d'électrodéposition confirment cette tendance. Des nanofils de diamètre homogène de l'ordre de 55 nm ont pu être obtenus à 60°C pour une concentration en Te(IV) de 20 mM au potentiel de pic. L'étude par microscopie électronique en transmission a montré que les nanofils obtenus sont monocristallins et que leur axe de croissance est la direction [001]. Ce résultat est intéressant puisque ces nanofils pourraient servir de substrat afin de réaliser des nanostructures de type cœur-coquille (cœur en Te) avec du Bi ou du La pour des applications thermoélectriques. Cependant,

d'autres paramètres restent encore à être explorés. Des liquides ioniques avec des chaînes alkyles de longueurs différentes doivent être étudiés afin de déterminer si la structure du liquide ionique a une influence sur la morphologie des dépôts de Te. L'influence du potentiel devra également être étudiée. L'application d'un potentiel moins cathodique à 60°C pour une concentration de Te(IV) de 20 mM permettrait peut-être de diminuer la densité de nucléi et donc d'obtenir des nanofils plus espacés, ce qui pourrait être intéressant pour la synthèse de structures de type cœur-coquille. L'étude de l'influence de teneurs en bromures plus faibles devra être menée afin de déterminer si la présence de ces ions joue un rôle sur la morphologie des dépôts. Les premiers instants de croissance (faible quantité déposée) pourront être étudiées pour mieux comprendre le mécanisme de formation des nanofils de Te. Finalement, la géométrie de la cellule doit être améliorée. En effet, la disposition variable des électrodes entre les différentes expériences ainsi que le mauvais parallélisme de l'électrode de travail et de la contre-électrode mènent à des résultats parfois non reproductibles.

Conclusion

Les matériaux de la famille des tellures de bismuth Bi_2Te_3 présentent les meilleures propriétés thermoélectriques à température ambiante. Cependant, une amélioration du facteur de mérite de ces matériaux est nécessaire pour un développement de la thermoélectricité à grande échelle. L'amélioration des propriétés thermoélectriques passe par une diminution de la conductivité thermique de réseau du matériau, théoriquement par dopage avec des éléments lourds et/ou par la nanostructuration des matériaux.

L'élaboration de composés de la famille de Bi_2Te_3 par déposition électrochimique en milieu aqueux est un des thèmes majeurs de recherche du laboratoire. Cependant, le dopage par les éléments difficilement réductibles que sont les terres rares nécessite l'utilisation d'électrolytes non aqueux. Les liquides ioniques sont des sels organiques, liquides à température ambiante. Ils présentent l'avantage d'avoir une large fenêtre électrochimique permettant la déposition de matériaux réactifs. De plus, ils sont stables thermiquement et chimiquement. Ils sont également très peu volatils et ininflammables, ce qui leur vaut parfois la dénomination de solvants verts. L'objectif de ce travail était d'étudier la possibilité de synthèse de Bi_2Te_3 en milieu liquide ionique en vue de son dopage par le lanthane.

Dans un premier temps, nous avons sélectionné le liquide ionique adapté à la déposition de terres rares. Parmi les liquides ioniques testés, l'EOPipTFSI a été choisi pour sa large fenêtre électrochimique, sa faible hygroscopie et son point de fusion inférieur à la température ambiante. Il possède cependant une viscosité importante mais celle-ci décroît rapidement avec la température. Ce liquide ionique présente également l'avantage d'être facilement synthétisable au laboratoire via une synthèse en deux étapes dont le rendement est d'environ 80%.

Dans un deuxième temps, l'étude de la solubilisation des sels précurseurs des éléments constitutifs du matériau visé $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Te}_y$ a été réalisée. Le faible pouvoir coordinant de l'anion ne permet pas de solubiliser directement les sels halogénés LaX_3 , BiX_3 et TeX_4 (avec X : Cl, Br). La synthèse d'un

sel spécifique $\text{La}(\text{TFSI})_3$ a permis de solubiliser le $\text{La}(\text{III})$ à hauteur d'environ 0,2 M dans le liquide ionique. La solubilisation de $\text{Bi}(\text{III})$ et $\text{Te}(\text{IV})$ nécessite l'ajout d'une espèce complexante, Br^- , via l'ajout de l'intermédiaire de synthèse EOPipBr .

Ensuite, la synthèse du composé binaire Bi_2Te_3 a été étudiée en milieu liquide ionique à 80°C . Le comportement électrochimique des mélanges d'ions $\text{Bi}(\text{III})+\text{Te}(\text{IV})$ est plus complexe qu'en milieu aqueux. Il se compose de plusieurs signaux cathodiques et anodiques dont le nombre et l'intensité varie en fonction du rapport $\frac{[\text{Bi}(\text{III})]}{[\text{Te}(\text{IV})]}$. L'étude voltampérométrique du comportement électrochimique des mélanges en fonction du rapport $\frac{[\text{Bi}(\text{III})]}{[\text{Te}(\text{IV})]}$ ainsi que du potentiel d'inversion du sens de balayage a permis de mieux comprendre les réactions ayant lieu aux différents pics cathodiques et anodiques. Des expériences complémentaires sont cependant nécessaires afin de confirmer certaines hypothèses.

La déposition électrochimique a été étudiée pour différents rapports de concentration au pic correspondant à la déposition de composés de type Bi_xTe_y . Le composé stœchiométrique Bi_2Te_3 a pu être élaboré pour un rapport de concentration $\frac{[\text{Bi}(\text{III})]}{[\text{Te}(\text{IV})]}$ égal à 2,8. Des dépôts de plusieurs micromètres ont été obtenus. Cependant, les analyses MEB et EDX révèlent une inhomogénéité de la morphologie et de la composition sur un même échantillon, inhomogénéité due à des lignes de courant non parallèles. Les travaux ultérieurs devront porter sur l'amélioration de la morphologie et de la composition de ces dépôts ainsi qu'à l'étude des propriétés thermoélectriques des couches minces synthétisées. La synthèse du composé ternaire $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Te}_y$ devra ensuite être étudiée.

Enfin, l'étude approfondie du système électrochimique $\text{Te}(\text{IV})/\text{Te}(0)$ a été menée, les premières observations par MEB ayant révélé que les dépôts de $\text{Te}(0)$ étaient constitués de nanofils. La détermination de la vitesse de transfert de charge montre que le système est quasi-réversible et que sa cinétique évolue avec la température (augmentation de la vitesse de transfert de charge avec la température). L'étude du transport de matière par diverses méthodes électrochimiques met en évidence une faible vitesse de diffusion des espèces dans les liquides ioniques ($D=1,69.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour $\text{Te}(\text{IV})$ à 25°C dans le mélange $\text{EOPipTFSI}:\text{EOPipBr}$ 95:5 (mol:mol) contre $10^{-5}-10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ en milieu aqueux).

L'étude de la nucléation par chronoampérométrie a révélé que la nucléation est de type 3D instantané dans la majorité des conditions expérimentales étudiées (concentration, température, potentiel). Le calcul des densités de nucléi a montré également que des dépôts avec une forte densité de nano-

films devraient être obtenus au potentiel de pic, à une température modérée pour une concentration en Te(IV) maximale dans le mélange EOPIP:TFSI:EOPIP:Br 95:5 (mol:mol). Ceci est confirmé par l'analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage des dépôts de Te(0) réalisés dans différentes conditions expérimentales. La densité de nanofils est maximale à 60°C à E_p^c pour $[\text{Te(IV)}]=20$ mM (limite de solubilité). L'analyse par microscopie électronique en transmission a montré que les nanofils sont monocristallins et croissent selon la direction [001].

L'origine de la nanostructuration des dépôts est encore inconnue. L'étude de l'influence des bromures sur l'électrodéposition du Te(0) doit être approfondie. L'augmentation de la teneur en bromures par rapport à la teneur initiale de 5% mol. n'a pas montré une influence importante et des teneurs plus faibles doivent donc être testées. La morphologie peut dépendre de la nature des ions constitutifs du liquide ionique. L'évolution de la morphologie en fonction de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation devra être étudiée.

Finalement, la valorisation des nanofils sous la forme de composés de type cœur-coquille (cœur en Te(0), coquille en La(0) ou Bi(0)) pourra être envisagée; cette forme pouvant, selon la théorie, conduire à de bonnes propriétés thermoélectriques.

Annexe 1 : Synthèse et caractérisations des liquides ioniques

Produits et solvants

La 1-éthylpipéridine (99 %), le bromobutane (98%+), le bromooctane (98%+) ont été fournis par Alfa Aesar. La 1-méthylpyrrolidine (99%), la 1-méthylpipéridine (99%) et l'acétonitrile (Grade HPLC) ont été fournis par Sigma Aldrich. Le cyclohexane (100%) a été fourni par VWR, le dichlorométhane (99,8%) par Carlo Erba. Le sel LiTFSI (99%) a été fourni par IOLITEC.

Distillation des réactifs

Avant utilisation, les réactifs sont distillés sous pression réduite. Voici un récapitulatif des conditions de pression et de température de l'évaporateur rotatif :

- Ethylpipéridine : 70°C, 120 mbar
- Methylpipéridine : 70°C, 300 mbar
- Bromobutane : 70°C, 300 mbar
- Bromooctane : 96°C, 10 mbar
- Cyclohexane : 70°C, 425 mbar
- Dichlorométhane : 70°C, pression ambiante

Caractérisations physico-chimiques des liquides ioniques

Viscosité

La viscosité des liquides ioniques de seconde génération a été déterminée à l'aide du viscosimètre AMVn, Anton Paar.

Méthode :

On applique la température de mesure pendant 225 s afin d'être sûr d'avoir une température stable.

Puis, on mesure 8 fois la viscosité pour avoir une valeur moyenne.

Capillaires utilisées :

- Diamètre 4 mm - Gamme de viscosité 80 - 2500 mPa.s
- Diamètre 3 mm - Gamme de viscosité 20 - 230 mPa.s

Mesure de viscosité										
Température	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
Capillaire	4	4	4	4 3	4 3	4 3	3	3	3	3
Angle(°)	80	70	70	60 30	60 30	60 30	30	30	30	30

Détermination de la teneur en eau

La teneur en eau dans les liquides ioniques a été mesurée à l'aide d'un système Karl-Fischer coulométrique (KFC 831, Metrohm). La consigne avant mesure de la teneur est de 10 $\mu\text{g}/\text{min}$.

Analyse thermogravimétrique

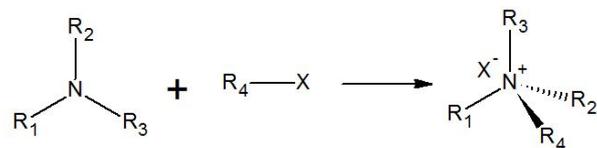
Les analyses thermogravimétriques (ATG et DSC) ont été réalisées à l'aide du système Netzsch STA 449 F3.

Protocole pour la mesure de température de fusion (ou transition vitreuse) et de température de dégradation :

- **Température de départ** - Initial - 20°C
- **Montée en température pour séchage** - Dynamique - 140°C - 20 K/min
- **Séchage** - Isotherme - 140°C - 3 h
- **Descente en température à l'aide de l'azote liquide** - Dynamique - -170°C - LN2 Cooling
- Cooling power 20%
- **Stabilisation de la température** - Isotherme - -170°C - LN2 Cooling - Cooling power 20% - 10 min
- **Montée en température** - Dynamique - 400°C - 5K/min
- **Température de sécurité** - Final - Emergency Reset Temp - 410°C
- **Descente en température à la fin de l'expérience** - Final Standby - 20°C - 40K/min

Synthèse des liquides ioniques de première génération

Réaction générale :



Amine tertiaire : Alkylimidazole, alkylpyrrolidine, alkylpipéridine etc. R - X : Halogénoalcane

FIGURE 30 – Schéma général de la réaction de Menshutkin

Synthèse du bromure de 1-éthyl,1-octylpipéridinium - EOPipBr

Mode opératoire

A 300 mL d'acétonitrile, 1,3 éq. d'éthylpipéridine (44 g, 0,390 mol) est ajouté sous agitation magnétique. Le mélange est désoxygéné par de l'argon pendant 10 min. 1 éq. de bromooctane (58 g, 0,3 mol) est également désoxygéné de la même manière, séparément. On mélange ensuite l'éthylpipéridine dans l'acétonitrile avec le bromooctane. Le mélange est porté à reflux, sous argon, à 80°C pendant 24 h. La solution orangée est refroidie à température ambiante. Le solvant et l'excès d'éthylpipéridine sont évaporés sous pression réduite. Le solide obtenu est lavé avec de l'acétate d'éthyle (3 fois 350 mL) puis avec du cyclohexane (250 mL) puis une dernière fois avec 350 mL d'acétate d'éthyle. Le solide lavé est séché sous ultravide pendant 2h. Typiquement, on obtient environ 76 g (0,249 mol, 83%) d'un solide blanc.

RMN et analyse élémentaire

RMN ¹H (CDCl₃, 300 Mhz, δ/ppm) : 0,86-0,90 (t, 3H); 1,28-1,38 (m, 13 H); 1,64-1,69 (m, 2H); 1,85-1,89 (m, 6H); 3,39-3,45 (m, 2H); 3,63-3,78 (m, 6H)

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 Mhz, δ/ppm) : 7,97 (CH₃); 14,42 (CH₃); 20,34 (3 CH₂); 21,99-31,99 (6 CH₂); 57,79-59,70 (4 CH₂)

L'analyse élémentaire du composé EOPipBr donne les résultats suivants : %C : 58,81 % wt. (Théorie : 58,82%); %H = 10,63 % wt. (Th. : 10,45%); %N = 4,57 % wt. (Th. : 4,56%); %Br = 26,08% wt. (Th. : 26,11%) Les pourcentages massiques de chaque élément correspondent à la théorie confirmant la synthèse du composé souhaité.

Synthèse du bromure de 1-butyl,1-éthylpipéridinium - BEPipBr

Mode opératoire

A 300 mL d'acétonitrile, 1,1 éq. de 1-éthylpipéridine (38 g, 0,330 mol) est ajouté sous agitation magnétique. Le mélange est désoxygéné par de l'argon pendant 10 min. 1 éq. de bromobutane (41

g, 0,3 mol) est également désoxygéné de la même manière, séparément. On mélange ensuite la 1-éthylpipéridine dans l'acétonitrile avec le bromobutane. Le mélange est porté à reflux, sous argon, à 80°C pendant 24 h. La solution orangée est refroidie à température ambiante. Le solvant et l'excès de 1-éthylpipéridine sont évaporés sous pression réduite. Le solide obtenu est lavé avec de l'acétate d'éthyle (3 fois 350 mL) puis avec du cyclohexane (250 mL) puis une dernière fois avec 350 mL d'acétate d'éthyle. Le solide lavé est séché sous ultravide pendant 2h. Typiquement, on obtient environ 70 g (0,282 mol, 94%) d'un solide blanc.

Analyses RMN

RMN ^1H (CDCl₃, 300 Mhz, δ /ppm) : 0,93 (t, 3H) ; 1,29 (t, 3 H) ; 1,39 (m, 2H) ; 1,60 (m, 2H) ; 1,78 (m, 6H) ; 3,38 (t, 2H) ; 3,58 (m, 6H)

RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 Mhz, δ /ppm) : 7,60 (CH₃) ; 13,69 (CH₃) ; 19,78 (3 CH₂) ; 20,70 (CH₂) ; 23,48 (CH₂) ; 57,55-58,63 (3 CH₂)

Synthèse du bromure de 1-méthyl,1-octylpipéridinium - MOPipBr

Mode opératoire

A 300 mL d'acétonitrile, 1,3 éq. de 1-méthylpipéridine (38 g, 0,390 mol) est ajouté sous agitation magnétique. Le mélange est désoxygéné par de l'argon pendant 10 min. 1 éq. de bromooctane (58 g, 0,3 mol) est également désoxygéné de la même manière, séparément. On mélange ensuite la 1-méthylpipéridine dans l'acétonitrile avec le bromooctane. Le mélange est porté à reflux, sous argon, à 80°C pendant 24 h. La solution orangée est refroidie à température ambiante. Le solvant et l'excès de 1-méthylpipéridine sont évaporés sous pression réduite. Le solide obtenu est lavé avec de l'acétate d'éthyle (3 fois 350 mL) puis avec du cyclohexane (250 mL) puis une dernière fois avec 350 mL d'acétate d'éthyle. Le solide lavé est séché sous ultravide pendant 2h. Typiquement, on obtient environ 74 g (0,255 mol, 85%) d'un solide blanc.

Analyses RMN

RMN ^1H (CDCl₃, 300 Mhz, δ /ppm) : 0,85-0,90 (t, 3H) ; 1,25-1,37 (m, 10H) ; 1,84-1,92 (m, 8H) ; 3,35 (s, 3H) ; 3,60-3,65 (m, 4H) ; 3,80-3,84 (m, 2H)

RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 Mhz, δ /ppm) : 14,29 (CH₃) ; 20,49 (2 CH₂) ; 20,94 (CH₂) ; 22,31 (CH₂) ; 22,80 (CH₂) ; 26,64 (CH₂) ; 29,28 (CH₂) ; 29,46 (CH₂) ; 31,87 (CH₂) ; 48,68 (CH₃) ; 61,09 (2 CH₂) ; 63,20 (CH₂)

Synthèse du bromure de 1-méthyl,1-octylpyrrolidinium - MOPyrrBr

Mode opératoire

A 300 mL d'acétate d'éthyle, 1,1 éq. de 1-méthylpyrrolidine (28 g, 0,330 mol) est ajouté sous agitation

magnétique. Le mélange est désoxygéné par de l'argon pendant 10 min. 1 éq. de bromooctane (58 g, 0,3 mol) est également désoxygéné de la même manière, séparément. On mélange ensuite la 1-méthylpyrrolidine dans l'acétonitrile avec le bromooctane. Le mélange est porté à reflux, sous argon, à 80°C pendant 24 h. La solution jaune orangée est refroidie à température ambiante. Le solvant et l'excès de 1-méthylpyrrolidine sont évaporés sous pression réduite. Le solide obtenu est lavé avec de l'acétate d'éthyle (3 fois 350 mL) puis avec du cyclohexane (250 mL) puis une dernière fois avec 350 mL d'acétate d'éthyle. Le solide lavé est séché sous ultravide pendant 2h. Typiquement, on obtient environ 78 g (0,282 mol, 94%) d'un solide blanc.

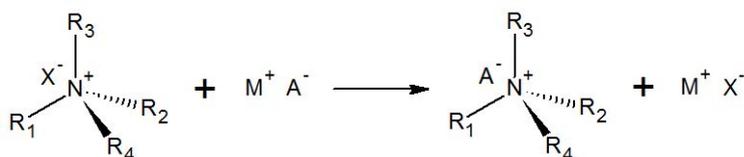
Analyses RMN

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 Mhz, δ/ppm) : 0,86-0,90 (t, 3H) ; 1,27-1,37 (m, 10H) ; 1,72-1,78 (m, 2H) ; 2,31 (s, 4H) ; 3,08 (s, 3H) ; 3,63-3,69 (m, 2H) ; 3,84-3,89 (m, 4H)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 Mhz, δ/ppm) : 14,43 (CH_3) ; 22,06 (2 CH_2) ; 22,94 (CH_2) ; 24,49 (CH_2) ; 26,80 (CH_2) ; 29,39 (CH_2) ; 29,57 (CH_2) ; 32,01 (CH_2) ; 49,08 (CH_3) ; 64,54 (2 CH_2) ; 64,81 (2 CH_2)

Synthèse des liquides ioniques de deuxième génération

Réaction générale :



Ammonium quaternaire : N-alkylimidazolium, N-alkylpipéridinium, N-alkylpyrrolidinium etc.

X^- : halogénure

M^+ : Cation alcalin

A^- : Anion BF_4^- , PF_6^- , TFSI^- etc.

FIGURE 31 – Schéma général de la réaction de métathèse anionique

Synthèse du bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl,1-octylpipéridinium - EO-PipTFSI

Mode opératoire

A 200 mL d'eau ultrapure, 1 éq. de bromure de 1-éthyl,1-octylpipéridinium (76 g, 0,249 mol) est ajouté sous agitation magnétique. 1,05 éq. de LiTFSI (75 g, 0,261 mol) est dissous dans 200 mL d'eau ultrapure, séparément. Après dissolution des deux sels, les deux solutions sont mélangées et maintenue sous agitation magnétique pendant 24 h. 200 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) sont ajoutés. La phase organique est extraite, lavée 4 fois avec 300 mL d'eau ultrapure, évaporée sous

pression réduite puis séché sous vide pendant 2h. Typiquement, 120 g (0,236 mol, 95%) d'un liquide jaune pâle est obtenu.

Analyses RMN

RMN ^1H (CDCl₃, 300 Mhz, δ /ppm) : 0,86 (t, 3H) ; 1,26-1,31 (m, 13 H) ; 1,61-1,63 (m, H) ; 1,71-1,73 (m, 2H) ; 1,85 (m, 2H) ; 3,13-3,19 (m, 2H) ; 3,28-3,36 (m, 6H)

RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 Mhz, δ /ppm) : 7,32 (CH₃) ; 14,29 (CH₃) ; 19,83 (3 CH₂) ; 21,08 ? 31,85 (6 CH₂) ; 54,11-59,32 (4 CH₂) ; 113,78-126,3 (CF₃)

Synthèse du bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-butyl,1-éthylpipéridinium - BE-PipTFSI

Mode opératoire

A 200 mL d'eau ultrapure, 1 éq. de bromure de 1-butyl,1-éthylpipéridinium (70 g, 0,282 mol) est ajouté sous agitation magnétique. 1,05 éq. de LiTFSI (85 g, 0,294 mol) est dissous dans 200 mL d'eau ultrapure, séparément. Après dissolution des deux sels, les deux solutions sont mélangées et maintenue sous agitation magnétique pendant 24 h. 200 mL de dichlorométhane (CH₂Cl₂) sont ajoutés. La phase organique est extraite, lavée 4 fois avec 300 mL d'eau ultrapure, évaporée sous pression réduite puis séché sous vide pendant 2h. Typiquement, 116 g (0,224 mol, 92%) d'un liquide jaune pâle est obtenu.

Analyses RMN

RMN ^1H (CDCl₃, 300 Mhz, δ /ppm) : 0,95 (t, 3H) ; 1,26 (t, 3 H) ; 1,36 (m, 2H) ; 1,59 (m, 2H) ; 1,68 (m, 6H) ; 1,83 (m, 4H) ; 3,15 (t, 2H) ; 3,27 (m, 6H)

RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 Mhz, δ /ppm) : 6,97 (CH₃) ; 13,37 (CH₃) ; 19,55 (3 CH₂) ; 20,79 (CH₂) ; 23,19 (CH₂) ; 53,78 ? 59,02 (4 CH₂) ; 113,52-126,3 (CF₃)

Synthèse du bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-méthyl,1-octylpipéridinium - MO-PipTFSI

Mode opératoire

A 200 mL d'eau ultrapure, 1 éq. de bromure de 1-méthyl,1-octylpipéridinium (74 g, 0,255 mol) est ajouté sous agitation magnétique. 1,05 éq. de LiTFSI (77 g, 0,268 mol) est dissous dans 200 mL d'eau ultrapure, séparément. Après dissolution des deux sels, les deux solutions sont mélangées et maintenue sous agitation magnétique pendant 24 h. 200 mL de dichlorométhane (CH₂Cl₂) sont ajoutés. La phase organique est extraite, lavée 4 fois avec 300 mL d'eau ultrapure, évaporée sous pression réduite puis séché sous vide pendant 2h. Typiquement, 110 g (0,224 mol, 88%) d'un liquide jaune pâle est obtenu.

Analyses RMN

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 Mhz, δ/ppm) : 0,87-0,91 (t, 3H) ; 1,28-1,37 (m, 10H) ; 1,71-1,75 (m, 4H) ; 1,90 (m, 4H) ; 3,06 (s, 3H) ; 3,26-3,32 (m, 2H) ; 3,35-3,39 (m, 4H)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 Mhz, δ/ppm) : 14,25 (CH_3) ; 20,16 (2 CH_2) ; 20,89 (CH_2) ; 22,00 (CH_2) ; 22,78 (CH_2) ; 26,37 (CH_2) ; 29,18 (CH_2) ; 31,81 (CH_2) ; 47,81 (CH_3) ; 61,57 (2 CH_2) ; 64,64 (CH_2) ; 113,72-126,49 (CF_3)

Synthèse du bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-méthyl,1-octylpyrrolidinium - MOPyrrTFSI*Mode opératoire*

A 200 mL d'eau ultrapure, 1 éq. de bromure de 1-méthyl,1-octylpyrrolidinium (78 g, 0,282 mol) est ajouté sous agitation magnétique. 1,05 éq. de LiTFSI (85 g, 0,268 mol) est dissous dans 200 mL d'eau ultrapure, séparément. Après dissolution des deux sels, les deux solutions sont mélangées et maintenue sous agitation magnétique pendant 24 h. 200 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) sont ajoutés. La phase organique est extraite, lavée 4 fois avec 300 mL d'eau ultrapure, évaporée sous pression réduite puis séché sous vide pendant 2h. Typiquement, 121 g (0,254 mol, 90%) d'un liquide jaune pâle est obtenu.

Analyses RMN

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 Mhz, δ/ppm) : 0,86-0,90 (t, 3H) ; 1,27-1,34 (m, 10H) ; 1,75 (m, 2H) ; 2,27 (m, 4H) ; 3,12 (s, 3H) ; 3,38-3,44 (m, 2H) ; 3,61-3,63 (m, 4H)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 Mhz, δ/ppm) : 17,11 (CH_3) ; 17,88 (CH_2) ; 18,67 (CH_2) ; 21,89 (CH_2) ; 22,88 (CH_2) ; 24,26 (CH_2) ; 26,58 (CH_2) ; 29,29 (CH_2) ; 29,33 (CH_2) ; 31,93 (CH_2) ; 48,81 (CH_3) ; 64,86 (1 CH_2) ; 64,98 (CH_2) ; 115,04-124 (CF_3)

Annexe 2 - Mesures électrochimiques

Matériel

Potentiostats et alimentation stabilisée

Les potentiostats utilisés pour les études voltampérométriques ainsi que les dépôts sont :

- PGZ 301, Radiometer (Potentiostat avec compliance de 30 V) : étude voltampérométrique, dépôts, dissolution anodique
- AMETEK Verstat 3, Princeton Applied Research (compliance 10 V) : études voltampérométriques, chronoampérométriques, chronopotentiométriques et dépôts
- PGStat 100N, Autolab (compliance 100 V) : études voltampérométriques, chronoampérométriques, chronopotentiométriques et dépôts

Une alimentation stabilisée de tension maximale de 56 V a été utilisée pour la dissolution anodique d'électrode de Bi et de Te de taille importante.

Cellules électrochimiques utilisées durant la thèse

Cellule cœur

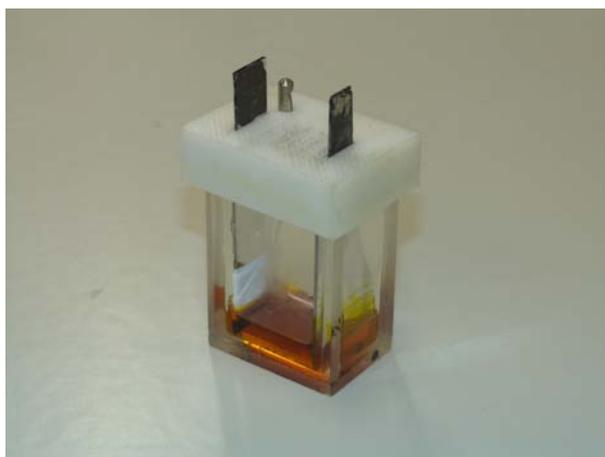
Cette cellule a été utilisée pour les études voltampérométriques chronoampérométriques, chronopotentiométriques et notamment pour les dépôts électrochimiques sur les plaques de platine de petite taille (2,5 cm).



Photographie de la cellule d'électrodéposition utilisée au cours de la thèse

Cellule avec électrodes parallèles

Cette cellule a été développée à la fin de la thèse dans le but d'améliorer l'homogénéité des dépôts.



Photographie de la cellule d'électrodéposition avec électrodes parallèles

Electrodes

Electrodes de travail

Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés au cours de la thèse selon le but de l'expérience.

- Etudes voltampérométriques, chronoampérométrie, chronopotentiométrie : Embout d'électrode tournante
 - Dépôts : Plaque de verre métallisée au Pt (Q150T ES, Quorum Technologies) Les plaques de verre sont dégraissés à l'éthanol. Après séchage à l'air ambiant, une couche de chrome (5 nm, 120 mA) est déposée au préalable pour permettre à la couche de Pt (40 ou 80 nm, 30 mA) de mieux adhérer.
-

Electrodes de référence

Un fil de platine a été utilisé comme pseudo-référence.

Contre-électrodes

Un disque de Pt de diamètre égale à 1 cm (Radiometer) a été utilisé comme contre-électrode lors des études voltampérométriques et les dépôts.

Protocoles des expériences électrochimiques

Voltampérométrie cyclique

La plupart des voltampérométries cycliques ont été réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV/s en partant du potentiel libre vers la borne cathodique puis retour vers la borne anodique.

Nucléation

La nucléation a été étudié par une méthode chronoampérométrique à $E_{p/2}^c$ et E_p^c . Fréquence d'acquisition : 1 ms. Ces potentiels ont été déterminées au préalable par voltampérométrie cyclique (5 mV/s).

Entre chaque expérience, une procédure de nettoyage électrochimique est mise en œuvre : le dépôt formé est redissous anodiquement par chronoampérométrie pendant 400s. Puis, un temps de repos de 1800s est observé.

Coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion ont été déterminés par chronopotentiométrie pour différentes valeurs de courant imposé. Ces valeurs de courant ont été déterminées par voltampérométrie cyclique à 20 mV/s. Fréquence d'acquisition : 10 ms

Même procédure de nettoyage et de repos effectuée que pour la nucléation

Les coefficients de diffusion ont également été déterminés par chronoampérométrie. On applique un potentiel 200 mV plus cathodiques par rapport que le potentiel de pic déterminé par voltampérométrie cyclique avec une vitesse de balayage de 5 mV/s. Fréquence d'acquisition : 20ms

Même procédure de nettoyage et de repos effectuée que pour la nucléation

Annexe 3 - Calcul de la constante chronopotentiométrique

Température(°C)	100			80			60		25	
Concentration (mM)	20	10	5	20	10	5	20	10	20	10
$\frac{j\tau^{1/2}}{C_0}$	155	163	162	111	116	112	74	79	36	35
	156	160	160	114	116	111	74	77	40	36
	154	163	167	114	115	111	73	80	39	35
	159	159	167	118	117	113	75	77	40	34
	161	165	166	114	118	113	74	74	41	34
	172	169	162	113	115	114	74	77	41	34
		173	170	115	118	118	75	77	40	

Constante potentiométrique $\frac{j\tau^{1/2}}{C_0}$ pour différentes conditions expérimentales

Annexe 4 - Détermination des coefficients de diffusion par la méthode de Sand corrigée

Température, °C	j , 10^4 A/cm^2	τ , s	$\tau^{1/2}$, $\text{s}^{1/2}$	$\frac{j\tau}{C_0}$, A.s.cm.mol^{-1}
100	10,5	9,87	3,14	518,4
	9,86	11,36	3,37	560,5
	8,91	14,11	3,75	628,8
	18,09	16	4,25	719,8
	7,00	24,28	4,92	850,1
	6,05	35,38	5,94	1069,9
80	6,68	12,3	3,50	410,8
	6,37	13,7	3,70	436,1
	5,73	16,80	4,10	481,6
	5,09	21,4	4,62	545,4
	4,77	24,8	4,98	591,6
	4,46	28,0	5,29	623,0
	3,83	40,6	6,37	775,8
60	4,46	11,6	3,40	258,5
	4,14	13,6	3,68	280,8
	3,82	16	4	305,6
	3,50	19,0	4,35	331,9
	3,18	22,9	4,78	364,3
	2,86	28,7	5,36	411,5
	2,55	36,2	6,01	460,8
25	1,91	14,9	3,86	142,2
	1,59	28,1	5,29	223,3
	1,5	31,4	5,60	235,0
	1,4	35,9	5,99	251,2
	1,31	42,0	6,48	274,2
	1,21	49,7	7,05	300,5
	1,11	57,3	7,57	319,3

Valeurs de la densité de courant appliquée j , le temps de transition τ et sa racine carrée, et le produit $\frac{j\tau}{C_0}$ pour différentes températures
EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), 20 mM de Te(IV)

Température, °C	j , 10^4 A/cm^2	τ , s	$\tau^{1/2}$, $\text{s}^{1/2}$	$\frac{j\tau}{C_0}$, A.s.cm.mol^{-1}
100	6,36	6,6	2,57	420,2
	5,72	7,8	2,79	446,9
	5,09	10,3	3,21	524,6
	12,7	16	3,56	565,9
	3,81	18,7	4,32	714,3
	3,5	23,3	4,82	815,8
	3,18	29,7	5,45	945,4
80	3,82	9,2	3,03	351,4
	3,5	10,9	3,30	381,6
	3,18	13	3,6	413,8
	2,86	16,7	4,08	478,4
	2,54	21,4	4,62	544,9
	2,22	26,7	5,17	594,9
	1,90	38,3	6,19	731,47
60	2,7	8,6	3,20	278,1
	2,38	10,6	3,63	315,8
	2,06	15	4,15	357,7
	1,75	19,4	4,88	417,7
	1,43	26,7	5,75	474,8
	1,27	37,3	6,78	586,2
	1,11	48	7,74	668,4
25	1,08	10,3	3,20	148,6
	1,01	12,2	3,49	165,7
	0,95	13,3	3,64	169,3
	0,76	21,4	4,62	218,0
	0,64	28,6	5,34	242,8
	0,57	36,3	6,02	277,3

Valeurs de la densité de courant appliquée j , le temps de transition τ et sa racine carrée, et le produit $\frac{j\tau}{C_0}$ pour différentes températures
EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), 10 mM de Te(IV)

Température, °C	$j, 10^4 \text{ A/cm}^2$	$\tau, \text{ s}$	$\tau^{1/2}, \text{ s}^{1/2}$	$\frac{j\tau}{C_0}, \text{ A.s.cm.mol}^{-1}$
100	1,87	18,7	4,32	702,4
	1,75	20,9	4,57	731,8
	1,65	25,4	5,04	840,8
	1,59	27,4	5,23	872,2
	1,52	29,5	5,43	901,4
	1,43	32	5,65	916,7
	1,34	440	6,32	1069,5
80	1,27	19,4	4,40	494,0
	1,14	23,7	4,86	543,2
	1,05	28	5,29	588,2
	0,95	35,3	5,94	674,2
	0,89	40	6,32	713,0
	0,76	55,8	7,47	852,6
	0,70	70,6	8,40	988,8

Valeurs de la densité de courant appliquée j , le temps de transition τ et sa racine

carrée, et le produit $\frac{j\tau}{C_0}$ pour différentes températures

EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), 5 mM de Te(IV)

Annexe 5 : Caractérisations des dépôts

Analyse par microscopie électronique

La morphologie des dépôts a été analysée à l'aide du microscope électronique à balayage Philips XL30 FEG (CC-MEM). Les dépôts sont rincés à l'acétone après sortie de la boîte à gants puis mis sur des plots métalliques adaptés au MEB à l'aide d'une pastille de scotch graphite (pastille). Afin de limiter les problèmes de "charge", les dépôts sont liés à la platine du MEB à l'aide d'un scotch de cuivre placé sur l'échantillon. Les dépôts de Bi_2Te_3 ont été analysés en mode normal (électrons secondaires, 5 kV, spot 3). Les dépôts nanostructurés de Te sont, quant à eux, analysés avec le mode haute résolution (UHR, 2 ou 5 kV, spot 2).

Les nanofils de Te ont été analysés à l'aide du microscope électronique en transmission Philips CM200, 200 keV.

Analyse par diffraction des rayons X

Les dépôts obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X avec le diffractomètre Bruker Advance 8 et le logiciel EVA. Séquence : Mise du point du Z (procédure interne CEM), acquisition du spectre (de 10 à 80°, vitesse de 1°/min, Slit V4, 40 kV, 40 mA) et étude du spectre avec le logiciel EVA après soustraction du bruit de fond (fonction "BACKGROUND") et des signaux dus à la non-monochromaticité des rayons X incidents (fonction "STRIP $K\alpha^2$ ").

Caractérisation des propriétés thermoélectriques

La mesure des propriétés thermoélectriques nécessite une préparation préalable de l'échantillon. Le dépôt de Bi_2Te_3 doit être séparé de son substrat à l'aide d'une résine. La préparation de la résine se fait en mélangeant 8 g de résine EPOFIX à 1 g de durcissant. Une fois le mélange fait, on pose la résine sur le dépôt puis on laisse sécher pendant 24h. La résine et le dépôt sont ensuite séparés du substrat à l'aide d'une lame de rasoir.

Les mesures de résistivité sont réalisés à l'aide du système HMS5300 (Microworld) grâce à la méthode des quatre points.

Le coefficient Seebeck a été déterminée à température ambiante à l'aide d'un multimètre Keithley 2700. La température du film a été mesurée à l'aide de thermocouple standard (diamètre 0,1 mm).

La différence de tension a été mesurée entre deux sondes distantes de 1 cm.

Glossaire

Acronymes des liquides ioniques

Liquides ioniques

EOPipTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de 1-éthyl,1-octylpipéridinium
EOPipBr	Bromure de 1-éthyl,1-octylpipéridinium
BEPipTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de 1-butyl,1-éthylpipéridinium
BEPipBr	Bromure de 1-butyl,1-éthylpipéridinium
MOPipTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de 1-méthyl,1-octylpipéridinium
MOPipBr	Bromure de 1-méthyl,1-octylpipéridinium
BMPipTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de 1-butyl,1-méthylpipéridinium
BMPyrTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de 1-butyl,1-méthylpyrrolidinium
OMPyrTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de 1-octyl,1-méthylpyrrolidinium
P ₂₂₂₅ TFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de triéthylpentylphosphonium
Bu ₃ He ₁ P ₁ TFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de tributylhexylphosphonium
Bu ₃ He ₁ N ₁ TFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de tributylhexylammonium
EtNH ₃ NO ₃	Nitrate d'éthylammonium
EMImAlCl ₄	Chloroaluminate de 1-méthyl,3-éthylimidazolium
EMImBF ₄	Tétrafluoroborate de 1-méthyl,3-éthylimidazolium
BMIMCl	Chlorure de 1-méthyl,3-butylimidazolium
BMIMCDCA	Dicyanimidure de 1-méthyl,3-butylimidazolium
BMIMPF ₆	Hexafluorophosphate de 1-méthyl,3-butylimidazolium
ChCl	Chlorure de choline

Ions**Cations**

$R_1R_2\text{Pyr}^+$	dialkylpyrrolidinium
$R_1\text{Py}^+$	alkylpyridinium
$P_{R_1R_2R_3R_4}^+$	tétraalkylphosphonium
$N_{R_1R_2R_3R_4}^+$	tétraalkylammonium
Ch^+	Choline
N_{2222}^+	tétraéthylammonium
N_{4444}^+	tétrabutylammonium

$R_1R_2\text{Im}^+$	dialkylimidazolium
MIm^+	1-méthyl,3-méthylimidazolium
EMIm^+	1-méthyl,3-éthylimidazolium
HIm^+	1-méthyl,3-hexylimidazolium
BIm^+	1-méthyl,3-butylimidazolium

$R_1R_2\text{Pip}^+$	dialkylpipéridinium
EMPip^+	1-éthyl,1-méthylpipéridinium
BMPip^+	1-butyl,1-méthylpipéridinium
HMPip^+	1-hexyl,1-méthylpipéridinium
MOPip^+	1-méthyl,1-octylpipéridinium

$R_1R_2\text{Pyr}^+$	dialkylpyrrolidinium
EMPyr^+	1-éthyl,1-méthylpyrrolidinium
BMPyr^+	1-butyl,1-méthylpyrrolidinium
HMPyr^+	1-hexyl,1-méthylpyrrolidinium
MOPyr^+	1-méthyl,1-octylpyrrolidinium

Anions

AlCl_3^-	chloroaluminate
BF_4^-	tétrafluoroborate
PF_6^-	hexafluorophosphate
DCA^-	diacyanamidure
NCS^-	thiocyanate
OTf^-	trifluorométhanesulfonate
TFSI^- ou $\text{N}(\text{Tf})_2^-$	bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure
FAP^-	tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate

Unités

$\mu\text{m/h}$	Micromètre par heure
$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	Millisiemens par centimètre
$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	centimètre carré par seconde
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
V	Volt
M	Mole par litre
vol:vol	Pourcentage volumique
mol:mol	Pourcentage molaire
mPa.s	Millipascal seconde
$\mu\text{V/K}$	Microvolt par Kelvin
$\text{mA}\cdot\text{cm}^2$	Milliampère par centimètre carré
$\mu\cdot\text{cm}^2$	Microampère par centimètre carré
$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	Millivolt par seconde
$\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	Coulomb par centimètre carré

Abréviations

RMN	Résonance magnétique nucléaire
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Spectrométrie à énergie dispersive
éq.	équivalent
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
ECS	Electrode à calomel saturé
ENH	Electrode normale à hydrogène
RE	Rare earth (Terres rares)

Grandeurs

C_v	Chaleur spécifique
C_0	Concentration en espèce électroactive au sein de la solution
D	Coefficient de diffusion
E_g	Energie de gap
E_p^c	Potentiel du pic cathodique
$E_{p/2}^c$	Potentiel de demi-pic cathodique
E_p^a	Potentiel du pic anodique
F	Constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
i	Courant
j	Densité de courant
j_p^c	Densité de courant du pic cathodique
k_B	Constante de Boltzmann ($1,381\cdot 10^{-23} \text{ m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
k_s	Vitesse de transfert de charge
l_g	Libre parcours moyen des phonons
L	Facteur de Lorentz
M	Masse molaire
N_A	Constante d'Avogadro ($6,022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
N_0	Densité de nucléi
n	Nombre d'électrons échangés
q	charge de l'ion
r	Rayon de l'ion
R^2	Coefficient de détermination
R	Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
T	Température
V_s	Vitesse du son
α	Coefficient de transfert de charge
ε_0	Permittivité du vide
ε	Constante diélectrique
κ	Conductivité thermique
κ_e	Conductivité thermique électronique
κ_g	Conductivité thermique phononique
η	Viscosité ou surtension
ρ	Masse volumique
σ	Conductivité électrique
\varnothing	Diamètre de l'électrode de travail
τ	Temps de transition

Formules et espèces chimiques

AgCl	Chlorure d'argent (I)
Ag	Argent
Ag ⁺	Ion argent
AlCl ₃	Chlorure d'aluminium (III)
Al	Aluminium
AcOEt	Acétate d'éthyle
Ba	Baryum
Be	Béryllium
Bi	Bismuth
Bi ₂ Te ₃	Tellure de bismuth
Bi(III)	Ion bismutheux
Bi(0)	Bismuth élémentaire
Bi(OTf) ₃	Trifluorométhanesulfonate de bismuth (III)
Bi(TFSI) ₃	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de bismuth (III)
Br ⁻	Bromure
Br ₂	Dibrome
Ca	Calcium
Ce	Cérium
CDCl ₃	Chloroforme deutérée
Cl ⁻	Ion chlorure
Cl ₂	Dichlore
Co	Cobalt
Co(TFSI) ₂	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de cobalt (II)
Cs	Césium
DMSO	Diméthylsulfoxyde
Dy	Dysprosium
Eu	Europium
Er	Erbium
F ⁻	Fluorure
F ₂	Difluor
Fc	Ferrocène
Fe ⁺	Ferricinium
Fr	Francium
Gd	Gadolinium
HCl	Acide chlorhydrique
HF	Acide fluorohydrique
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
Ho	Holmium
HOTf	acide trifluorométhanesulfonique

HTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
I ⁻	Iodure
InCl ₃	Chlorure d'indium (III)
KCl	Chlorure de potassium
K	Potassium
La(0)	Lanthane
La(III)	Ion lanthane
LaCl	Chlorure de lanthane (III)
La(OTf) ₃	Trifluorométhanesulfonate de lanthane (III)
La(TFSI) ₃	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lanthane (III)
LiCl	Chlorure de lithium
LiTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium (I)
Lu	Lutécium
Mg	Magnésium
NaCl	Chlorure de sodium (I)
N ₂	Azote
Nb	Niobium
Nd	Néodyme
Ni(TFSI) ₂	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de nickel (II)
Pm	Prométhium
Pr	Praséodyme
Pt	Platine
Ra	Radium
Rb	Rubidium
RX	Halogénoalcane
Sc	Scandium
Sm	Samarium
Sn	Etain
Sr	Strontium
Tb	Terbium
Te	Tellure
Te(IV)	Ion tellurite
Te(0)	Tellure élémentaire
HTeO ₂ ⁺	Ion tellurite
Ti	Titane
Tm	Thulium
U	Uranium
U(TFSI) ₄	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure d'uranium (IV)
W	Tungstène
Y	Yttrium
Yb	Ytterbium

Bibliographie

- [1] Paul Walden.

Bull. Acad. Sci. St. Petersburg, pages 405–422, 1914.

- [2] FH HURLEY and TP WIER.

The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature.

JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 98(5) :207–212, 1951.

- [3] RJ GALE and RA OSTERYOUNG.

Electrochemical reduction of pyridinium ions in ionic aluminum-chloride - alkylpyridinium halide ambient-temperature liquids.

JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 127(10) :2167–2172, 1980.

- [4] JS WILKES, JA LEVISKY, RA WILSON, and CL HUSSEY.

DIALKYLIMIDAZOLIUM CHLOROALUMINATE MELTS - A NEW CLASS OF ROOM-TEMPERATURE IONIC LIQUIDS FOR ELECTROCHEMISTRY, SPECTROSCOPY, AND SYNTHESIS.

INORGANIC CHEMISTRY, 21(3) :1263–1264, 1982.

- [5] JS WILKES and MJ ZAWOROTKO.

AIR AND WATER STABLE 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BASED IONIC LIQUIDS.

JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-CHEMICAL COMMUNICATIONS, (13) :965–967, JUL 1 1992.

- [6] A. P. Abbott, K. S. Ryder, and U. Koenig.

Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids.

TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING, 86(4) :196–204, JUL 2008.

- [7] A. P. Abbott, K. El Ttaib, K. S. Ryder, and E. L. Smith.

Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids.

- TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING*, 86(4) :234–240, JUL 2008.
- [8] A. P. Abbott, J. C. Barron, and K. S. Ryder.
Electrolytic deposition of Zn coatings from ionic liquids based on choline chloride.
TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING, 87(4) :201–207, JUL 2009.
- [9] Natalia V. Plechkova and Kenneth R. Seddon.
Applications of ionic liquids in the chemical industry.
CHEMICAL SOCIETY REVIEWS, 37(1) :123–150, 2008.
- [10] M Freemantle.
BASF'S smart ionic liquid.
CHEMICAL & ENGINEERING NEWS, 81(13) :9, MAR 31 2003.
- [11] KR Seddon.
Ionic liquids - A taste of the future.
NATURE MATERIALS, 2(6) :363–365, JUN 2003.
- [12] M Maase and K Massonne.
Biphasic acid scavenging utilizing ionic liquids : The first commercial process with ionic liquids.
In Rogers, RD and Seddon, KR, editor, *IONIC LIQUIDS IIB : FUNDAMENTALS, PROGRESS, CHALLENGES AND OPPORTUNITIES : TRANSFORMATIONS AND PROCESSES*, volume 902 of *ACS SYMPOSIUM SERIES*, pages 126–132, 1155 SIXTEENTH ST NW, WASHINGTON, DC 20036 USA, 2005. Amer Chem Soc, AMER CHEMICAL SOC.
Symposium on Ionic Liquids - Fundamentals, Progress, Challenges and Opportunities held at the 226th American-Chemical-Society National Meeting, New York, NY, SEP 07-11, 2003.
- [13] Y Chauvin, H Olivier, CN Wyrvalski, LC Simon, and RF deSouza.
Oligomerization of n-butenes catalyzed by nickel complexes dissolved in organochloroaluminate ionic liquids.
JOURNAL OF CATALYSIS, 165(2) :275–278, JAN 15 1997.
- [14] N Menschutkin.
The influence of indifferent solvents in the alkylation of organic bases.
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, 38(Part 3) :2465–2466, 1905.
- [15] P Nockemann, K Binnemans, and K Driesen.
Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications.
-

- CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 415(1-3) :131–136, OCT 24 2005.
- [16] Giovanni B. Appetecchi, Silvera Scaccia, Cosimo Tizzani, Fabrizio Alessandrini, and S. Passerini.
Synthesis of hydrophobic ionic liquids for electrochemical applications.
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 153(9) :A1685–A1691, 2006.
- [17] Martyn J. Earle, Charles M. Gordon, Natalia V. Plechkova, Kenneth R. Seddon, and Thomas Welton.
Decolorization of ionic liquids for spectroscopy.
ANALYTICAL CHEMISTRY, 79(2) :758–764, JAN 15 2007.
- [18] Hilgers C Wassercheid P Davis JH Jr, Gordon CM.
Ionic liquids in synthesis, chapter Chap 2.
Wiley-Weinheim, 2003.
- [19] Mac Farlane D. Clare B., Sirwardana A.
Topics in Current Chemistry, chapter Synthesis, Purification and Characterization of ionic liquids, pages 1–40.
Springer, 2009.
- [20] Mac Farlane D. Endres F., Abbott AP.
Electrodeposition from Ionic Liquids, chapter Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications, page 48.
Wiley-ICH, 2008.
- [21] JD Holbrey and KR Seddon.
The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates ; ionic liquids and ionic liquid crystals.
JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-DALTON TRANSACTIONS, (13) :2133–2139,
JUL 7 1999.
- [22] HL Ngo, K LeCompte, L Hargens, and AB McEwen.
Thermal properties of imidazolium ionic liquids.
THERMOCHIMICA ACTA, 357 :97–102, AUG 14 2000.
26th North-American-Thermal-Analysis-Society Conference, CLEVELAND, OHIO, SEP 13-15, 1998.
- [23] P Bonhote, AP Dias, N Papageorgiou, K Kalyanasundaram, and M Gratzel.
Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts.
-

- INORGANIC CHEMISTRY*, 35(5) :1168–1178, FEB 28 1996.
- [24] DR MacFarlane, J Golding, S Forsyth, M Forsyth, and GB Deacon.
Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion.
CHEMICAL COMMUNICATIONS, (16) :1430–1431, AUG 21 2001.
- [25] NV Ignat'ev, U Welz-Biermann, A Kucheryna, G Bissky, and H Willner.
New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions.
JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, 126(8) :1150–1159, AUG 2005.
- [26] S Carda-Broch, A Berthod, and DW Armstrong.
Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid.
ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY, 375(2) :191–199, JAN 2003.
- [27] Giovanni B. Appetecchi, Maria Montanino, Daniela Zane, Maria Carewska, Fabrizio Alessandrini, and Stefano Passerini.
Effect of the alkyl group on the synthesis and the electrochemical properties of N-alkyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids.
ELECTROCHIMICA ACTA, 54(4) :1325–1332, JAN 30 2009.
- [28] F Endres.
Ionic liquids : Solvents for the electrodeposition of metals and semiconductors.
CHEMPHYSCHEM, 3(2) :144+, FEB 15 2002.
- [29] Andrew P. Abbott and Katy J. McKenzie.
Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals.
PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 8(37) :4265–4279, 2006.
- [30] Andrzej Lewandowski.
Journal of Power Sources, 194 :601 – 609, 2009.
- [31] H Sakaebe and H Matsumoto.
N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP 13-TFSI) - novel electrolyte base for Li battery.
ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, 5(7) :594–598, JUL 2003.
- [32] AB McEwen, HL Ngo, K LeCompte, and JL Goldman.
Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications.
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 146(5) :1687–1695, MAY 1999.
- [33] T Sato, G Masuda, and K Takagi.
-

- Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications.
ELECTROCHIMICA ACTA, 49(21) :3603–3611, SEP 1 2004.
- [34] Mac Farlane D. Endres F., Abbott AP.
Electrodeposition from Ionic Liquids, chapter Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications, page 67.
Wiley-ICH, 2008.
- [35] ZB Zhou, H Matsumoto, and K Tatsumi.
Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids : Aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyltrifluoroborates.
CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL, 11(2) :752–766, JAN 7 2005.
- [36] A Noda and M Watanabe.
Electrochemical properties of room temperature molten salts with tetrafluoroborate anion.
In Trulove, PC and DeLong, HC and Stafford, GR and Deki, S, editor, *MOLTEN SALTS XII, PROCEEDINGS*, volume 99 of *ELECTROCHEMICAL SOCIETY SERIES*, pages 202–208, 65 S MAIN ST, PENNINGTON, NJ 08534-2839 USA, 2000. Electrochem Soc, Div Phys Electrochem; Electrochem Soc, Div High Temp Mat; Electrochem Soc, Div Electrodeposit; USAF, Off Sci Res; European Off Aersp Res & Dev, ELECTROCHEMICAL SOCIETY INC.
12th International Symposium on Molten Salts, HONOLULU, HI, OCT 17-22, 1999.
- [37] JN Barisci, GG Wallace, DR MacFarlane, and RH Baughman.
Investigation of ionic liquids as electrolytes for carbon nanotube electrodes.
ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, 6(1) :22–27, JAN 2004.
- [38] PAZ Suarez, VM Selbach, JEL Dullius, S Einloft, CMS Piatnicki, DS Azambuja, RF deSouza, and J Dupont.
Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts.
ELECTROCHIMICA ACTA, 42(16) :2533–2535, 1997.
- [39] A Lewandowski and I Stepniak.
Relative molar Gibbs energies of cation transfer from a molecular liquid to ionic liquids at 298.15 K.
PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 5(19) :4215–4218, OCT 1 2003.
-

- [40] Nicolas Papaiconomou, Julien Estager, Youssouf Traore, Pierre Bauduin, Corine Bas, Sophie Legeai, Sylvie Viboud, and Micheline Draye.
Synthesis, Physicochemical Properties, and Toxicity Data of New Hydrophobic Ionic Liquids Containing Dimethylpyridinium and Trimethylpyridinium Cations.
JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA, 55(5) :1971–1979, MAY 2010.
- [41] DR MacFarlane, J Sun, J Golding, P Meakin, and M Forsyth.
High conductivity molten salts based on the imide ion.
ELECTROCHIMICA ACTA, 45(8-9) :1271–1278, 2000.
6th International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-6), HAYAMA, JAPAN, NOV 01-06, 1998.
- [42] DR MacFarlane, P Meakin, J Sun, N Amini, and M Forsyth.
Pyrrolidinium imides : A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases.
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 103(20) :4164–4170, MAY 20 1999.
- [43] Maria Montanino, Maria Carewska, Fabrizio Alessandrini, Stefano Passerini, and Giovanni B. Appetecchi.
The role of the cation aliphatic side chain length in piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids.
ELECTROCHIMICA ACTA, 57(SI) :153–159, DEC 15 2011.
12th International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE), Univ Padova, Padua, ITALY, AUG 29-SEP 04, 2010.
- [44] Yukihiro Yoshida, Osamu Baba, and Gunzi Saito.
Ionic liquids based on dicyanamide anion : Influence of structural variations in cationic structures on ionic conductivity.
The Journal of Physical Chemistry B, 111(18) :4742–4749, 2007.
PMID : 17474700.
- [45] M. F. D. Endres F., Abbott AP.
Electrodeposition from ionic liquids, chapter Synthesis of Ionic Liquids, page 26.
Wiley-ICH, 2008.
- [46] Poignet J.C. Chamelot P.
Les sels fondus à hautes températures, chapter Expérimentation et électrochimie dans les sels fondus, page 56.
Presses polytechniques et universitaires romandes.
-

- [47] Mara G. Freire, Catarina M. S. S. Neves, Isabel M. Marrucho, João A. P. Coutinho, and Ana M. Fernandes.
Hydrolysis of tetrafluoroborate and hexafluorophosphate counter ions in imidazolium-based ionic liquids.
The Journal of Physical Chemistry A, 114(11) :3744–3749, 2010.
PMID : 20235600.
- [48] Tan Kuilong, Li Chunxi, Meng Hong, and Wang Zihao.
Improvement of Hydrophobicity of Ionic Liquids by Partial Chlorination and Fluorination of the Cation.
CHINESE JOURNAL OF CHEMISTRY, 27(1) :174–178, JAN 2009.
- [49] M. E. Hirschberg, N. V. Ignat'ev, A. Wenda, and H. Winner.
Selective elemental fluorination in ionic liquids.
JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, 137 :50–53, MAY 2012.
- [50] JG Huddleston, AE Visser, WM Reichert, HD Willauer, GA Broker, and RD Rogers.
Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation.
GREEN CHEMISTRY, 3(4) :156–164, AUG 2001.
- [51] T. Jiang, M. J. Chollier Brym, G. Dube, A. Lasia, and G. M. Brisard.
Electrodeposition of aluminium from ionic liquids : Part II - studies on the electrodeposition of aluminum from aluminum chloride (AlCl_3) - trimethylphenylammonium chloride (TMPAC) ionic liquids.
SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 201(1-2) :10–18, SEP 12 2006.
- [52] AP Abbott, CA Eardley, NRS Farley, GA Griffith, and A Pratt.
Electrodeposition of aluminium and aluminium/platinum alloys from AlCl_3 /benzyltrimethylammonium chloride room temperature ionic liquids.
JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, 31(12) :1345–1350, DEC 2001.
- [53] RT CARLIN, W CRAWFORD, and M BERSCH.
NUCLEATION AND MORPHOLOGY STUDIES OF ALUMINUM DEPOSITED FROM AN AMBIENT-TEMPERATURE CHLOROALUMINATE MOLTEN-SALT.
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 139(10) :2720–2727, OCT 1992.
- [54] Jeng-Kuei Chang, Su-Yau Chen, Wen-Ta Tsai, Ming-Jay Deng, and I-Wen Sun.
-

- Electrodeposition of aluminum on magnesium alloy in aluminum chloride (AlCl₃)-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) ionic liquid and its corrosion behavior.
ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, 9(7) :1602–1606, JUL 2007.
- [55] CRC Press, editor.
Handbook of Chemistry and Physics, Edition 2010, chapter Analytical Chemistry, pages Section 8–22.
CRC Press, 2010.
- [56] T Tsuda, T Nohira, and Y Ito.
Electrodeposition of lanthanum in lanthanum chloride saturated AlCl₃-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salts.
ELECTROCHIMICA ACTA, 46(12) :1891–1897, MAR 30 2001.
- [57] Sophie Legeai, Sebastien Diliberto, Nicolas Stein, Clotilde Boulanger, Julien Estager, Nicolas Papaiconomou, and Micheline Draye.
Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition.
ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, 10(11) :1661–1664, NOV 2008.
- [58] A. Lisenkov, M. L. Zheludkevich, and M. G. S. Ferreira.
Active protective Al-Ce alloy coating electrodeposited from ionic liquid.
ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, 12(6) :729–732, JUN 2010.
- [59] Hitomi Kondo, Masahiko Matsumiya, Katsuhiko Tsunashima, and Shun Kodama.
Attempts to the electrodeposition of Nd from ionic liquids at elevated temperatures.
ELECTROCHIMICA ACTA, 66 :313–319, APR 1 2012.
- [60] E. Gomez, P. Cojocar, L. Magagnin, and E. Valles.
Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent.
JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, 658(1-2) :18–24, JUL 15 2011.
- [61] Kim Pyonghun, Xie Hongwei, Mao Jing, and Zhai Yuchun.
Electrodeposition Behavior of Dysprosium in EMIMBF₄ Ionic Liquid.
RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING, 41(5) :881–884, MAY 2012.
- [62] BJ Piersma, DM Ryan, ER Schumacher, and TL Riechel.
Electrodeposition and stripping of lithium and sodium on inert electrodes in room temperature chloroaluminate molten salts.
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 143(3) :908–913, MAR 1996.
- [63] Y Katayama, T Morita, M Yamagata, and T Miura.
-

- Electrodeposition of metallic lithium on a tungsten electrode in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfone)imide room-temperature molten salt.
ELECTROCHEMISTRY, 71(12) :1033–1035, DEC 2003.
- [64] Jose A. Vega, Junfeng Zhou, and Paul A. Kohl.
Electrochemical Comparison and Deposition of Lithium and Potassium from Phosphonium- and Ammonium-TFSI Ionic Liquids.
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 156(4) :A253–A259, 2009.
- [65] Rahmat Wibowo, Leigh Aldous, Robert M. J. Jacobs, Ninie S. A. Manan, and Richard G. Compton.
In situ electrochemical-X-ray Photoelectron Spectroscopy : Rubidium metal deposition from an ionic liquid in competition with solvent breakdown.
CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 517(1-3) :103–107, NOV 28 2011.
- [66] PY Chen and CL Hussey.
Electrodeposition of cesium at mercury electrodes in the tri-1-butylmethylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide room-temperature ionic liquid.
ELECTROCHIMICA ACTA, 49(28) :5125–5138, NOV 1 2004.
- [67] Yanna NuLi, Jun Yang, and Pu Wang.
Electrodeposition of magnesium film from BMIMBF₄ ionic liquid.
APPLIED SURFACE SCIENCE, 252(23) :8086–8090, SEP 30 2006.
- [68] Y NuLi, J Yang, JL Wang, JQ Xu, and P Wang.
Electrochemical magnesium deposition and dissolution with high efficiency in ionic liquid.
ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE LETTERS, 8(11) :C166–C169, 2005.
- [69] Yuriy Andriyko, Ulrike Fastner, Hermann Kronberger, and Gerhard E. Nauer.
Electrochemistry of titanium tetrachloride in 1-butyl-2,3-dimethyl imidazolium tetrafluoroborate.
ZEITSCHRIFT FUR NATURFORSCHUNG SECTION A-A JOURNAL OF PHYSICAL SCIENCES, 62(9) :529–539, SEP 2007.
- [70] T Tsuda, CL Hussey, GR Stafford, and JE Bonevich.
Electrochemistry of titanium and the electrodeposition of Al-Ti alloys in the Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride melt.
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 150(4) :C234–C243, APR 2003.
- [71] Tetsuya Tsuda, Satoshi Arimoto, Susumu Kuwabata, and Charles L. Hussey.
-

- Electrodeposition of Al-Mo-Ti ternary alloys in the Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride room-temperature ionic liquid.
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 155(4) :D256–D262, 2008.
- [72] T Tsuda and CL Hussey.
Electrodeposition of aluminum-vanadium alloys from the aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt.
In Krongelb, S and Romankiw, LT and Chang, JW and Kitamoto, Y and Judy, JW and Bonhote, C and Zangari, G and Schwarzacher, W, editor, *MAGNETIC MATERIALS, PROCESSES, AND DEVICES VII AND ELECTRODEPOSITION OF ALLOYS, PROCEEDINGS*, volume 2002 of *ELECTROCHEMICAL SOCIETY SERIES*, pages 637–648, 65 S MAIN ST, PENNINGTON, NJ 08534-2839 USA, 2003. Electrochem Soc, Electrodeposit Div, ELECTROCHEMICAL SOCIETY INC.
7th International Symposium on Magnetic Materials, Processes and Devices/Electrodeposition of Alloy Symposium, SALT LAKE CITY, UT, OCT 21-24, 2003.
- [73] SZ El Abedin, HK Farag, EM Moustafa, U Welz-Biermann, and F Endres.
Electroreduction of tantalum fluoride in a room temperature ionic liquid at variable temperatures.
PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 7(11) :2333–2339, 2005.
- [74] Po-Yu Chen, Ming-Jay Deng, and Ding-Xuan Zhuang.
Electrochemical codeposition of copper and manganese from room-temperature N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid.
ELECTROCHIMICA ACTA, 54(27) :6935–6940, NOV 30 2009.
- [75] Po-Yu Chen and Charles L. Hussey.
The electrodeposition of Mn and Zn-Mn alloys from the room-temperature tri-1-butylmethylammonium bis((trifluoromethane)sulfonyl)imide ionic liquid.
ELECTROCHIMICA ACTA, 52(5) :1857–1864, JAN 1 2007.
- [76] M. Jayakumar, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, and P. R. Vasudeva Rao.
Electrochemical behavior of ruthenium (III), rhodium (III) and palladium (II) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid.
ELECTROCHIMICA ACTA, 54(26) :6747–6755, NOV 1 2009.
- [77] O. Mann, W. Freyland, O. Raz, and Y. Ein-Eli.
Electrochemical deposition of ultrathin ruthenium films on Au(111) from an ionic liquid.
-

- CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 460(1-3) :178–181, JUL 20 2008.
- [78] M. Jayakumar, K. A. Venkatesan, R. Sudha, T. G. Srinivasan, and P. R. Vasudeva Rao.
Electrodeposition of ruthenium, rhodium and palladium from nitric acid and ionic liquid media : Recovery and surface morphology of the deposits.
MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 128(1-2) :141–150, JUL 15 2011.
- [79] S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, and F. Endres.
Electrodeposition of nano- and microcrystalline aluminium in three different air and water stable ionic liquids.
CHEMPHYSICHEM, 7(7) :1535–1543, JUL 17 2006.
- [80] E. M. Moustafa, S. Zein El Abedin, A. Shkurankov, E. Zschippang, A. Y. Saad, A. Bund, and F. Endres.
Electrodeposition of Al in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids : In situ STM and EQCM studies.
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 111(18) :4693–4704, MAY 10 2007.
- [81] Steven Baldelli.
Surface structure at the ionic liquid-electrified metal interface.
ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, 41(3) :421–431, MAR 2008.
- [82] M. Bougouma, A. Van Elewyck, M. Steichen, C. Buess-Herman, and Th. Doneux.
Selenium electrochemistry in choline chloride-urea deep eutectic electrolyte.
JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY, 17(2, SI) :527–536, FEB 2013.
- [83] Ch. Jagadeeswara Rao, K. A. Venkatesan, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan, and P. R. Vasudeva Rao.
Electrochemical and thermodynamic properties of europium(III), samarium(III) and cerium(III) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid.
JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, 399(1) :81–86, APR 1 2010.
- [84] Ch. Jagadeeswara Rao, K. A. Venkatesan, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan, and P. R. Vasudeva Rao.
Electrochemical behavior of europium (III) in N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.
ELECTROCHIMICA ACTA, 54(20) :4718–4725, AUG 1 2009.
-

- [85] Shixue Wen, Reed R. Corderman, Fazila Seker, An-Ping Zhang, Lauraine Denault, and Margaret L. Blohm.
Kinetics and initial stages of bismuth telluride electrodeposition.
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 153(9) :C595–C602, 2006.
- [86] OO Okoturo and TJ VanderNoot.
Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids.
JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, 568(1-2) :167–181, JUL 1 2004.
- [87] Tejwant Singh and Arvind Kumar.
Static Dielectric Constant of Room Temperature Ionic Liquids : Internal Pressure and Cohesive Energy Density Approach.
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 112(41) :12968–12972, OCT 16 2008.
- [88] M. F. D. Endres F., Abbott AP.
Electrodeposition from ionic liquids, chapter Electrodeposition of metals, page 114.
Wiley-ICH, 2008.
- [89] Seebeck.
Magnetische polaisation der metalle und erze durch temperature-differenz.
Abhandlung der Deutschen Akademie der Wissenschaftern zu Berlin, 265 :373, 1822.
- [90] Peltier.
Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques.
Annales de Chimie, I. VI, pages 371–387, 1834.
- [91] A Balandin and KL Wang.
Effect of phonon confinement on the thermoelectric figure of merit of quantum wells.
JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 84(11) :6149–6153, DEC 1 1998.
- [92] MP Singh and CM Bhandari.
Thermoelectric properties of bismuth telluride quantum wires.
SOLID STATE COMMUNICATIONS, 127(9-10) :649–654, SEP 2003.
- [93] E. Donges.
Über chalkogenohalogenide des dreiwertigen antimons und wismuts. über tellurohalogenide des dreiwertigen antimons und wismuts und über antimon-tellurid und wismut(iii)-tellurid und wismut(iii)-selenid.
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 265 :56–61, 1951.
- [94] Ioffe.
-

- Doklady Akademiy nauk SSSR*, 106 :981, 1956.
- [95] AV IOFFE and AF IOFFE.
THERMAL CONDUCTIVITY OF SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTIONS.
SOVIET PHYSICS-SOLID STATE, 2(5) :719–728, 1960.
- [96] MH FRANCOMBE.
STRUCTURE-CELL DATA AND EXPANSION COEFFICIENTS OF BISMUTH TELLURIDE.
BRITISH JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 9(10) :415–417, 1958.
- [97] C.B Satterthwaite and R.W. Ure.
Electrical and thermal properties of Bi_2Te_3 .
Physical Review, 108 (5) :1164–1170, 1957.
- [98] Cheng-Lung Chen, Yang-Yuan Chen, Su-Jien Lin, James C. Ho, Ping-Chung Lee, Chii-Dong Chen, and Sergey R. Harutyunyan.
Fabrication and Characterization of Electrodeposited Bismuth Telluride Films and Nanowires.
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 114(8) :3385–3389, MAR 4 2010.
- [99] Y. H. Zhang, T. J. Zhu, J. P. Tu, and X. B. Zhao.
Flower-like nanostructure and thermoelectric properties of hydrothermally synthesized La-containing Bi_2Te_3 based alloys.
MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 103(2-3) :484–488, JUN 15 2007.
- [100] XH Ji, XB Zhao, YH Zhang, BH Lu, and HL Ni.
Synthesis and properties of rare earth containing Bi_2Te_3 based thermoelectric alloys.
JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 387(1-2) :282–286, JAN 25 2005.
- [101] Takahashi.
Electrodeposition of bi-te alloy-films.
Journal of the Electrochemical Society, 140 (9) :2550, 1993.
- [102] Takahashi.
The composition and conductivity of electrodeposited bi-te alloy-films.
Thin Solid Films, 240 (1-2) :70–72, 1994.
- [103] Lecuire J.M. Magri P., Boulanger C.
13th international conference on thermoelectrics.
1994.
- [104] MS Martin-Gonzalez, AL Prieto, R Gronsky, T Sands, and AM Stacy.
-

- Insights into the electrodeposition of Bi₂Te₃.
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 149(11) :C546–C554, NOV 2002.
- [105] Wulf Glatz, Lukas Durrer, Etienne Schwyter, and Christofer Hierold.
Novel mixed method for the electrochemical deposition of thick layers of Bi_{2+x}Te_{3-x} with controlled stoichiometry.
ELECTROCHIMICA ACTA, 54(2) :755–762, DEC 30 2008.
- [106] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, and B. Bolle.
Effect of electrochemical deposition conditions on the crystallographic texture of bismuth telluride alloys.
JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, 296(2) :227–233, NOV 2006.
- [107] BY Yoo, CK Huang, JR Lim, J Herman, MA Ryan, JP Fleurial, and NV Myung.
Electrochemically deposited thermoelectric n-type Bi₂Te₃ thin films.
ELECTROCHIMICA ACTA, 50(22) :4371–4377, AUG 10 2005.
- [108] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Stein, and J.M. Lecuire.
Galvanostatic and potentiostatic deposition of bismuth telluride films from nitric acid solution : effect of chemical and electrochemical parameters.
Journal of Crystal Growth, 277 :274 – 283, 2005.
- [109] S. Michel, S. Diliberto, N. Stein, B. Bolle, and C. Boulanger.
Characterisation of electroplated Bi-2(Te_{1-x}Se_x)(₃) alloys.
JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY, 12(1) :95–101, JAN 2008.
- [110] S Diliberto, S Michel, C Boulanger, JM Lecuire, M Jagle, S Drost, and H Bottner.
A technology for a device prototyping based on electrodeposited thermoelectric V-VI layers.
In *TWENTY-SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS, PROCEEDINGS ICT '03*, pages 661–664, 2003.
22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT 03), La Grande Motte, FRANCE, AUG 17-21, 2003.
- [111] P Magri, C Boulanger, and JM Lecuire.
Synthesis, properties and performances of electrodeposited bismuth telluride films.
JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, 6(5) :773–779, MAY 1996.
- [112] V. Richoux, S. Diliberto, N. Stein, and C. Boulanger.
Characterization of Bi₂(Te)₃ thin films grown by pulse electroplating.
-

- In Postnikov, A, editor, *NAMES 2007 : 3RD FRANCE-RUSSIA SEMINAR, PROCEEDINGS*, pages 43–46, 17 AVE DU HOGGAR PARC D ACTIVITES COUTABOEUF BP 112, F-91944 CEDEX A, FRANCE, 2008. Paul Erlaine Univ ; CNRS ; Impl ; MNCNC ; Univ Henri Poincare ; MOSELLE ; Iorraine Conseil Reg, E D P SCIENCES.
- 3rd France-Russia Seminar on New Achievements Materials and Environmental Sciences (NAMES 2007), Metz, FRANCE, NOV 07-09, 2007.
- [113] Shanghua Li, Muhammet S. Toprak, Hesham M. A. Soliman, Jian Zhou, Mamoun Muhammed, Dieter Platzek, and Eckhard Mueller.
- Fabrication of nanostructured thermoelectric bismuth telluride thick films by electrochemical deposition.
- CHEMISTRY OF MATERIALS*, 18(16) :3627–3633, AUG 8 2006.
- [114] Wen-Jin Li.
- Electrodeposition of bismuth telluride films from a nonaqueous solvent.
- ELECTROCHIMICA ACTA*, 54(27) :7167–7172, NOV 30 2009.
- [115] Hirofumi Ebe, Mikito Ueda, and Toshiaki Ohtsuka.
- Electrodeposition of Sb, Bi, Te, and their alloys in AlCl₃-NaCl-KCl molten salt.
- ELECTROCHIMICA ACTA*, 53(1) :100–105, NOV 20 2007.
- 4th International Conference on Electrochemical Processing of Tailored Materials (EPTM 2005), Kyoto Univ, Kyoto, JAPAN, OCT 03-05, 2005.
- [116] F. Golgovici, A. Cojocaru, M. Nedelcu, and T. Visan.
- VOLTAMMETRIC AND IMPEDANCE STUDIES OF ELECTRODEPOSITION OF Te AND ITS BINARY COMPOUNDS WITH Bi AND Sb USING CHOLINE CHLORIDE - UREA BASED ELECTROLYTE.
- CHALCOGENIDE LETTERS*, 6(8) :323–333, AUG 2009.
- [117] Florentina Golgovici, Anca Cojocaru, Marin Nedelcu, and Teodor Visan.
- Cathodic Deposition of Components in BiSbTe Ternary Compounds as Thermoelectric Films Using Choline-Chloride-Based Ionic Liquids.
- JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS*, 39(9) :2079–2084, SEP 2010.
- 28th International Conference on Thermoelectrics/7th European Conference on Thermoelectrics, Freiburg, GERMANY, JUL 26-30, 2009.
- [118] Camelia Agapescu, Anca Cojocaru, Adina Cotarta, and Teodor Visan.
- CHARACTERIZATION AND CORROSION BEHAVIOR OF BiTeSe THIN FILMS GROWN
-

BY ELECTRODEPOSITION FROM CHOLINE CHLORIDE - OXALIC ACID IONIC LIQUID.

CHALCOGENIDE LETTERS, 9(10) :403–411, OCT 2012.

- [119] Camelia Agapescu, Anca Cojocaru, Adina Cotarta, and Teodor Visan.

Electrodeposition of bismuth, tellurium, and bismuth telluride thin films from choline chloride-oxalic acid ionic liquid.

JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, 43(3) :309–321, MAR 2013.

- [120] Y. Traore.

Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-dechets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante.

PhD thesis, Université de Grenoble, 2012.

- [121] Cedric Maton, Nils De Vos, and Christian V. Stevens.

Ionic liquid thermal stabilities : decomposition mechanisms and analysis tools.

Chem. Soc. Rev., 42 :5963–5977, 2013.

- [122] Sara Randstrom, Maria Montanino, Giovanni B. Appetecchi, Carina Lagergren, Angelo Moreno, and Stefano Passerini.

Effect of water and oxygen traces on the cathodic stability of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide.

ELECTROCHIMICA ACTA, 53(22) :6397–6401, SEP 20 2008.

- [123] Aoife M. O'Mahony, Debbie S. Silvester, Leigh Aldous, Christopher Hardacre, and Richard G. Compton.

Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids.

JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA, 53(12) :2884–2891, DEC 2008.

- [124] Youssouf Traore, Sophie Legeai, Sebastien Diliberto, Guilhem Arrachart, Stephane Pellet-Rostaing, and Micheline Draye.

New insight into indium electrochemistry in a Tf₂N-based room-temperature ionic liquid.

ELECTROCHIMICA ACTA, 58 :532–540, DEC 30 2011.

- [125] AI Bhatt, I May, VA Volkovich, D Collison, M Helliwell, IB Polovov, and RG Lewin.

Structural characterization of a lanthanum bistriflimide complex, La(N(SO₂CF₃)(2))(3)(H₂O)(3), and an investigation of La, Sm, and Eu electrochemistry in a room-temperature ionic liquid, [(Me₃NBu)-Bu-n][N(SO₂CF₃)(2)].

- INORGANIC CHEMISTRY*, 44(14) :4934–4940, JUL 11 2005.
- [126] Ch Jagadeeswara Rao, K. A. Venkatesan, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan, and P. R. Vasudeva Rao.
Electrodeposition of metallic uranium at near ambient conditions from room temperature ionic liquid.
JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, 408(1) :25–29, JAN 1 2011.
- [127] Ryuta Fukui, Yasushi Katayama, and Takashi Miura.
The Influence of Potential on Electrodeposition of Silver and Formation of Silver Nanoparticles in Some Ionic Liquids.
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 158(9) :D567–D572, 2011.
- [128] Yan-Li Zhu, Yukari Kozuma, Yasushi Katayama, and Takashi Miura.
Electrochemical behavior of Ni(II)/Ni in a hydrophobic amide-type room-temperature ionic liquid.
ELECTROCHIMICA ACTA, 54(28) :7502–7506, DEC 1 2009.
- [129] Yan-Li Zhu, Yasushi Katayama, and Takashi Miura.
Effects of acetonitrile on electrodeposition of Ni from a hydrophobic ionic liquid.
ELECTROCHIMICA ACTA, 55(28) :9019–9023, DEC 1 2010.
- [130] Yasushi Katayama, Ryuta Fukui, and Takashi Miura.
Electrodeposition of cobalt from an imide-type room-temperature ionic liquid.
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 154(10) :D534–D537, 2007.
- [131] Ryuta Fukui, Yasushi Katayama, and Takashi Miura.
The effect of organic additives in electrodeposition of Co from an amide-type ionic liquid.
ELECTROCHIMICA ACTA, 56(3) :1190–1196, JAN 1 2011.
- [132] R Fukui, Y Katayama, and T Miura.
Electrodeposition of cobalt from a hydrophobic room-temperature molten salt system.
ELECTROCHEMISTRY, 73(8) :567–569, AUG 2005.
- [133] A Picot, S Repicheta, C Le Roux, J Dubac, and N Roques.
Bismuth(III) bis(trifluoromethanesulfonyl)amide.
JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, 116(2) :129–134, AUG 28 2002.
- [134] S. Zein El Abedin, A. Y. Saad, H. K. Farag, N. Borisenko, Q. X. Liu, and F. Endres.
Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures.
-

- ELECTROCHIMICA ACTA*, 52(8) :2746–2754, FEB 10 2007.
- 4th Spring Meeting of the ISE, Singapore, SINGAPORE, APR 17-20, 2006.
- [135] Naoki Tachikawa, Nobuyuki Serizawa, Yasushi Katayama, and Takashi Miura.
Electrochemistry of Sn(II)/Sn in a hydrophobic room-temperature ionic liquid.
ELECTROCHIMICA ACTA, 53(22) :6530–6534, SEP 20 2008.
- [136] EGS Jeng and IW Sun.
Electrochemistry of tellurium(IV) in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride room temperature molten salt.
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 144(7) :2369–2374, JUL 1997.
- [137] Florentina Golgovici and Teodor Visan.
ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF BITE FILMS FROM CHOLINE CHLORIDE - MALONIC ACID MIXTURE AS IONIC LIQUID.
CHALCOGENIDE LETTERS, 9(10) :427–434, OCT 2012.
- [138] SI Hsiu and IW Sun.
Electrodeposition behaviour of cadmium telluride from 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride tetrafluoroborate ionic liquid.
JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, 34(10) :1057–1063, OCT 2004.
- [139] Richoux.
Elaboration électrochimique en mode pulsé de tellurure de bismuth Bi_2Te_3 et de l'alliage ternaire $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$.
PhD thesis, Université Paul Verlaine - Metz, 2008.
- [140] Clotilde Boulanger.
Thermoelectric material electroplating : a historical review.
Journal of Electronic Materials, 39(9) :1818–1827, 2010.
- [141] Faulkner L.R Bard A.J.
Electrochimie - Principes, méthodes et applications, chapter Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé : voltampérométries à balayage, page 249.
1983.
- [142] Bedioui Fethi.
Voltampérométrie. théorie et mise en oeuvre expérimentale.
Technical report, Techniques de l'ingénieur.
- [143] AJ BARD.
-

CORRECTION FOR INCONSTANCY OF CHRONOPOTENTIOMETRIC CONSTANT AT SHORT TRANSITION TIMES.

ANALYTICAL CHEMISTRY, 35(3) :340–&, 1963.

[144] P DELAHAY and CC MATTAX.

THEORY OF ELECTROLYSIS AT CONSTANT CURRENT IN UNSTIRRED SOLUTION
.3. EXPERIMENTAL STUDY OF POTENTIAL-TIME CURVES.

JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 76(3) :874–878, 1954.

[145] Faulkner L.R Bard A.J.

Electrochimie - Principes, méthodes et applications, chapter Méthodes indicatrices à courant imposé, page 282.

Masson, 1983.

[146] A BEWICK, HR THIRSK, and M FLEISCHMANN.

KINETICS OF ELECTROCRYSTALLIZATION OF THIN FILMS OF CALOMEL.

TRANSACTIONS OF THE FARADAY SOCIETY, 58(479) :2200–&, 1962.

[147] B SCHARIFKER and G HILLS.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF MULTIPLE NUCLEATION.

ELECTROCHIMICA ACTA, 28(7) :879–889, 1983.

[148] P ALLONGUE and E SOUTEYRAND.

METAL ELECTRODEPOSITION ON SEMICONDUCTORS .2. DESCRIPTION OF THE NUCLEATION PROCESSES.

JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, 362(1-2) :79–87, DEC 30 1993.

[149] Yu-Feng Lin and I.-Wen Sun.

Electrodeposition of zinc from a lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt.

Electrochimica Acta, 44(16) :2771 – 2777, 1999.

[150] Paunovic.

Fundamentals of electrochemical deposition, chapter Nucleation and growth models, page 113. Electrochemical Society Series, 1998.

[151] JF Huang and IW Sun.

Electrochemical study of cadmium in acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids.

JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 149(9) :E348–E355, SEP 2002.

- [152] A Zhao, L Zhang, Y Pang, and C Ye.
Ordered tellurium nanowire arrays and their optical properties.
APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, 80(8) :1725–1728, MAY 2005.
- [153] Guangwei She, Wensheng Shi, Xiaohong Zhang, Tailun Wong, Yuan Cai, and Ning Wang.
Template-Free Electrodeposition of One-Dimensional Nanostructures of Tellurium.
CRYSTAL GROWTH & DESIGN, 9(2) :663–666, FEB 2009.
- [154] J. Elias, R. Tena-Zaera, and C. Levy-Clement.
Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions.
JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, 621(2) :171–177, SEP 15 2008.
- [155] Yong-Chun Fu, Yu-Zhuan Su, Hai-Ming Zhang, Jia-Wei Yan, Zhao-Xiong Xie, and Bing-Wei Mao.
An in situ scanning tunneling microscopic study of electrodeposition of bismuth on Au(111) in a 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid Precursor adsorption and underpotential deposition.
ELECTROCHIMICA ACTA, 55(27, SI) :8105–8110, NOV 30 2010.
60th Annual Meeting of ISE, Peking Univ, Beijing, PEOPLES R CHINA, AUG 16-21, 2009.
- [156] Liao Fang, Wang Zhoufeng, and Sun XuPing.
A Novel Method Self-Assemble Silver Nanowires at Room Temperature.
SYNTHESIS AND REACTIVITY IN INORGANIC METAL-ORGANIC AND NANO-METAL CHEMISTRY, 42(3) :325–328, 2012.
- [157] Frank Endres, Oliver Hoeffft, Natalia Borisenko, Luiz Henrique Gasparotto, Alexandra Prowald, Rihab Al-Salman, Timo Carstens, Rob Atkin, Andreas Bund, and Sherif Zein El Abedin.
Do solvation layers of ionic liquids influence electrochemical reactions?
PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 12(8) :1724–1732, 2010.
- [158] Susan Perkin.
Ionic liquids in confined geometries.
PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 14(15) :5052–5062, 2012.
-

Table des figures

1.1	Quelques exemples de cations organiques de liquides ioniques	18
1.2	Quelques exemples d'anions de liquides ioniques	19
1.3	Le chloroaluminate de phénylium	19
1.4	Electrodéposition de métaux et d'alliages dans du chlorure de choline . . .	22
1.5	Schéma général de la réaction de Menshutkin	23
1.6	Schéma général de la réaction de métathèse anionique	23
1.7	Structure cristallographique du Bi_2Te_3 selon sa représentation hexagonale	46
1.8	Diagramme de phase du système binaire bismuth–tellure d'après [97] . . .	47
1.9	Propriétés thermoélectriques de Bi_2Te_3 , d'après [98]	48
1.10	Influence du dopage de Bi_2Te_3 par les terres rares sur les propriétés thermoélectriques d'après [98–100]	50
1.11	Etude du système électrochimique d'un mélange d'ions $\text{Bi(III)}/\text{Te(IV)}$ en milieu aqueux HNO_3 1 M, 7,5 mM Bi(III) , 10 mM Te(IV) , 10 mV/s d'après [104] .	52
1.12	Etude du système électrochimique d'un mélange d'ions $\text{Bi(III)}/\text{Te(IV)}$ en milieu aqueux - Influence de la concentration en Bi(III) HNO_3 2 M, 80 mM Te(IV) , 10 mV/s d'après [105]	53
1.13	Micrographie de plots de Bi_2Te_3 déposés sur silicium à partir de solution d'acide nitrique 2 M contenant 80 mM de HTeO_2^+ et 60 mM de Bi^{3+} , d'après [105]	54
1.14	Etude du système électrochimique d'un mélange d'ions $\text{Bi(III)}/\text{Te(IV)}$ dans un solvant organique moléculaire DMSO + 0,1 M NaNO_3 , 7,5 mM Bi(III) , 10 mM Te(IV) , 10 mV/s d'après [114]	55

1.15	Etude du comportement électrochimique par voltampérométrie de Bi(III), de Te(IV) et d'un mélange Bi(III)/Te(IV) ChCl:acide malonique, Pt, 85°C, 5 mV/s d'après [117]	56
2.1	Schéma de la réaction de synthèse du liquide ionique de première génération	63
2.2	Schéma de la réaction de synthèse du liquide ionique de deuxième génération dans le cas d'une alkylpipéridine	66
2.3	Domaine d'électroactivité des liquides ioniques EOPiPTFSI, BEPipTFSI, MOPipTFSI et MOPyrrTFSI Pt (\varnothing 4 mm), 60°C, 5 mV/s	68
2.4	Evolution de la viscosité des liquides ioniques EOPiPTFSI et MOPyrrTFSI en fonction de la température	70
2.5	Influence de l'eau sur le domaine d'électroactivité des liquides ioniques EOPiPTFSI, MOPyrrTFSI, BEPipTFSI et MOPipTFSI avec et sans eau Pt, 60°C, 5 mV/s	72
3.1	Etude du comportement électrochimique du sel synthétisé La(TFSI)₃ 50mM, Pt (\varnothing 2 mm), 80°C, 5 mV/s	79
3.2	Schéma du montage électrochimique pour la dissolution anodique potentiostatique de bismuth et de tellure dans le liquide ionique	82
3.3	Exemple d'une électrode de bismuth fabriquée au laboratoire	83
3.4	Voltampérogramme linéaire d'électrodes de platine, de bismuth et de tellure dans le liquide ionique EOPipTFSI 25°C, 5 mV/s	84
3.5	Influence des bromures sur le domaine d'électroactivité du liquide ionique EOPipTFSI Pt (\varnothing 2 mm), 60°C, 5 mV/s	85
3.6	Evolution de la viscosité du liquide ionique EOPipTFSI avec la température avant et après ajout de 5% d'EOPipBr	86
3.7	Photographie du mélange EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) du mélange seul (a) , après ajout de TeCl₄ (b) et de BiCl₃ (c)	87
3.8	Comportement électrochimique sur Pt du Te(IV) EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), 5 mM TeCl₄, [Br⁻]/[Te(IV)] = 27, 80°C, 5 mV/s	88
3.9	Diffractogramme des rayons X du dépôt obtenu sur Pt à $E = E_p$ (C_{1Te}) EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), 5 mM Te(IV), 80°C, 2C.cm⁻²	88

3.10	Comportement électrochimique sur Pt de BiCl₃ EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol), 20 mM Bi(III), 80°C, [Br ⁻]/[Bi(III)] = 6,4, 5 mV/s	89
3.11	Diffractogramme des rayons X du dépôt obtenu sur Pt à E = E_p (C_{Bi}) EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol), 20 mM Bi(III), 80°C, 2C.cm ⁻²	90
3.12	Voltampérogramme linéaire d'une électrode de bismuth (a) et de tellure (b) EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol), 25°C, 10 mV/s	92
3.13	Voltampérogrammes obtenus dans le mélange EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol) après dissolution anodique de bismuth (a) et de tellure (b) 80°C, 5 mV/s	93
4.1	Photographie obtenue par MEB d'un dépôt de Te(0) réalisé sur platine EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol) contenant 20 mM Te(IV) à 80°C, 2C/cm ²	99
4.2	Photographie obtenue par MEB d'un dépôt de Bi(0) réalisé sur platine EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol), [Bi(III)]= 20 mM, 80°C, 2C/cm ²	100
4.3	Comportement électrochimique sur platine des ions Bi(III) et Te(IV) étu- diés séparément EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol), Pt (∅ 2 mm), 20 mM Bi(III)/5 mM Te(IV), 80°C, 5 mV/s	101
4.4	Comportement électrochimique d'un mélange Bi(III) 2,5 mM et Te(IV) 2,5 mM EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol), Pt (∅ 2 mm), 80°C, 5 mV/s	102
4.5	Influence du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ sur l'allure du voltampérogramme EO- PipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol), [Te(IV)] = 2,5 mM, Pt (∅ 2 mm), 80°C, 5 mV/s .	103
4.6	Evolution des voltampérogrammes en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ pour un potentiel d'inversion de -0,540 V vs Pt EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol); Pt (∅ 2 mm); [Te(IV)] = 2,5 mM; 80°C; 5 mV/s	104
4.7	Evolution de la densité de courant du pic C₁ avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ EOipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol); Pt (∅ 2 mm); [Te(IV)] = 2,5 mM; 80°C; 5 mV/s	105
4.8	Evolution de l'amplitude de la vague C₂ avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ EO- PipTFSI:EOipBr 95:5 (mol:mol); Pt (∅ 2 mm); [Te(IV)] = 2,5 mM; 80°C; 5 mV/s	106

4.9	Voltampérogramme d'un mélange d'ions Bi(III)+Te(IV) pour $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]} = 2,8$ EOPipTFSI:EOpipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] $= 2,5$ mM, 80°C, 5 mV/s	107
4.10	Voltampérogrammes d'une solution contenant Te(IV) seul et Bi(III)+Te(IV) avec $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]} = 1,5$ EOPipTFSI:EOpipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s	108
4.11	Influence de la quantité de Te(0) déposé en C₁ sur la redissolution anodique de Te(0) EOPipTFSI:EOpipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 10 mM, 100°C, 20 mV/s	109
4.12	Micrographie de la coupe d'un dépôt de Te(0) obtenu à E_p^{C1} EOPipTFSI:EO- PipBr 95:5 (mol:mol); 20 mM Te(IV); 60°C; 2C/cm ²	109
4.13	Evolution de la densité de courant des pics A₁ et A'₁ avec $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ EO- PipTFSI:EOpipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s .	110
4.14	Evolution de la densité de courant du pic A₂ avec le rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ EOpipTFSI:EOpipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s	111
4.15	Evolution du comportement électrochimique avec le potentiel d'inversion d'un mélange d'ions Bi(III)/Te(IV) avec un rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]} = 2,8$ EO- PipTFSI:EOpipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s .	112
4.16	Evolution des voltampérogrammes en fonction du rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ pour un potentiel d'inversion de -0,7 V vs Pt EOPipTFSI:EOpipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s	113
4.17	Voltampérogrammes d'une solution contenant 10 mM Bi(III) seul et Bi(III)/Te(IV) avec un rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]} = 3,5$ avec [Te(IV)] = 2,5 mM EOpipTFSI:EOpipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), 80°C, 5 mV/s	114
4.18	Etude de la cinétique de réduction de Bi(III) sur Te(0) EOPipTFSI:EOpipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), Bi(III) = 20 mM, 80°C, 5 mV/s	115
4.19	Evolution de la densité de courant du pic C₃ avec le rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ EOpipTFSI:EOpipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s	116
4.20	Influence du potentiel d'inversion et du rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ sur la densité de courant des pics A₁ et A'₁ EOPipTFSI:EOpipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s	117

4.21	Evolution de la densité de courant des pics A_{21} et A_{22} en fonction de $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s	118
4.22	Evolution de la densité de courant correspondant à A_3 en fonction de $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s	119
4.23	Evolution du comportement électrochimique avec le potentiel d'inversion d'un mélange d'ions Bi(III)/Te(IV) avec un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$ EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s .	120
4.24	Evolution des voltampérogrammes en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ pour un potentiel d'inversion de -0,8 V vs Pt EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s	121
4.25	Evolution des voltampérogrammes en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ pour un potentiel d'inversion de -1 V vs Pt EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s	121
4.26	Influence du potentiel d'inversion sur le comportement électrochimique du mélange d'ions Bi(III)+Te(IV) avec un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$ EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s .	122
4.27	Evolution de la densité de courant des pics anodiques en fonction de E_{inv} EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$, $80^{\circ}C$; 5 mV/s	123
4.28	Evolution des voltampérogrammes en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ pour un potentiel d'inversion de -1,5 V vs Pt EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s	124
4.29	Influence du potentiel d'inversion et du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ sur la densité de courant des pics A_1 et A'_1 EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s	125
4.30	Evolution de la densité de courant correspondant à A_2 en fonction de $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s	127
4.31	Evolution de la densité de courant de A_3 en fonction de $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), $[Te(IV)] = 2,5$ mM, $80^{\circ}C$, 5 mV/s .	128

- 4.32 **Influence du potentiel d'inversion sur le comportement électrochimique du mélange d'ions Bi(III)+Te(IV) avec un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$** EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s 129
- 4.33 **Influence de E_{inv} sur la densité de courant des pics anodiques A_1 , A'_1 , A_2 et A_3** EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s 130
- 4.34 **Evolution du voltampérogramme d'un mélange Bi(III)+Te(IV) en fonction du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ pour un potentiel d'inversion de -2 V vs Pt** EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s 131
- 4.35 **Evolution de la hauteur du pic C_5 avec le rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$** EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s 132
- 4.36 **Influence du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ et du potentiel d'inversion sur les densités de courant des pics A_1 et A'_1** EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s 133
- 4.37 **Influence du potentiel d'inversion et du rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ sur la densité de courant du signal A_3** EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)] = 2,5 mM, 80°C, 5 mV/s 134
- 4.38 **Cliché de diffraction des rayons X du dépôt obtenu sur Pt au pic C_2 dans une solution contenant Bi(III) et Te(IV) avec un rapport $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 2,8** EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), T = 80°C, [Te(IV)]=7 mM, 3C/cm², Source Cu K α 1, $\alpha=1,5406 \text{ \AA}$ 136
- 4.39 **Morphologie et composition d'un dépôt réalisé en C_2 à partir d'une solution contenant 7 mM Te(IV) et 20 mM Bi(III)** EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) ; T = 80°C, 3C/cm² 137
- 4.40 **Morphologie et composition du dépôt de Bi_2Te_3 obtenu au potentiel $E_p^{C_2}$** EOPipTFSI:EOPipBr 50:50 (mol:mol), 200 mM Bi(III), 70 mM Te(IV), T = 80°C, 3 C/cm² 138
- 4.41 **Vue en coupe d'un dépôt de Bi_2Te_3 obtenu en C_2** EOPipTFSI:EOPipBr 50:50 (mol:mol) ; 70 mM Te(IV) ; $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$; T = 80°C, 3 C/cm² 138
- 4.42 **Morphologie et composition d'un dépôt de Bi_2Te_3 obtenu en C_2 pour deux zones d'observation différentes** EOPipTFSI:EOPipBr 50:50 (mol:mol) ; 70 mM Te(IV) ; $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]} = 2,8$; T = 80°C, 3 C/cm² 139

4.43	Morphologie d'un dépôt de Bi_2Te_3 obtenu en C_2 pour une concentration de 56 mM de Bi(III) et 20 mM de Te(IV) EOPipTFSI:EOPIPBr 95:5 (mol:mol); 20 mM Te(IV); $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]} = 2,8$; $T = 80^\circ\text{C}$, 5 C/cm^2	139
4.44	Cliché de diffraction des rayons X du dépôt obtenu sur Pt au pic C_2 dans une solution contenant Bi(III) et Te(IV) avec un rapport $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$ égal à 2,8 EOPipTFSI:EOPIPBr 95:5 (mol:mol), $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{Te(IV)}]=20 \text{ mM}$, 5C/cm^2 , Source Cu $K\alpha_1$, $\alpha=1,5406 \text{ \AA}$	140
5.1	Etude du comportement électrochimique de Te(IV) sur Pt EOPipTFSI:EOPIPBr 95:5 (mol:mol), $[\text{Te(IV)}]=5 \text{ mM}$, $[\text{Br}^-]/[\text{Te(IV)}] = 27$, 80°C , 5 mV/s	145
5.2	Influence de la vitesse de balayage sur le signal de réduction de Te(IV) en Te(0) EOPipTFSI:EOPIPBr 95:5 (mol:mol), Pt ($\varnothing 2 \text{ mm}$), $[\text{Te(IV)}]=10 \text{ mM}$, 100°C	147
5.3	Voltampérométrie montrant la gamme de densité de courant pouvant être appliquée pour la détermination des coefficients de diffusion par chronopotentiométrie	150
5.4	Chronopotentiogramme caractéristique enregistré dans une solution de Te(IV)	151
5.5	Détermination de τ par la méthode de Delahay et Mattax [144]	153
5.6	$\frac{j\tau}{C_0} = f(\tau^{1/2})$ à partir des résultats obtenus par chronopotentiométrie à différentes températures EOPipTFSI:EOPIPBr 95:5 (mol:mol) contenant 20, 10 et 5 mM de Te(IV))	154
5.7	Courbe caractéristique $i = f(t^{-1/2})$ obtenue par chronoampérométrie	156
5.8	Evolution du potentiel de pic cathodique E_p^c en fonction de $\ln(v)$ EOPipTFSI:EOPIPBr 95:5 (mol:mol), Pt ($\varnothing 2 \text{ mm}$) $[\text{Te(IV)}]=10 \text{ mM}$, 100°C	159
5.9	Schéma représentant les directions de croissance des germes selon le type de nucléation	163
5.10	Chronoampérogramme typique mettant en évidence un phénomène de nucléation d'un dépôt à la surface d'une électrode	163
5.11	Chronoampérogramme mettant en évidence un double phénomène de nucléation EOPipTFSI :EOPIPBr 95:5 (mol:mol), Pt ($\varnothing 2\text{mm}$), $[\text{Te(IV)}] = 10 \text{ mM}$, 100°C , $E_{p/2}^c$	167

5.12	Courbes de nucléation 3D obtenues à partir des courbes chronoampérométriques - Influence de la concentration EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2mm)	168
5.13	Courbes de nucléation 3D obtenues à partir des courbes chronoampérométriques - Influence du potentiel EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2mm)	169
5.14	Courbes de nucléation 3D obtenues à partir des courbes chronoampérométriques - Influence de la température EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2mm)	170
5.15	Utilisation de membranes nanoporeuses pour la synthèse de nanofils par voie électrochimique	173
5.16	Analyse par microscopie électronique à balayage de dépôts de Te(0) obtenus à différentes températures EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt, [Te(IV)]=20 mM, E_p^c , 2C/cm ²	174
5.17	Structure hexagonale du Te - Groupe spatial P₃121	175
5.18	Vue en coupe par microscopie électronique à balayage d'un dépôt de Te EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt, 2 C/cm ² , E_p^c , 60°C	175
5.19	Diamètre des nanofils obtenus dans le liquide ionique EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 20 mM de Te(IV) à 60°C, 80°C et 100°C (d'après les images de la figure 5.16)	176
5.20	Analyse par microscopie électronique à balayage de l'épaisseur du dépôt en haut (A) et en bas (B) d'un même échantillon EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt, [Te(IV)]=20 mM, 60°C, 2 C/cm ² , E_p^c	177
5.21	Position relative de l'électrode de travail et de la contre électrode	177
5.22	Préparation des échantillons pour l'analyse des nanofils par MET	178
5.23	Images MET et clichés de diffraction électronique de nanofils synthétisés à 60°C (a) et (b) et à 100°C (c) et (d) EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt, [Te(IV)]=20 mM, 2 C/cm ² , E_p^c	179
5.24	Détermination de l'axe de croissance des nanofils à partir des clichés de diffraction électronique	180
5.25	Axe de croissance [001] dans la structure hexagonale du Te	180

5.26	Micrographie de dépôts réalisés à 60°C dans un électrolyte EO-PipTFSI:EO-PipBr avec différents teneurs en EO-PipBr 2 C/cm ² , Pt, E _p ^c	181
5.27	Diamètre des nanofils obtenus à 60°C dans le mélange EO-PipTFSI:EO-PipBr avec différents teneurs en EO-PipBr, [Te(IV)] = 20 mM (d'après les images des figures 5.16 et 5.26)	182
5.28	Morphologie de dépôts réalisés à 100°C dans un électrolyte EO-PipTFSI:EO-PipBr avec différents teneurs en EO-PipBr 2 C/cm ² , Pt, E _p ^c . . .	183
5.29	Diamètre des nanofils obtenus à 100°C dans le mélange EO-PipTFSI:EO-PipBr avec différents teneurs en EO-PipBr, [Te(IV)]=20 mM (d'après les images des figures 5.16 et 5.28)	184
30	Schéma général de la réaction de Menshutkin	195
31	Schéma général de la réaction de métathèse anionique	197

Liste des tableaux

1.1	Applications industrielles potentielles des liquides ioniques	21
1.2	Points de fusion de différents sels - Influence de la taille du cation et de l'anion, d'après [20]	26
1.3	Points de fusion de différents liquides ioniques	27
1.4	Stabilité électrochimique d'une série de liquides ioniques - Partie 1	29
1.5	Stabilité électrochimique d'une série de liquides ioniques - Partie 2	30
1.6	Valeurs de viscosité η et de conductivité σ pour quelques liquides ioniques	33
1.7	Potentiels normaux des couples RE^{III}/RE^0 , d'après [55]	37
1.8	Potentiels normaux des couples M^I/M^0 et M^{II}/M^0 , d'après [55]	38
2.1	Rendement de synthèse et couleur du liquide ionique de première génération EOPipBr pour différentes conditions expérimentales Solvant : Acétonitrile	64
2.2	Rendement de synthèse de liquides ioniques de première génération	65
2.3	Rendement de synthèse de liquides ioniques de deuxième génération	67
2.4	Viscosité et conductivité des liquides ioniques de deuxième génération synthétisés	69
2.5	Evolution de la viscosité des liquides ioniques EOPiPTFSI et MOPyrrTFSI en fonction de la température Valeurs correspondant à la figure 2.4	70
2.6	Teneur en eau des liquides ioniques après 7 jours de mise en contact avec l'atmosphère ambiante	71
2.7	Influence de l'eau sur le domaine d'électroactivité des liquides ioniques EOPiPTFSI, MOPyrrTFSI, BEPipTFSI et MOPipTFSI 60°C, 5 mV/s d'après la figure 2.5	72

4.1	Récapitulatif des hypothèses concernant les différents signaux électrochimiques	135
5.1	Critères de réversibilité d'un système électrochimique d'après Bard [141, 142]	146
5.2	Potentiels et densités de courant des pics anodiques et cathodiques du système Te(IV)/Te(0) en fonction de la vitesse de balayage pour les différentes températures EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), [Te(IV)]=10 mM, [Br⁻]/[Te(IV)]=12	148
5.3	Viscosité η, pente p et ordonnée à l'origine de la courbe $\frac{j\tau}{C_0} = f(\tau^{1/2})$ permettant la détermination des coefficients de diffusion D pour 20, 10 et 5 mM Te(IV)	155
5.4	Coefficients de diffusion de Te(IV) dans le liquide ionique EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol) contenant 20 mM Te(IV) obtenus par la méthode de Cottrell (CA), Comparaison avec les résultats obtenus par la méthode de Sand corrigée (CP)	157
5.5	Détermination du coefficient de transfert de charge α pour différentes conditions expérimentales EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm) .	160
5.6	Détermination de k_s pour la réduction de Te(IV) en Te(0) EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2 mm), 10 mV/s	161
5.7	Densité de courant j_{\max}, temps t_{\max}, densité de nucléi N_0 en fonction de la concentration, du potentiel et de la température EOPipTFSI:EOPipBr 95:5 (mol:mol), Pt (\varnothing 2mm)	171

Resumé

Aujourd'hui, la réduction des émissions de gaz à effet de serre est devenue primordiale afin de limiter le réchauffement climatique de la Terre. 184 pays se sont engagés à travers le protocole de Kyoto à réduire l'émission de ces gaz en développant notamment les énergies renouvelables. Parmi elles, la thermoélectricité, qui consiste en une conversion réversible de la chaleur en électricité, connaît un essor important depuis une dizaine d'années. Réservés actuellement à des marchés de niche tels que l'informatique (refroidissement) ou l'aérospatiale (génération d'électricité), les dispositifs à base de matériaux thermoélectriques pourraient trouver de nombreuses applications dans les véhicules ou les usines afin de récupérer la chaleur dissipée. Cependant, leurs performances restent insuffisantes pour un développement à grande échelle. Le dopage notamment par des éléments lourds de type terres rares est une des voies possibles pour améliorer leurs propriétés en diminuant la conductivité thermique de réseau. Les meilleurs matériaux pour une utilisation à des températures proches de l'ambiante sont les composés de la famille du tellure de bismuth, Bi_2Te_3 . Le but initial de ce travail de doctorat était la synthèse par voie électrochimique de Bi_2Te_3 dopé. La réduction des terres rares étant impossible en milieu aqueux, les liquides ioniques, sels liquides à température ambiante possédant une grande stabilité électrochimique, ont été choisis comme électrolytes. La première partie du travail de thèse a consisté à élaborer le liquide ionique le mieux adapté (large fenêtre électrochimique, faible viscosité, faible hygroscopie...), permettant la réduction électrochimique du lanthane(III). Parmi les liquides ioniques testés, le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure d'1-éthyl-1-octylpipéridinium (EOPipTFSI) a été sélectionné. Dans un second temps, nous avons défini la composition de l'électrolyte permettant d'atteindre une solubilité élevée des sels métalliques précurseurs en réalisant un mélange binaire avec le composé EOPipBr, intermédiaire de synthèse de l'EOPipTFSI. Les systèmes électrochimiques de Bi(III) et Te(IV) ont ensuite été étudiés séparément. Des films de Bi et de Te sous leur forme élémen-

taire ont été obtenus. Puis, les comportements électrochimiques de mélanges d'ions Bi(III)/Te(IV) ont été étudiés. Le système électrochimique obtenu est complexe, composé d'une multitude de signaux cathodiques et anodiques dont le nombre et l'intensité dépendent du rapport de concentration $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$. Toutefois, une étude analytique approfondie a permis d'aboutir à la synthèse de Bi₂Te₃. Des films polycristallins de 3 μm d'épaisseur ont été obtenus à partir d'un mélange de composition $\frac{[Bi(III)]}{[Te(IV)]}$ égal à 2,8 dans l'électrolyte EOPipTFSI:EOPipBr 50:50 (mol:mol) à une température de 80°C. Le dopage par le lanthane n'a pu être réalisé par manque de temps. Cependant, la synthèse de Bi₂Te₃ dans un milieu propice à la réduction du lanthane(III) laisse envisager la possibilité de synthèse du composé ternaire à court terme. Dans une dernière partie, une étude détaillée du système électrochimique Te(IV)/Te(0) est présentée, l'analyse des dépôts de Te(0) par microscopie électronique à balayage ayant révélé qu'ils étaient composés de nanofils monocristallins. Des paramètres cinétiques tels que la réversibilité du système et le coefficient de diffusion ont été déterminés. L'influence de différents paramètres expérimentaux (température et composition de l'électrolyte) sur le diamètre et la morphologie des dépôts a été étudiée. Le diamètre des nanofils est compris entre 20 et 260 nm selon les conditions expérimentales utilisées. Ces nanofils de Te présentent un intérêt pour la préparation de nanostructures de type cœur-coquille Te-Bi. Les basses dimensionnalités ainsi que la rugosité de l'interface entre le cœur et la coquille pourraient, en effet, permettre d'obtenir des matériaux possédant de faibles conductivités thermiques de réseau.

Abstract

Nowadays, the decrease of greenhouse gases emission is essential to limit Earth's global warming. 184 countries committed to reduce unfriendly gas emission, through Kyoto protocol, notably by the development of renewable energies. Among these latter, thermoelectricity, which consists in a reversible conversion of heat into electricity, has soared up for few years. Currently reserved to niche markets such as informatics (for cooling) or aerospace (as electricity generator), devices based on thermoelectric materials could be used in many applications such as vehicles or factory in order to harness wasted heat. However, the performance of these materials is insufficient for scale up. The doping, notably with heavy elements such as rare earth is one of the most promising ways to improve their performance by decreasing their lattice thermal conductivity. Among thermoelectric materials, bismuth telluride (Bi_2Te_3) compounds are the most efficient at room temperature. The initial purpose of this work was the electrochemical synthesis of doped- Bi_2Te_3 . Rare earth elements being hardly reducible, aqueous medium is unsuitable for their electrodeposition. Ionic liquids, salts that are liquid at room temperature, were chosen as electrolytes because of their large electrochemical window allowing rare earth elements electrodeposition. The first part of this PhD work consisted in elaborating the most suitable ionic liquid (wide electrochemical window, low viscosity, low hygroscopic character...) allowing lanthanum(III) electrochemical reduction. Among ionic liquids tested, 1-ethyl,1-octylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EOPipTFSI) was selected. In a second part, we defined a bath composition that allows reaching a high solubility of metallic precursor salts by using a binary mixture with the compounds EOPipBr, intermediate product of EOPipTFSI synthesis. The electrochemical systems of Bi(III) and Te(IV) were studied separately. Elemental Bi and Te coatings were obtained. Then, electrochemical behaviors of several Bi(III)/Te(IV) mixtures were studied. The electrochemical system is complex, with many cathodic and anodic signals, which depend on the ratio $\frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Te(IV)}]}$. Nevertheless, this detailed analytical study led to Bi_2Te_3 electrochemical synthesis. Polycrystalline coatings of 3 μm thickness were obtained from Bi(III)/Te(IV) ions mixture with a concentration ratio equal to 2,8 in the electrolyte EOPipTFSI:EOPipBr 50:50 (mol:mol) at 80°C. Doping with lanthanum was not performed for lack of time. However, Bi_2Te_3 electrodeposition in a medium suitable for lanthanum(III) reduction should allow the synthesis of the ternary compound in a short term. In a last chapter, a detailed study of the Te(IV)/Te(0) electrochemical system is presented. Indeed, the analysis of Te deposits revealed that the coatings

were composed of single crystalline nanowires. Kinetic parameters such as reversibility and diffusion coefficient were determined. The influence of experimental conditions (temperature, electrolyte composition) on nanowire diameter and coatings morphology was studied. Nanowires diameter is within a 20-260 nm range, depending on experimental conditions. These nanowires could be of great interest to prepare Te-Bi core-shell nanostructures. The low dimensionality and the roughness of the interface between the core and the shell could allow reaching low lattice thermal conductivity values.
