



Dépôts électrolytiques en milieux de sels fondus

Pierre Taxil, Laurent Massot

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503
Université Paul Sabatier Toulouse

Sommaire

- ➡ Introduction : intérêts, inconvénients et applications des sels fondus pour le dépôt
- ➡ Eléments de base : électrochimie et thermodynamique
- ➡ Dépôts sur cathodes inertes : nucléation, croissance, électrolyses
- ➡ Dépôts sur cathodes réactives : bases thermodynamiques, caractérisation
- ➡ Dépôts par co-réduction électrochimique : principe et applications

Intérêts des sels fondus pour le dépôt électrolytique

- ➡ Grande stabilité thermodynamique
 - ➡ Domaine d'électroinactivité étendu (de 3 à 4,5 V selon le sel)
- ➡ Conductivité électrique élevée (~ 10 fois plus élevée que $(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{aq}}$ à 0,1 M)
- ➡ Viscosité faible (~ 2 cp / 1 cp pour l'eau)
- ➡ Bonne stabilité thermique : faible tension de vapeur
 - ➡ Domaines de température de plusieurs centaines de degrés
- ➡ Coefficients de diffusion élevés ($\sim 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ / $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ pour les milieux aqueux)
- ➡ Cinétique de réactions (et donc de dépôts) rapides

Quelques inconvénients des sels fondus

➡ Cinétique rapide

➡ $d\eta/di$ faible ➡ diminue Wa

➡ Conductivité élevée

➡ σ élevée ➡ augmente Wa

$$Wa = \frac{\sigma \frac{d\eta}{di}}{L}$$

Conductivité électrique $\rightarrow \sigma$ Pente de Tafel $\rightarrow \frac{d\eta}{di}$
 Longueur caractéristique $\leftarrow L$

➡ Phénomènes d'électro-convection (ions du solvant : Cl^- , F^- , ...)

➡ Inégalité de répartition des ions dans la couche de diffusion
 => dépôt fractale (dendrite)

➡ Masses atomiques des éléments déposés élevées

➡ Nombre de Grashof élevé

$$Gr = \frac{g d_e^3 (\rho^b - \rho^s)}{\nu^2}$$

Accélération pesanteur $\rightarrow g$ Longueur caractéristique de l'écoulement $\rightarrow d_e$
 Viscosité cinématique $\rightarrow \nu$

➡ Convection gravitationnelle

Quelques applications

➡ Elaboration de métaux par traitement du minerai

➡ Aluminium (procédé Hall-Héroult)

➡ Lithium, Sodium

➡ Extraction de métaux à partir d'effluents

➡ Extraction des Actinides et Lanthanides pour recyclage combustible utilisé

➡ Electroraffinage de métaux réactifs

➡ Uranium pour l'industrie nucléaire

Les revêtements métalliques

- ➔ Revêtements de métaux réfractaires
 - ➔ Milieux fluorures alcalins fondus
 - ➔ Substrat usuel
 - ➔ Union carbide : Senderoff et Mellors dans les années 60
- ➔ Revêtements d'alliages
 - ➔ Milieux fluorures alcalins fondus
 - ➔ Dépôt réactif sur métal noble
 - ➔ General Electric : N.C. COOK dans les années 60

Sommaire

- ➡ Introduction : intérêts, inconvénients et applications des sels fondus pour le dépôt
- ➡ Éléments de base : électrochimie et thermodynamique
- ➡ Dépôts sur cathodes inertes : nucléation, croissance, électrolyses
- ➡ Dépôts sur cathodes réactives : bases thermodynamiques, caractérisation
- ➡ Dépôts par co-réduction électrochimique : principe et applications

Notions de base : la thermodynamique

➡ Potentiel d'équilibre (NERNST) :
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[M^{n+}]}{a_M} \right)$$

➡ Les diagrammes de stabilité (oxo-acidité)

➡ Zones de stabilités des espèces en fonction de l'oxo-acidité et du potentiel

➡ Exemple : cas du Néodyme dans LiF à 1200 K, activité : 10^{-4} mol/kg

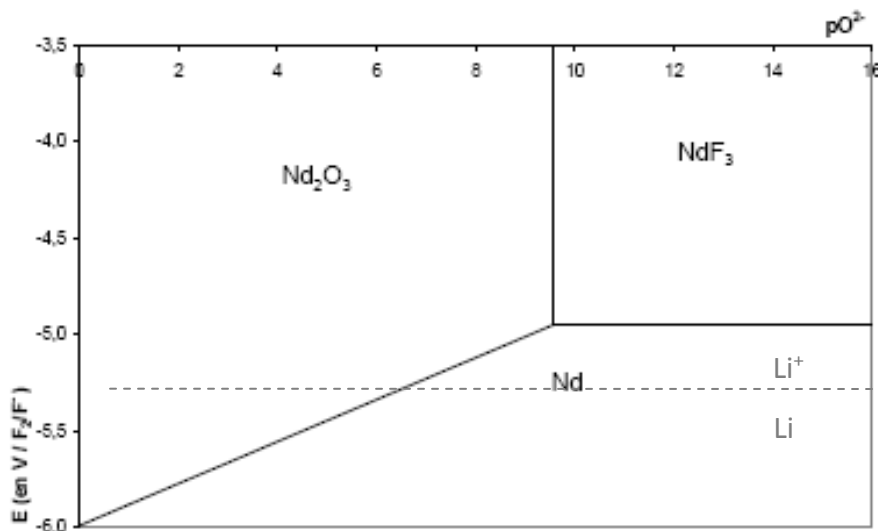


Diagramme d'oxo acidité du néodyme à 1200 K dans LiF

➡ Précipitation de NdF_3 sous forme Nd_2O_3 pour une activité d' $O^{2-} > 10^{-9}$ mol/kg

➡ Dépôt de Nd possible mais plage de potentiel restreinte (~200 mV du solvant)

Notions de base : la cinétique électrochimique

Equation de Butler – Volmer :

$$I = A \cdot i_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[-\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] \right\}$$

Surface d'électrode → A

Densité de courant d'échange → i_0

Coefficient de transfert électronique hétérogène de réduction → $(1 - \alpha)$

Coefficient de transfert électronique hétérogène d'oxydation → α

Equation de Tafel :

$$i = -i_0 \exp \left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta \right) \quad \rightarrow \quad \eta = a + b \log i$$

Coefficient de transfert électronique hétérogène de réduction → β

$1 - \alpha = \beta$

Densité de courant d'échange → i_0

Surtension : $\eta = E - E_{eq}$ → η

Le transfert de matière

→ Lois sur le transfert de matière

→ 1^{ère} loi de Fick :
$$N_i = -D \left(\frac{\delta C_i}{\delta x} \right)_{x=0}$$

→ Courant limite :
$$I_l = n F A k C_i$$

→ Valeurs de k ⇔ corrélations / équations adimensionnelles

→ 2^{ème} loi de Fick :
$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C_i}{\delta x^2}$$

→ Expression non stationnaire du courant (Cottrell)

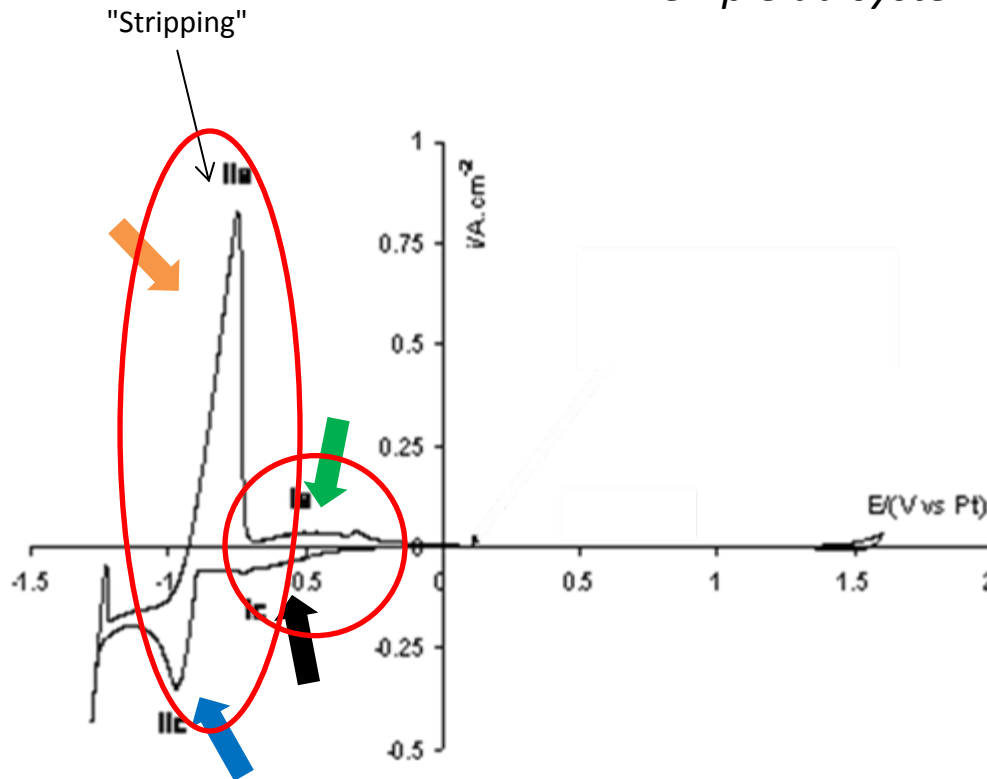
→ Equations de la voltammétrie cyclique (Berzins – Delahaye, Randles – Sevcick)

→ Equations de la chronopotentiométrie (loi de Sand)

Les techniques d'étude des dépôts métalliques

La voltammétrie cyclique

Exemple du système de l'Uranium



Voltammogramme cyclique du système LiF-NaF- UF_4 (0,12 mol/kg) sur électrode d'argent à, $v = 0,1 \text{ V/s}$; CE: graphite; quasi référence: Pt

➡ I_c : Réduction de UF_4 en UF_3

➡ I_A : Ré-oxydation de UF_3 en UF_4

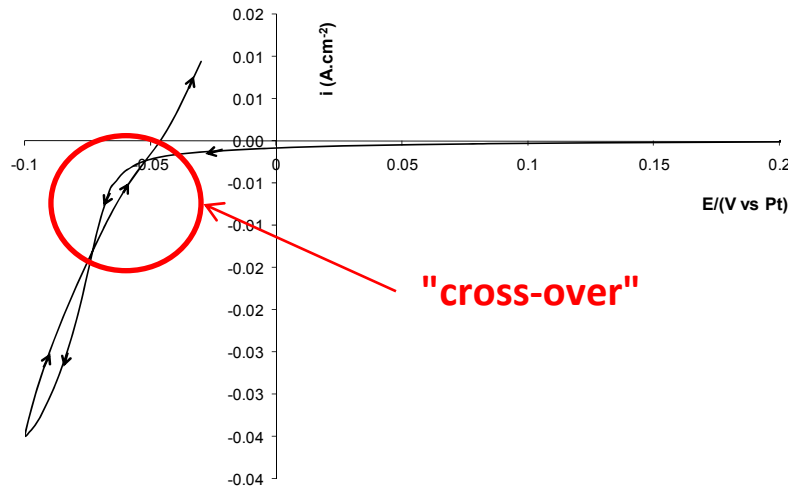
➡ II_c : Réduction de UF_3 en U métal

➡ II_A : Ré-oxydation de U en UF_3

➡ Mise en évidence d'une réaction de dépôt métallique

La voltammétrie cyclique

Mise en évidence de la nucléation



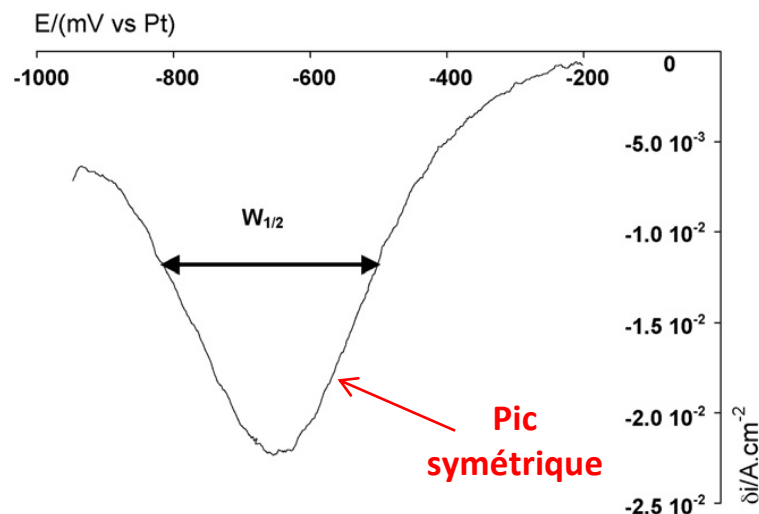
Réduction des ions Ta(V) en Ta dans un mélange $\text{LiF-NaF-K}_2\text{TaF}_7$
à ; Electrode de travail: W ; vitesse de balayage : 100 mV/s .
Mise en évidence du "Cross-over"

➡ Etape irréversible de nucléation lors du balayage cathodique

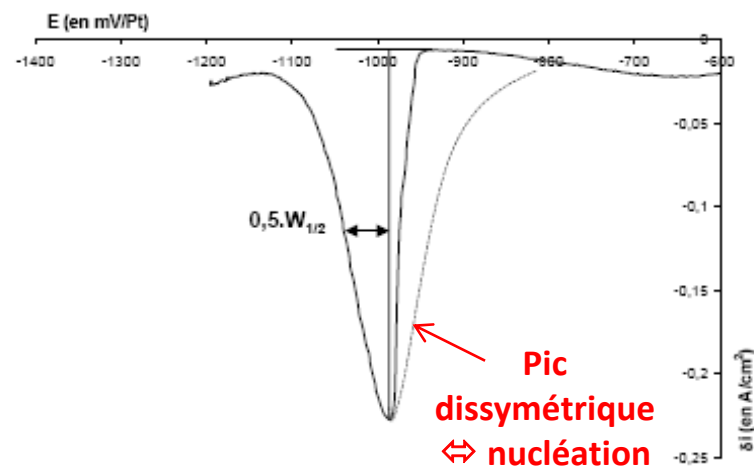
↓
Changement de phase de l'espèce réduite

La voltammétrie à vague carrée

Exemple du système de l'Uranium



voltammogramme à vague carrée de LiF-NaF-
 UF_4 (0.09 mol.kg^{-1} à 25Hz. 1^{ère} étape de
 réduction (U(IV)/U(III)) ET: Ag ($0,35\text{cm}^2$);
 CE: graphite; ER: Pt; T= 810°C

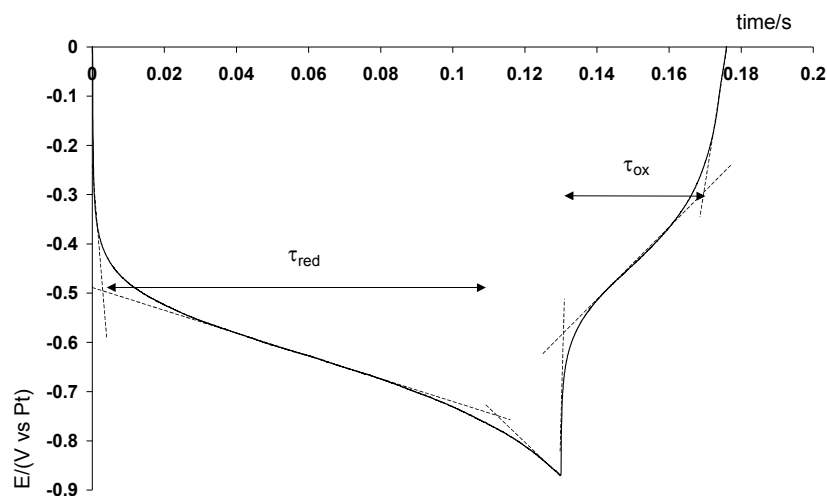


voltammogramme à vague carrée de LiF-NaF- UF_4 (0.09 mol.kg^{-1} à 25Hz. 2^{ème} étape de réduction (U(III)/U(0)) ET: Ag ($0,35\text{cm}^2$); CE: graphite; ER: Pt; T= 810°C

➡ Mise en évidence d'une réaction de dépôt métallique

La chronopotentiométrie avec inversion du courant

Exemple du système de l'Uranium

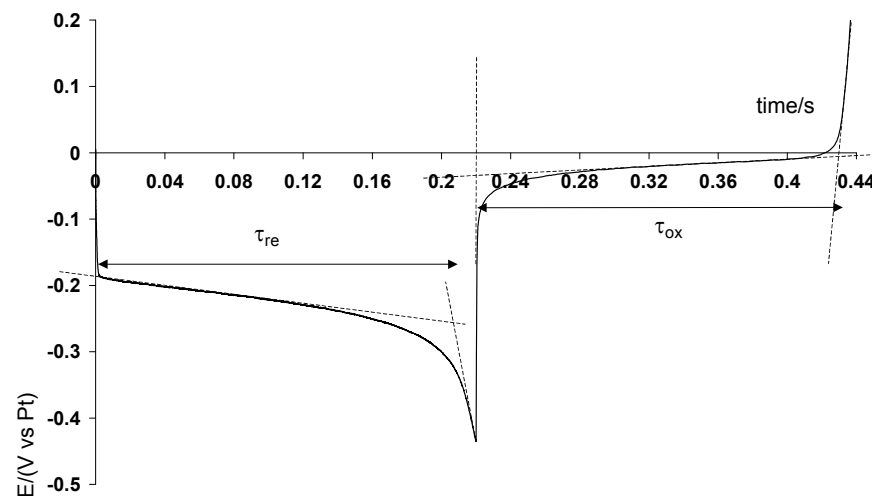


chronopotentiogramme de LiF-NaF-UF_4 (0.09 mol.kg^{-1});
1^{ère} étape de réduction $i = \pm 0.15 \text{ A.cm}^{-2}$.
ET: Ag (0.33 cm^2); CE: graphite; Ref: Pt; T = 810°C .

$$\tau_{\text{ox}} = \frac{1}{3} \tau_{\text{red}}$$



Système soluble / soluble
 $\text{U(IV)} + \text{e}^- = \text{U(III)}$



Chronopotentiogramme de $\text{LiF-CaF}_2\text{-UF}_3$ (0.03 mol.kg^{-1}); Bain pré-réduit
2^{ème} étape de réduction $i = \pm 0.37 \text{ A.cm}^{-2}$.
ET: Ag (0.36 cm^2); CE: graphite; Ref: Pt T = 810°C

$$\tau_{\text{ox}} = \tau_{\text{red}}$$



Système soluble / insoluble
 $\text{U(III)} + 3 \text{e}^- = \text{U(0)}$

Les électrolyses de dépôt

Mode continu

→ Electrolyse potentiostatique

- Sélectivité de réaction
- Difficulté de mise en œuvre (présence d'une référence obligatoire)
- Diminution permanente de l'intensité
 $I = n F A k (C_i^b - C_s^b)$

→ Electrolyse intentiostatique

- Pas de sélectivité de réaction
- Simplicité de mise en œuvre (pas de référence nécessaire)
- Diminution du potentiel (cf. eq. Nernst)
=> Possible réaction "parasite" (réduction du solvant)

Les électrolyses de dépôt

Mode périodique

➡ Electrolyse à courant périodiquement inversé

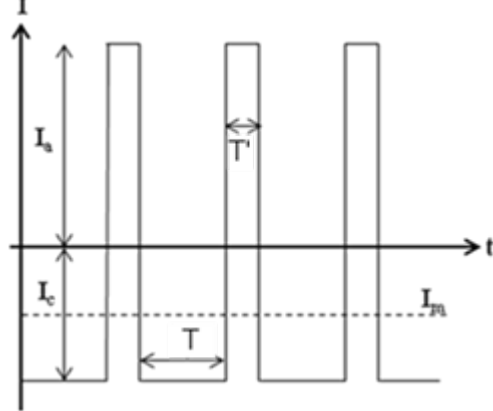


Schéma d'un train d'impulsion pour une électrolyse à courant périodiquement inversé



Alternance polarisations cathodiques et anodiques



Excroissances préférentiellement dissoutes

➡ Electrolyse à courant pulsé

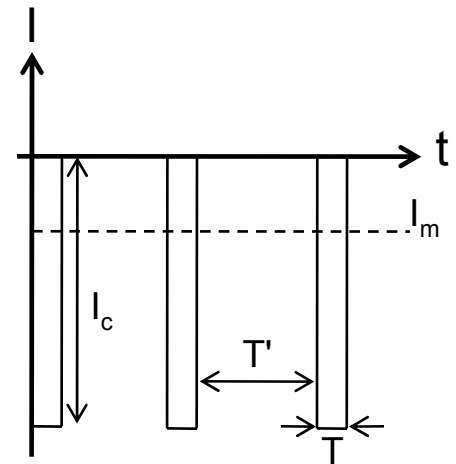


Schéma d'un train d'impulsion pour une électrolyse à courant pulsé



Alternance polarisations cathodiques et relaxations



Evite les croissances dendritiques

Les distributions de courant

Transfert ionique dans un réacteur d'électrolyse

➔ Equation du flux : $N_i = -z_i u_i C_i F \nabla \Phi - D_i \nabla C_i + v C_i$

(I) (II) (III)

(I) = Migration

(II) = Diffusion

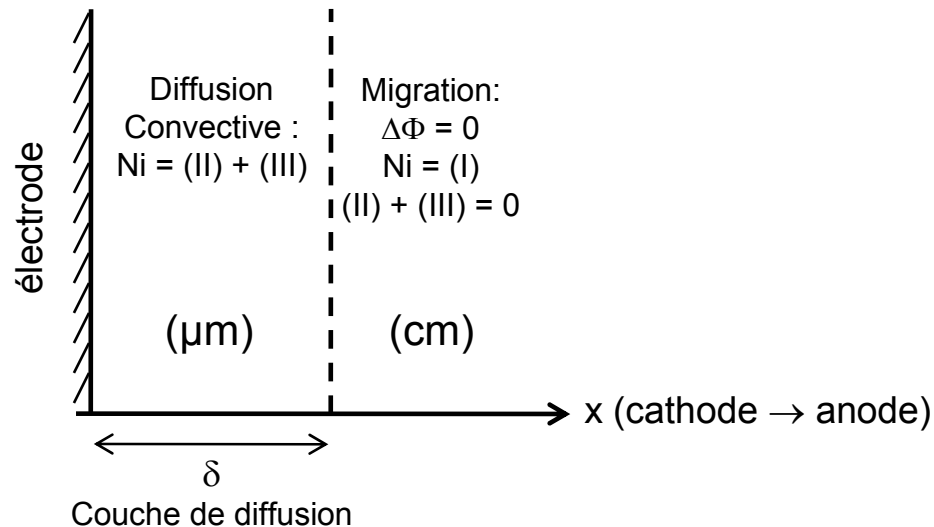
(III) = Convection

Φ : champ électrique

D_i : Coefficient de diffusion des ions

v : vitesse du fluide

z_i : Charge de l'ion



La distribution primaire

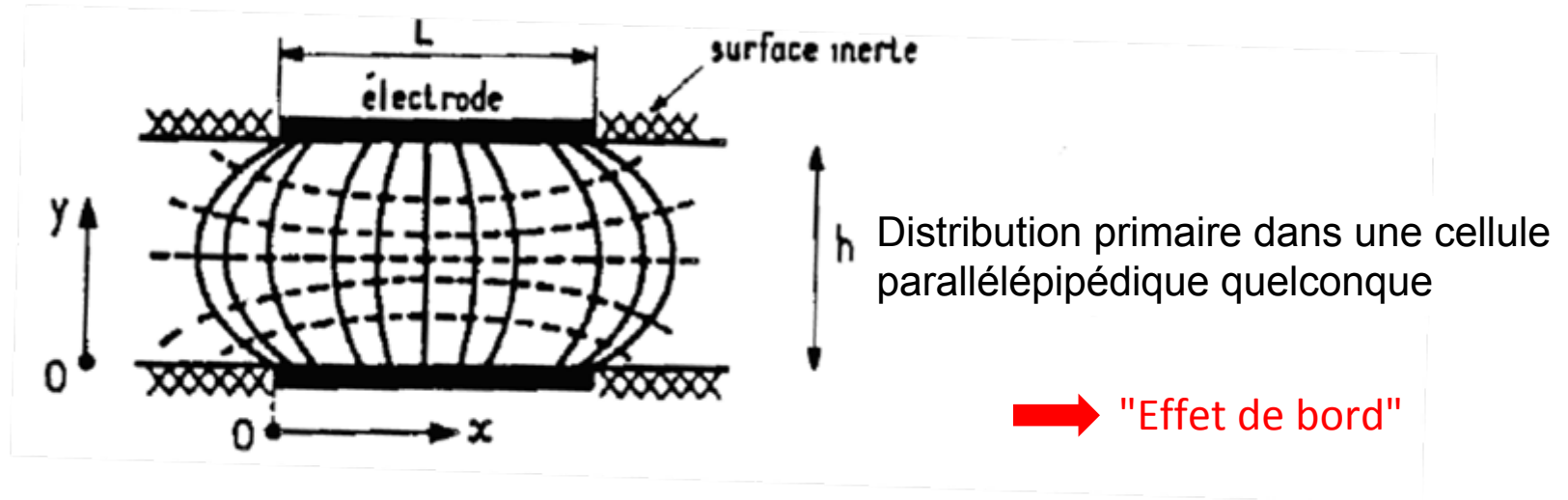
➡ Validité : entre les deux couches de diffusion ou pas de réaction

➡ Transport par champ électrique

➡ Résolution de l'équation de Laplace : $\Delta\Phi = 0$

➡ Equipotentielles et lignes de courant

➡ Paramètres : géométrie, cellule et électrode
Matériau : conducteur, isolant



La distribution secondaire

➡ Conditions : surtension faible, faible gradient de concentration

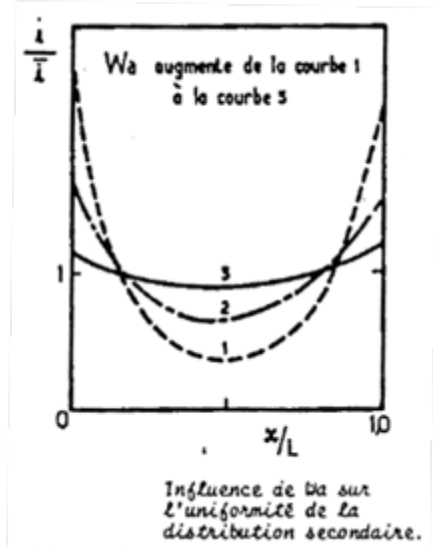
➡ Transport : champ électrique + activation électrochimique

➡ Equations : Laplace + Tafel

➡ Paramètres : nombre de Wagner

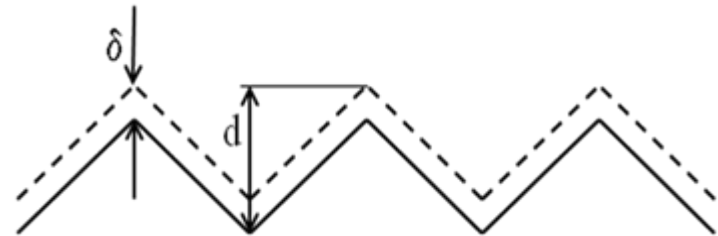
$$Wa = -\frac{\sigma \frac{d\eta}{di}}{L}$$

➡ Egalisation de l'uniformité des lignes de courant



➡ Macroprofil

$$\delta \approx d$$



Configuration d'un macroprofil à la surface d'une cathode pour une polarisation faible. δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion et d est la caractéristique géométrique.

La distribution tertiaire

➡ Conditions : surtension élevée (proche du courant limite)

➡ Transport : diffusion convective

➡ Equations : $v \cdot \nabla_i - D_i \Delta C_i = 0$ + équation de Navier - Stokes

➡ Coefficient de transfert de matière

➡ Equations adimensionnelles : $f(k, D, V_m, \nu, l, \Delta\rho) = 0$

➡ Cas d'un dépôt sur une électrode verticale

$$k_x = \text{cste} \left(\frac{\rho^b - \rho^s}{x} \right)^{1/4}$$

ρ^b = masse volumique de la solution

ρ^s = masse volumique du solvant

x = côte verticale (du bas vers le haut)

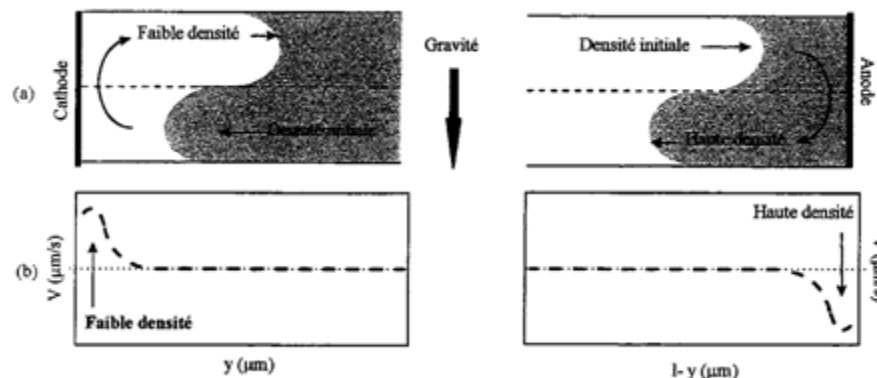
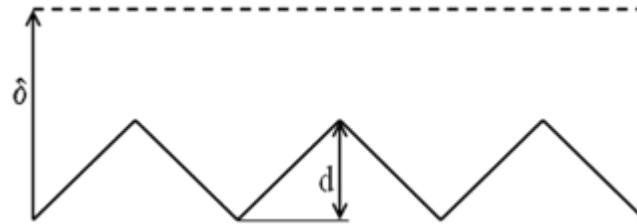


Schéma représentant les différences de densité au niveau de la cathode et de l'anode soluble conduisant à des mouvements convectifs du fluide (a) dont le profil de vitesse en fonction de la distance à l'électrode est représenté au (b).

La distribution tertiaire

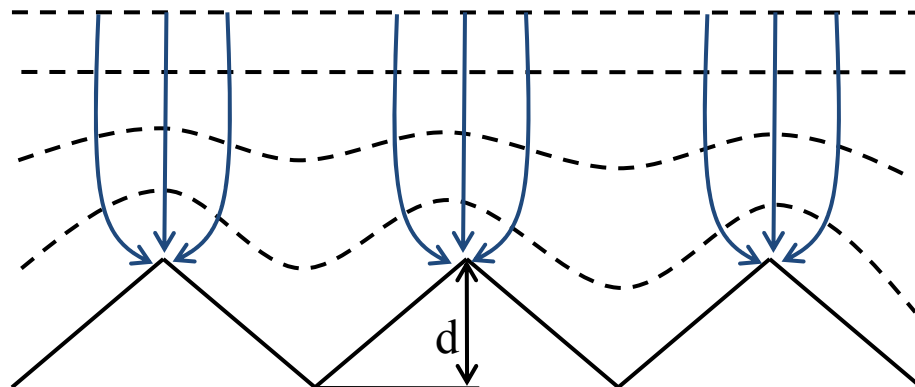
➔ Microprofil



$$\delta \gg d$$

Configuration d'un microprofil à la surface d'une cathode pour une forte polarisation. δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion et d est la caractéristique géométrique.

➔ Isoconcentrations et lignes de courant



Sommaire

- ➡ Introduction : intérêts, inconvénients et applications des sels fondus pour le dépôt
- ➡ Eléments de base : électrochimie et thermodynamique
- ➡ **Dépôts sur cathodes inertes : nucléation, croissance, électrolyses**
- ➡ Dépôts sur cathodes réactives : bases thermodynamiques, caractérisation
- ➡ Dépôts par co-réduction électrochimique : principe et applications

Les dépôts sur cathode inerte

Processus de nucléation - croissance

Ψ_{M-S} : énergie de surface Métal - Substrat

Ψ_{M-M} : énergie de surface Métal - Métal

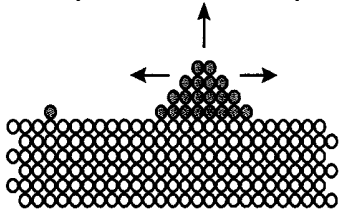
$\Psi_{M-S} \ll \Psi_{M-M}$
(Modèle de Volmer-Weber)



Energie supplémentaire
nécessaire à la formation
du premier germe : nucléation



Dépôt dendritique



$\Psi_{M-S} = \Psi_{M-M}$



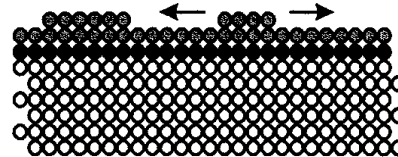
épitaxie



Pas de défaut :
croissance bi-dimensionnelle
(Modèle de Frank van der Merve)



Dépôt "lisse"



$\Psi_{M-S} \gg \Psi_{M-M}$



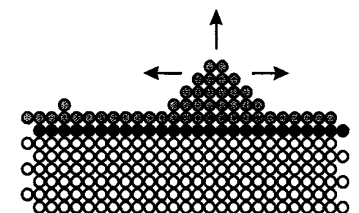
Formation d'une couche à un potentiel
plus anodique que le dépôt (adsorption)



Présence de défauts :
croissance tri-dimensionnelle
(Modèle de Stranski-Krastanov)



Dépôt dendritique



Caractérisation des phénomènes de nucléation

➡ Modèle issu de la théorie de condensation des gaz

➡ Expression de la surtension de nucléation :

➡ Rayon critique :
$$r_c = \frac{2 \gamma V_m}{R T S}$$

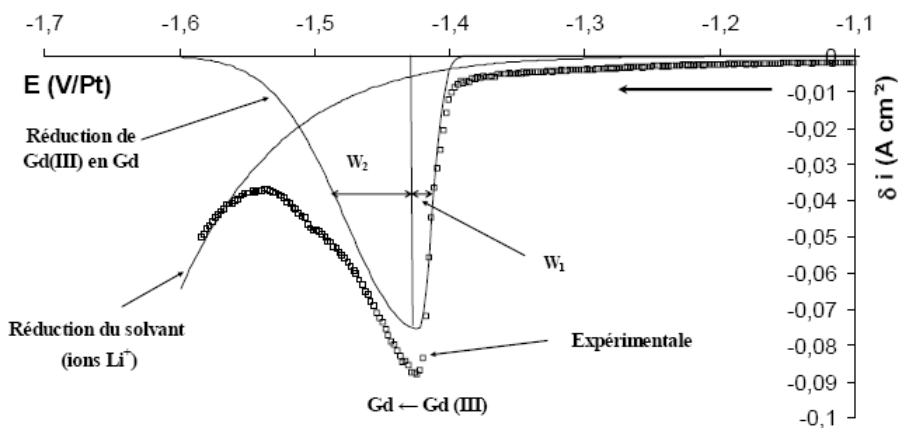
γ : tension interfaciale
 V_m : Volume moléculaire

➡ Supersaturation :
$$S = \frac{n F \eta_c}{R T}$$

➡ Surtension de nucléation :
$$\eta_c = \frac{2 \gamma V_m}{R T r_c}$$

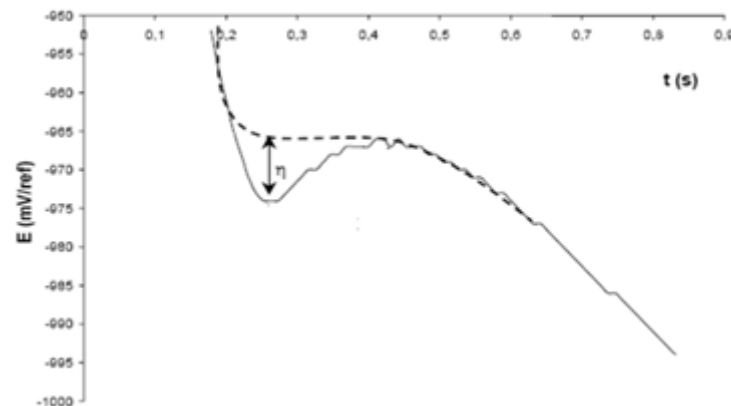
Caractérisation des phénomènes de nucléation

Voltammétrie à vague carrée (SWV)



Voltammogramme à vague carrée du mélange LiF-CaF₂-GdF₃ (0,2 mol/kg)

Chronopotentiométrie (CP)



Chronopotentiogramme d'un mélange LiF-NaF-Na₂CO₃: en trait plein: premier tracé; en points tillés: second tracé; mise en évidence du pic de nucléation et de la surtension de nucléation η

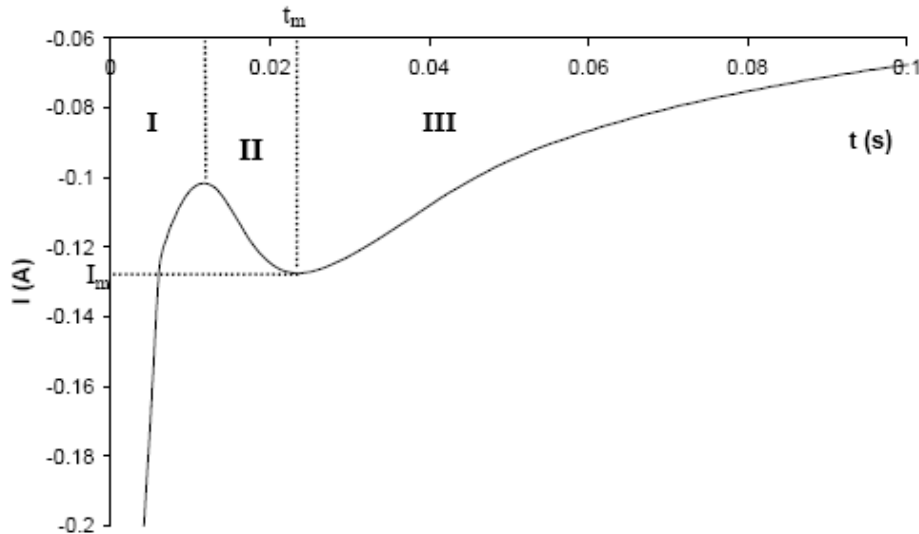
➡ Mesure de la surtension d'électrocrystallisation : η_c

➡ SWV : $\eta = 2 (W_2 - W_1)$

➡ CP : η : lecture sur la courbe

Caractérisation des phénomènes de nucléation

Chronoampérométrie (CA)



Chronoampérogramme d'un dépôt de carbone en milieu LiF-NaF- Na_2CO_3 (1,1% massique) : mise en évidence du phénomène de nucléation croissance.

(I): charge de la double couche + germination

(II) et (III): 2 phénomènes antagonistes:

- Diminution de l'intensité à cause de la diffusion (loi de Cottrell)

- Augmentation de la surface active :
=> I augmente

(II) : augmentation prépondérante

(III) : diminution prépondérante



Apparition d'un pic (t_m , I_m)



Partie (II) :

2 cas : + nucléation instantanée ($I = B t^{1/2}$)

+ nucléation progressive ($I = L t^{3/2}$)

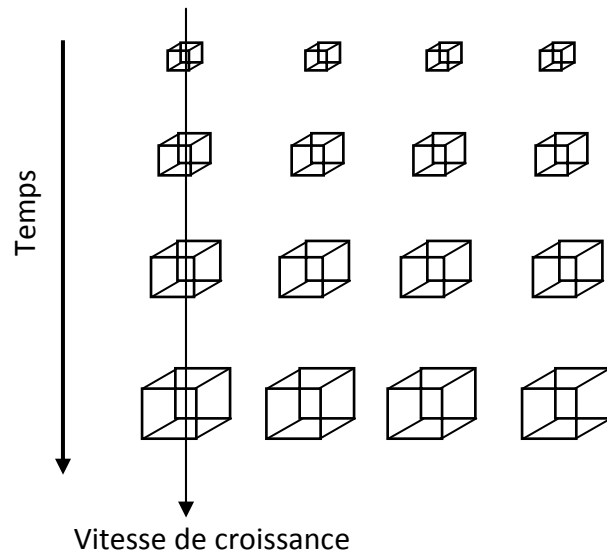
B et L = constantes dépendant de la géométrie des cristaux



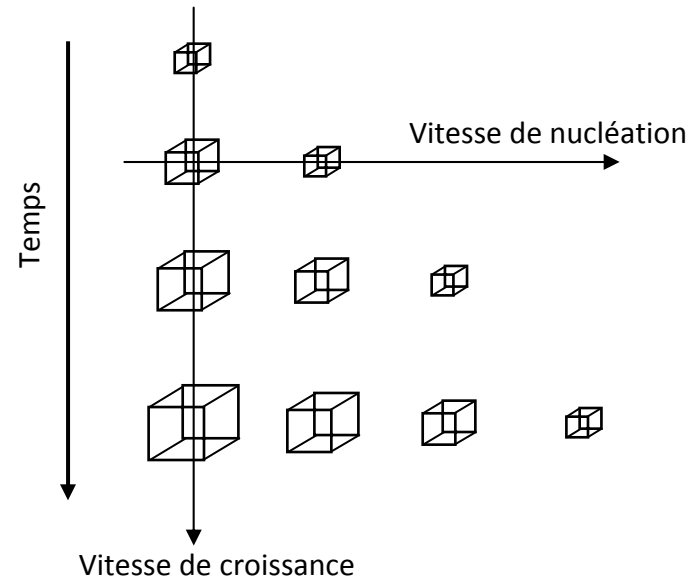
Modélisation de la partie (II) uniquement => possible ambiguïté

Les 2 modes de nucléation

Nucléation instantanée



Nucléation progressive



Modèles adimensionnels

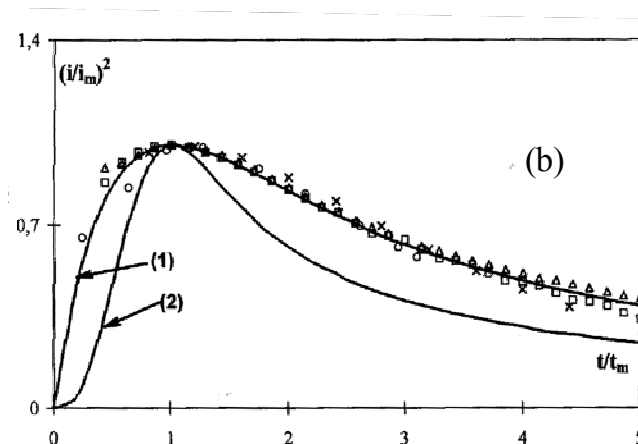
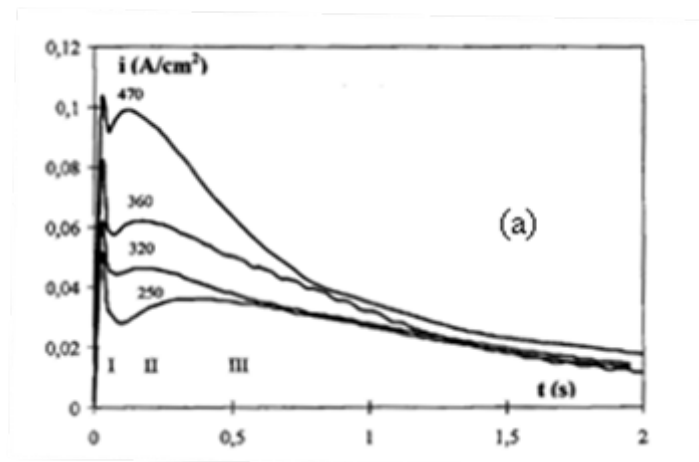
$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2$$

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2$$

➡ Modélisation de la totalité du chronoampérogramme => aucune ambiguïté

Exemples de nucléation

Cas de l'Uranium en milieu de chlorures fondus

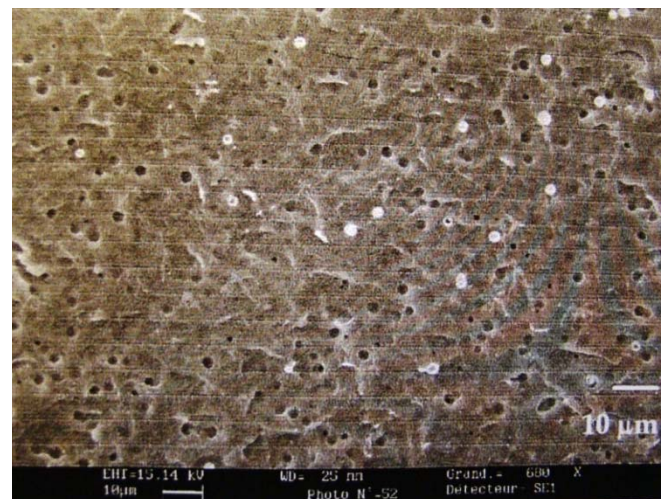


Etude du phénomène de nucléation de l'uranium dans le mélange NaCl-KCl- UCl_3 ($3 \cdot 10^{-5} \text{ mol. cm}^{-3}$) à 750°C .

a. Chronoampérogrammes pour différentes surtensions;

b. traitement des données par le modèle adimensionnel :
(1) instantané et (2) progressif

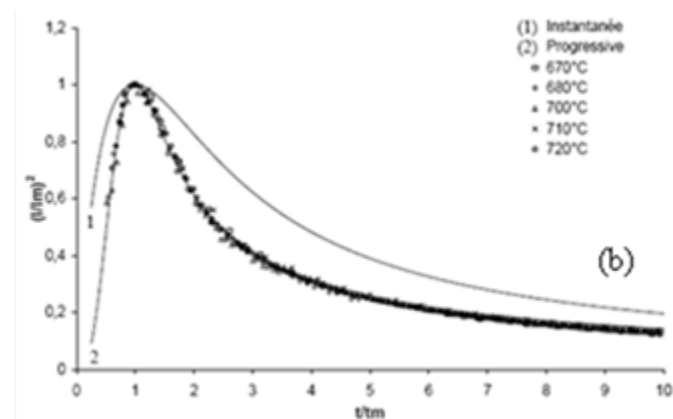
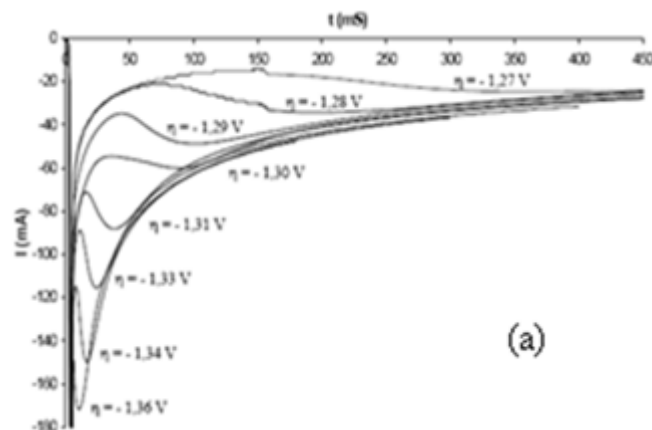
c. Observation des nuclei d'uranium après 10^{-2} s d'électrolyse



(c)

Exemples de nucléation

Cas du carbone en milieu de fluorures fondus

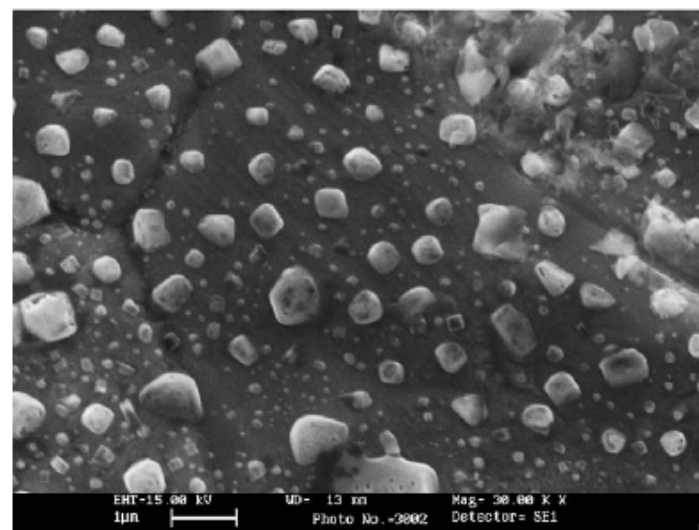


Etude du phénomène de nucléation du carbone dans le mélange LiF-NaF-K₂CO₃ (1% massique) à 800°C.

a. Chronoampérogrammes pour différentes surtensions;

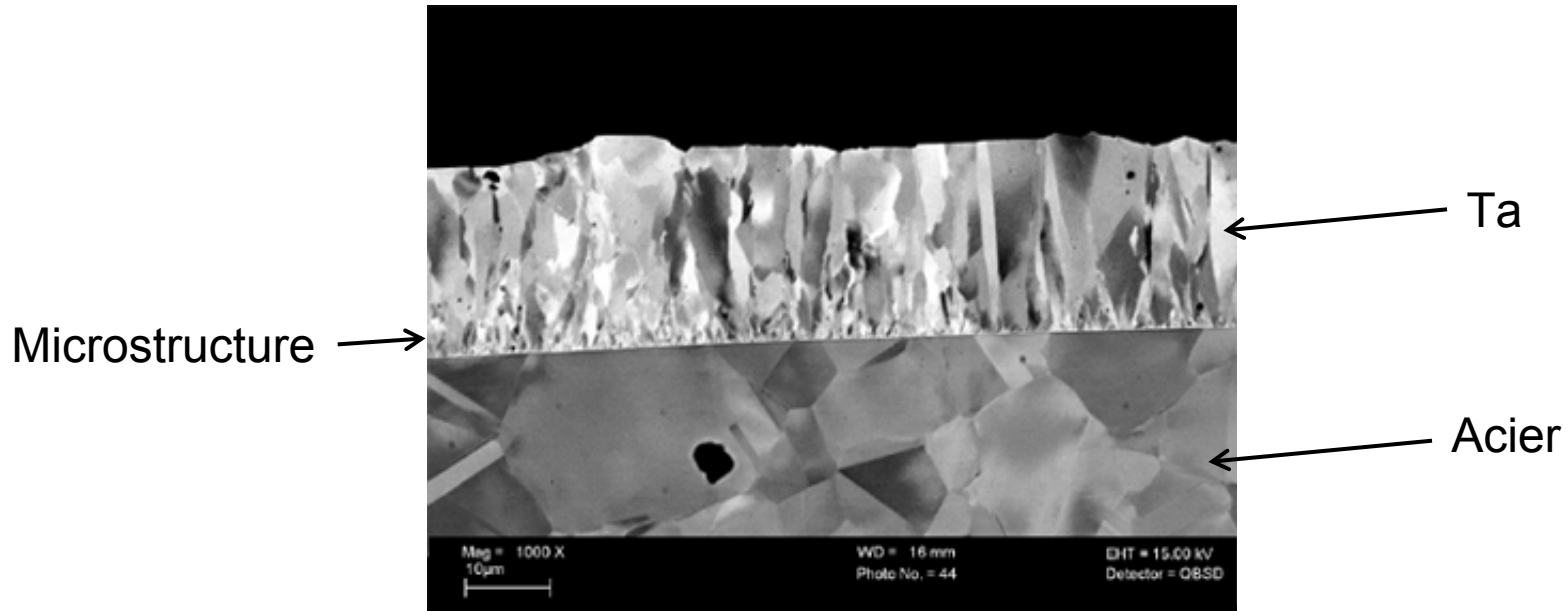
b. traitement des données par le modèle adimensionnel

c. Observation des nuclei de carbone après 50 ms d'électrolyse



Electrolyse intentiostatique

Détermination de la structure par observation MEB en coupe polie



Observation MEB en coupe d'un dépôt de tantale sur acier réalisé dans un mélange $\text{LiF-NaF-K}_2\text{TaF}_7$ à après électrolyse de durée 1h et avec un courant de 100 mA/cm^2

➡ Dépôt microstructuré avec croissance des cristaux de Ta colonnaire

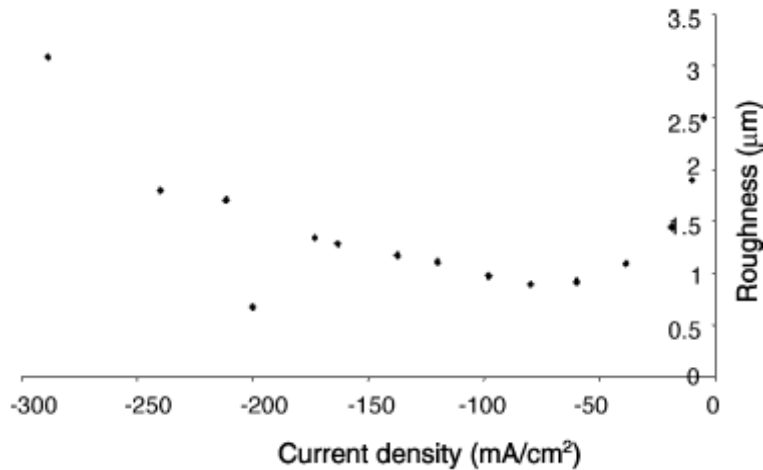
Electrolyse intentiostatique

Mesure de la rugosité de surface au rugosimètre laser 3D

Nucléation progressive

Nucléation instantanée

Variation de la rugosité moyenne d'un dépôt de tantale et de niobium en fonction de la densité de courant.



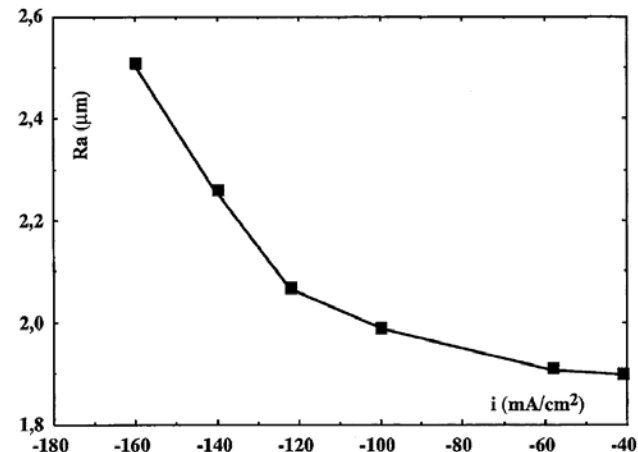
Tantale dans LiF-NaF-K₂TaF₇



Diminution puis augmentation :

Optimum à $i = \sim 80 \text{ mA.cm}^{-2}$

Rugosité modérée jusqu'à 200 mA/cm^2



Niobium dans LiF-NaF- NbCl₅



Augmentation constante
Dépôts rugueux pour $i > 50 \text{ mA/cm}^2$

Electrolyse à courant pulsé

- ➡ Travaux du Professeur N. IBL (ENPL), dans les années 70-80 en milieux aqueux
- ➡ Principe : impulsions de courant de durée T , limitées au "macroprofil", et de durée T' suffisante pour "relaxer" la couche de diffusion
- ➡ Application aux cas de nucléation instantanée
- ➡ Contraintes : $t_{dc} < T < \tau$ $i_m < i_{limite}$
- ➡ Train d'impulsions

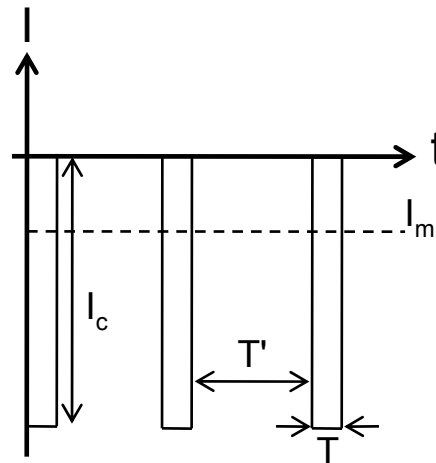
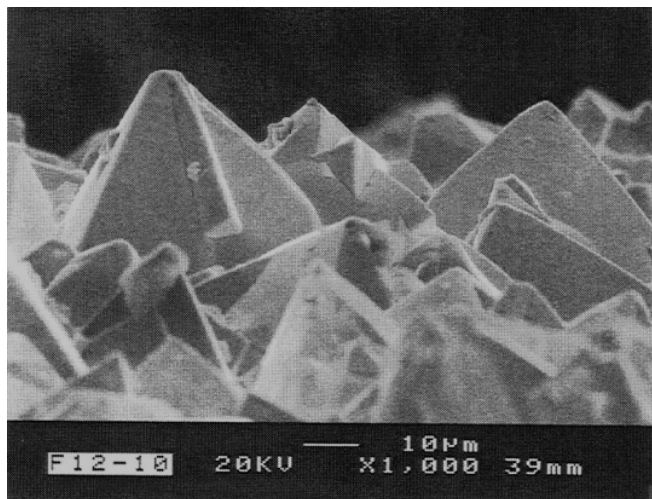


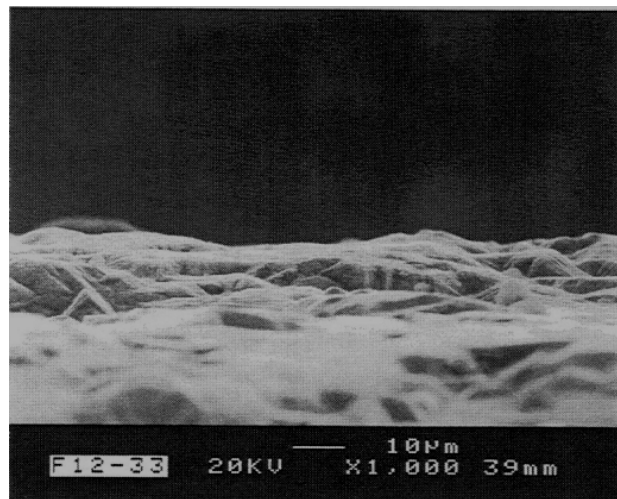
Schéma d'un train d'impulsion pour une électrolyse à courant pulsé

➡ Démarche optimisation : T, T', I_c, I_m, v

Electrolyse à courant pulsé



(a)



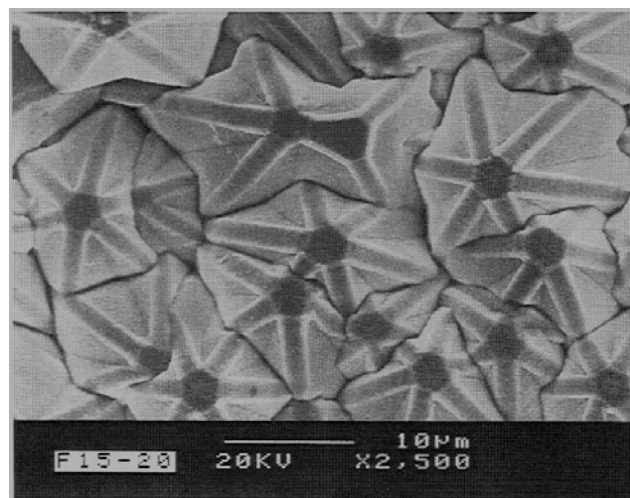
(b)

Lissage des dépôts de niobium en milieu LiF-NaF- NbCl_5 à 750°C par électrolyse pulsée

a: courant continu; $i = 0,1 \text{ A/m}^2$

b: courant pulsé, $i_m = 0,1 \text{ A/m}^2$

c: courant pulsé, $i_m = 0,24 \text{ A/m}^2$



(c)

➡ Importante diminution de la rugosité de surface

Sommaire

- ➡ Introduction : intérêts, inconvénients et applications des sels fondus pour le dépôt
- ➡ Éléments de base : électrochimie et thermodynamique
- ➡ Dépôts sur cathodes inertes : nucléation, croissance, électrolyses
- ➡ **Dépôts sur cathodes réactives : bases thermodynamiques, caractérisation**
- ➡ Dépôts par co-réduction électrochimique : principe et applications

Les dépôts sur cathode réactive

Le procédé "Metalliding"

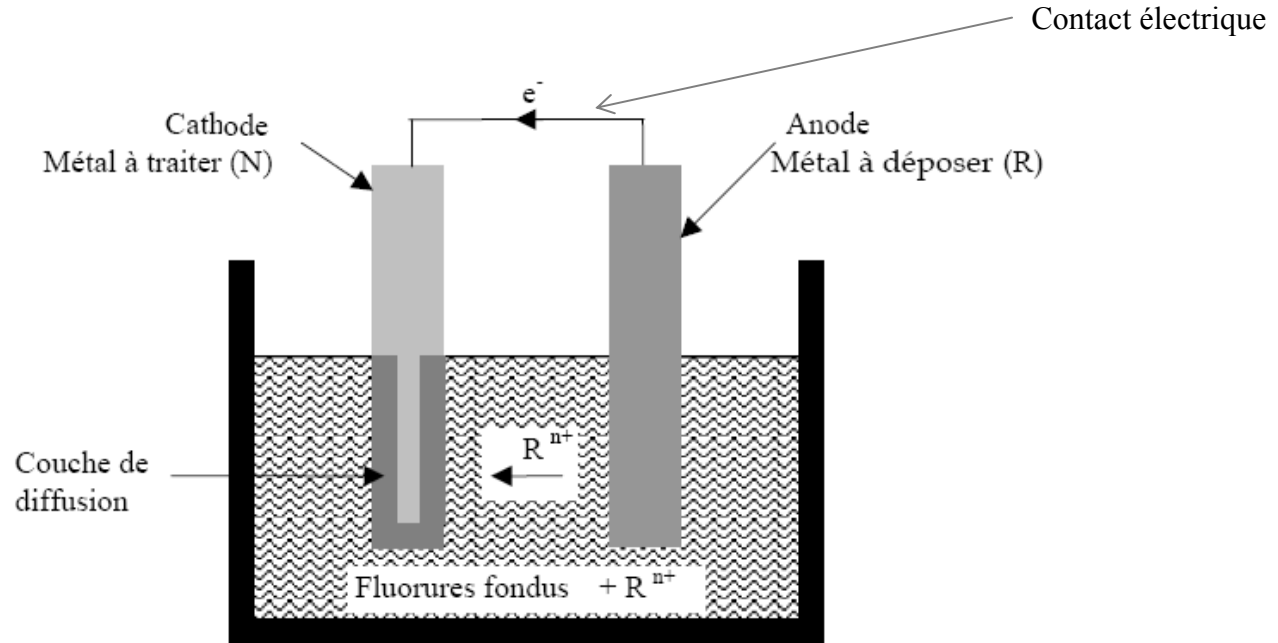


Schéma de principe du procédé Metalliding

Anode : $R = R^{n+} + n e^-$

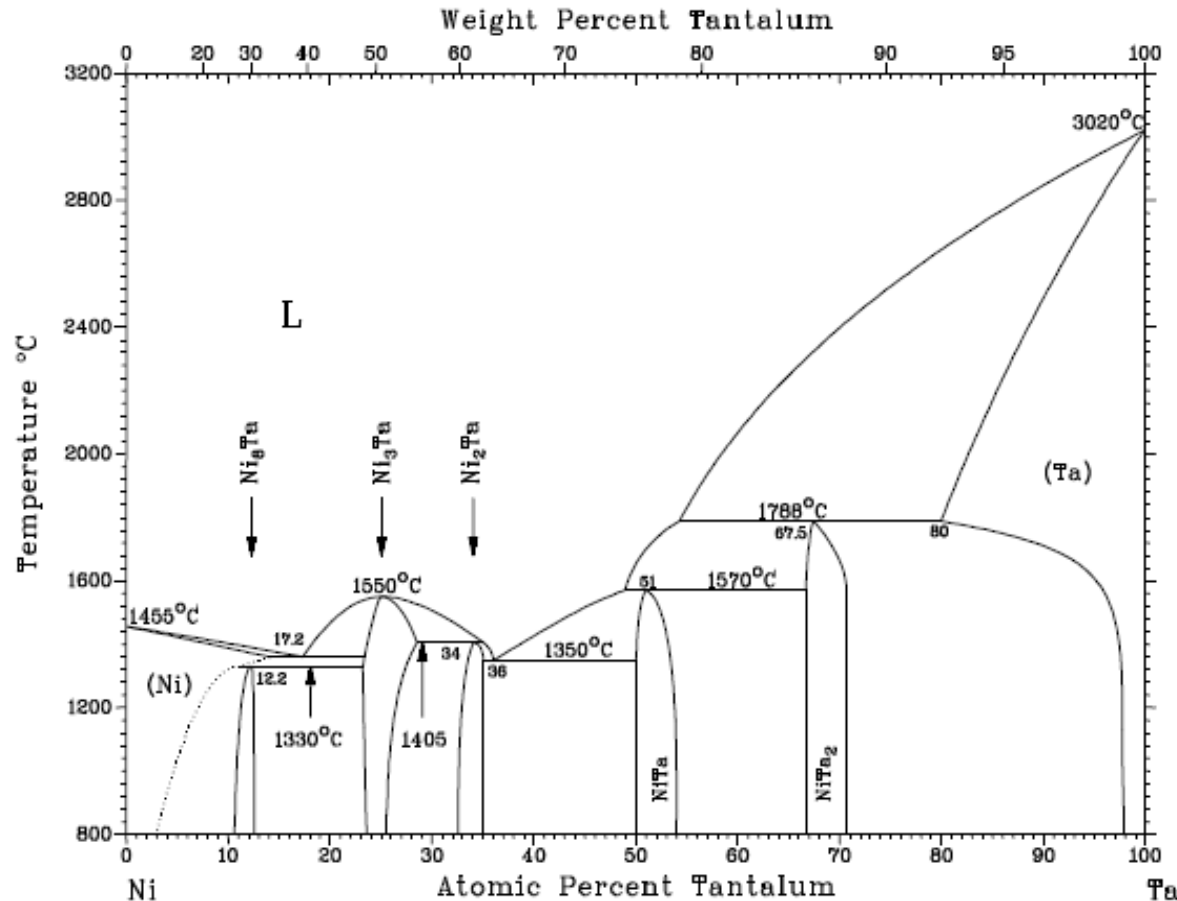
Cathode : $x N + R^{n+} + n e^- = RN_x$

Globale : $R + x N = RN_x$

$\Delta_f G^\circ(RN_x) < 0$: Formation d'alliage par le processus pile + diffusion intermétallique

Les dépôts sur cathode réactive

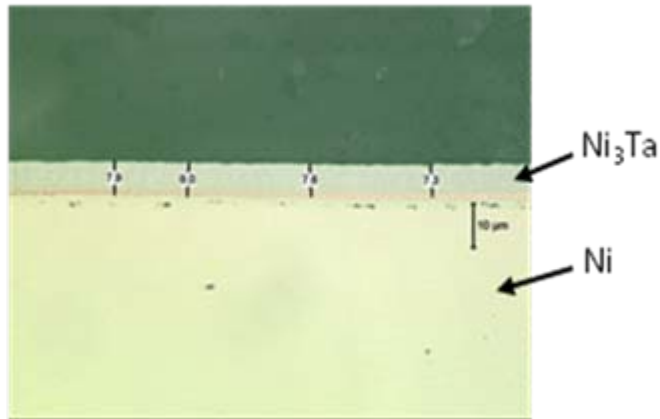
Principe



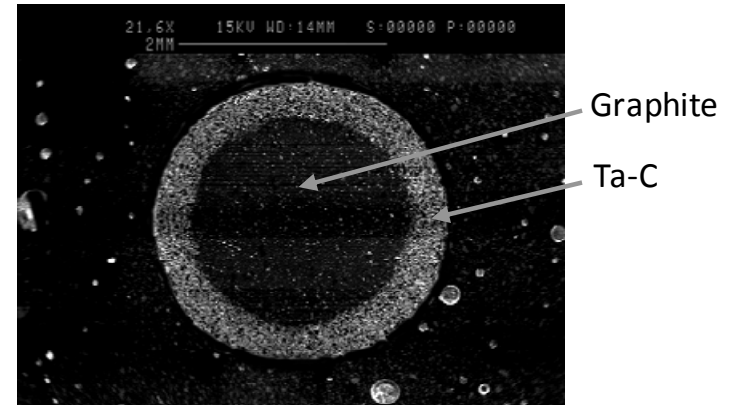
- 1^{ère} étape :
solubilité du Ni dans Ta

- Interdiffusion "de proche en
proche" vers Ni_3Ta
(composé le plus stable)

Exemple de traitement "metalliding"



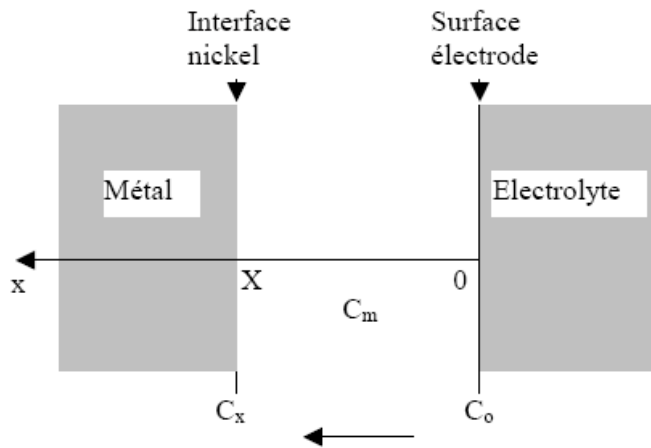
Micrographie optique d'une couche de TaNi_3 à la surface du nickel



Couche de carbure de tantale obtenue à la surface d'un barreau cylindrique de graphite par Metalliding en 2H à 900°C

- ➡ Formation d'une couche d'alliage d'épaisseur régulière
- ➡ Recouvrement parfait du substrat (pénétration dans les porosités)

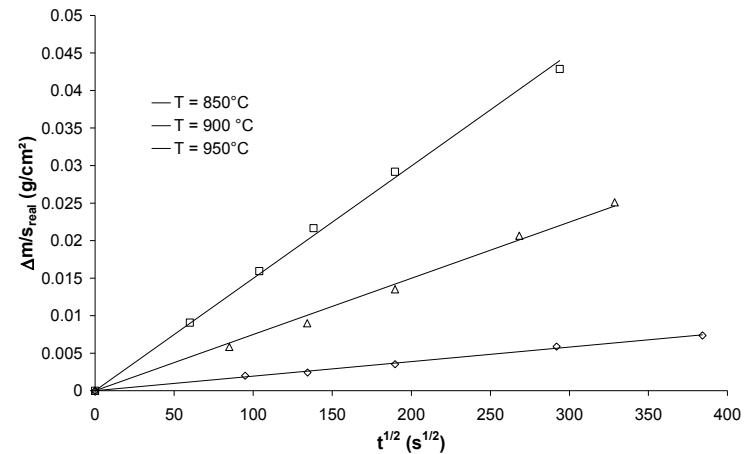
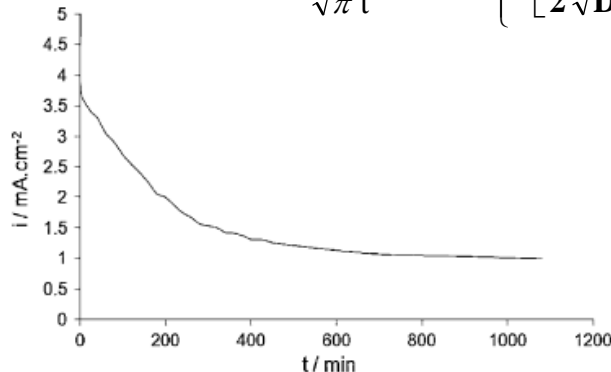
Modélisation du procédé "metalliding"



$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=X}$$

Schéma du processus de croissance de la couche d'alliage de surface par le procédé Metalliding

Courant de pile : $i = \frac{5F\sqrt{D}C^o}{\sqrt{\pi t}} \exp \left\{ - \left[\frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right]^2 \right\}$



Accroissement de la masse de la cathode de graphite raménée à l'unité de surface géométrique au cours de la diffusion du tantale à différentes T

X (épaisseur de la couche) = $K t^{1/2} = \frac{\Delta m}{s.w.\rho}$



Détermination du coefficient de diffusion intermétallique

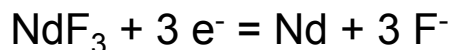
$D_{\text{Ta/C}} = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ à 850°C

$D_{\text{Ta/Ni}} = 6,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ à 850°C

L'UnderPotential Deposition (UPD)

Exemple du dépôt de Nd sur cathode de Cu

Potentiel de dépôt de Nd pur :



$$E_1 = E^\circ + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{\text{NdF}_3}}{a_{\text{Nd}}}$$

$$\Rightarrow a_{\text{Nd}} = 1 ; a_{\text{Nd/NdCu}_x} < 1$$

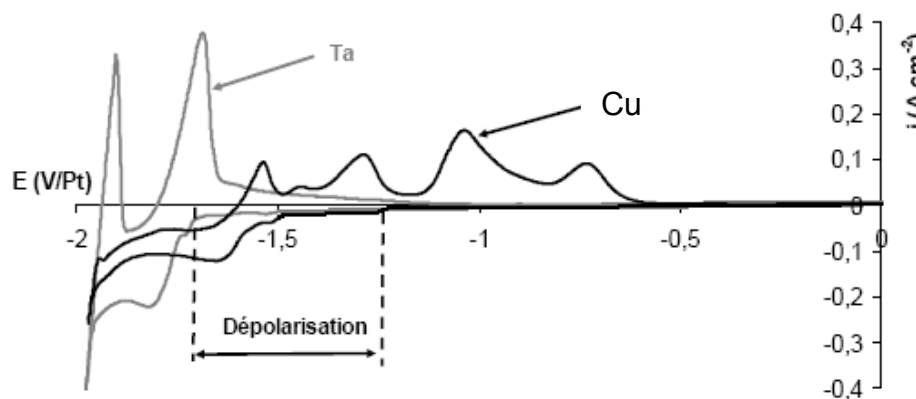
$$\Rightarrow E_2 > E_1$$

Potentiel de dépôt de Nd allié :

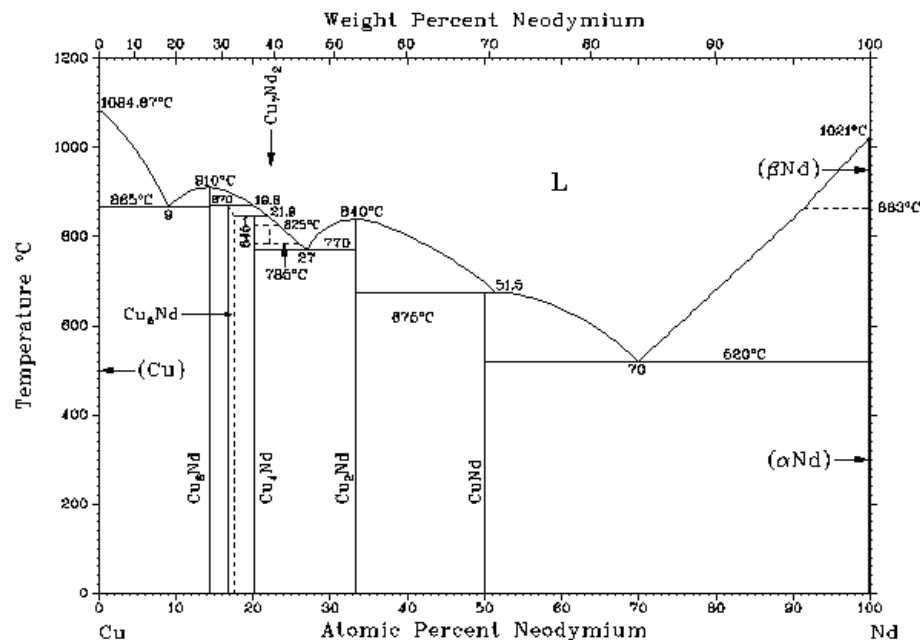


$$E_2 = E^\circ + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{\text{NdF}_3}}{a_{\text{Nd/NdCu}_x}}$$

\Rightarrow Dépolarisation



Comparaison de voltammogrammes cycliques du mélange $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3$ (0,12 mol.kg⁻¹), à 800°C. El. de travail : Ta (courbe grise) ; Cu (courbe noire) El. auxiliaire : carbone vitreux, El. référence : Pt. Vitesse de balayage : 100mV.s⁻¹.



Détermination des énergies de Gibbs

Exemple du dépôt de Ta sur cathode de Ni

Réaction à l'anode : $(y-x) R \rightarrow (y-x)ne + (y-x)R^{n+};$

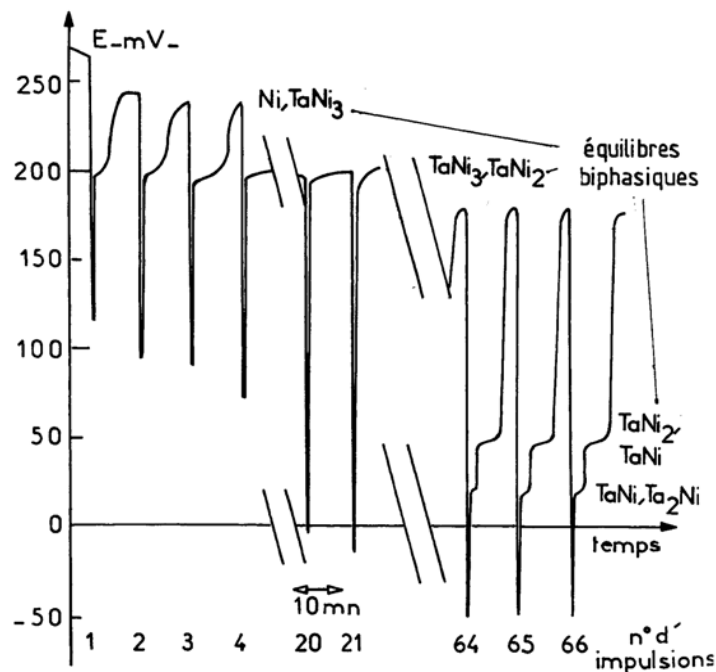
Réaction à la cathode : $R_xN + (y-x)ne + (y-x)R^{n+} \rightarrow R_yN$

Réaction globale : $R_xN + (y-x)R \rightarrow R_yN$

$$\text{f.e.m. de la pile : } \xi = - \frac{RT}{(y-x)nF} \ln \frac{a_R^{eq}(R_yN)}{a_R^{eq}(R_xN)}$$

Equilibre entre le métal N pur et le composé défini :

$$\xi = - \frac{RT}{ynF} \ln a_R^{eq}(R_yN) = -\Delta G_{R_yN}^0$$



Evolution du potentiel d'une cathode en nickel après dépôt de tantale pur sur une cathode en nickel dans le mélange LiF-NaF-K₂TaF₇ à T=950°C

Composé	ΔG_f° (kJ/mol)
TaNi ₃	-117,88
TaNi ₂	-107,43
TaNi	-64,37
Ta ₂ Ni	-36,78

Grâce à ces mesures, on peut atteindre le potentiel d'équilibre des composés :

$$E_{cp} = E_R - \frac{\Delta_f G^\circ(cp)}{nF}$$

Dépôts par UPD - Applications

➡ Dépôts sélectifs de composés Al_xNi_y

➡ Conditions opératoires / composés

➡ potentiostatique : AlNi_3

➡ Electrolyse : ➡ intentiostatique : Al_3Ni_2

➡ Intentiostatique + diffusion : AlNi

➡ Extraction des Lanthanides et des Actinides

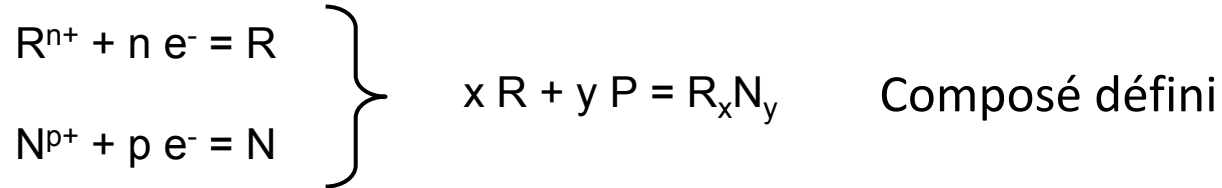
➡ Dépolarisation des dépôts \Leftrightarrow extraction sous forme d'alliages avec 100% de rendement

Sommaire

- ➡ Introduction : intérêts, inconvénients et applications des sels fondus pour le dépôt
- ➡ Éléments de base : électrochimie et thermodynamique
- ➡ Dépôts sur cathodes inertes : nucléation, croissance, électrolyses
- ➡ Dépôts sur cathodes réactives : bases thermodynamiques, caractérisation
- ➡ **Dépôts par co-réduction électrochimique : principe et applications**

Les dépôts par co-réduction électrochimique

→ Principe



→ Potentiel de dépôt

$$E_{R^{n+}/R_x N_y} = E_{R^{n+}/R_x N_y}^\circ + \frac{R T}{n F} \ln \frac{a_{R^{n+}}^x}{a_{R/R_x N_y}} \quad \rightarrow \text{Dépolarisation}$$

→ Potentiel d'équilibre

$$E_{R^{n+}/R_x N_y} = E_{N^{p+}/R_x N_y}$$

$$\frac{[R^{n+}]}{[N^{p+}]} = \frac{a_{R/R_x N_y}^{1/n}}{a_{N/R_x N_y}^{1/p}} \exp \left\{ -\frac{F}{R T} (E_R^\circ - E_N^\circ) \right\}$$

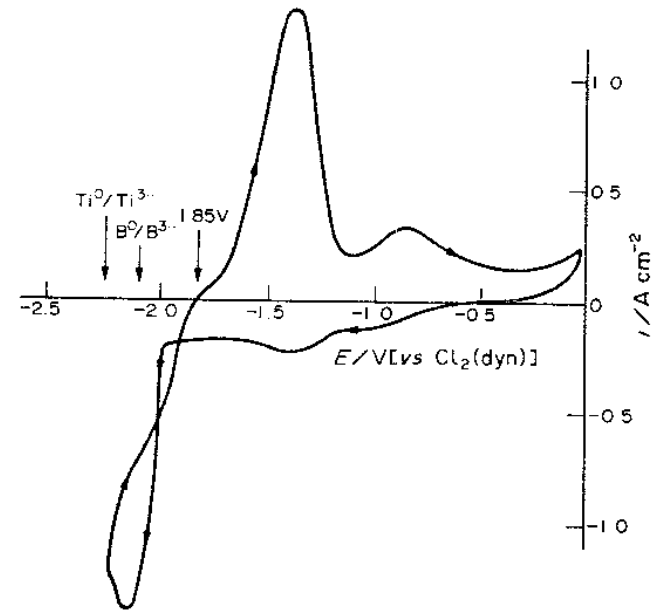
→ Composition du bain à l'équilibre pour un composé défini

Exemples de co-dépôts

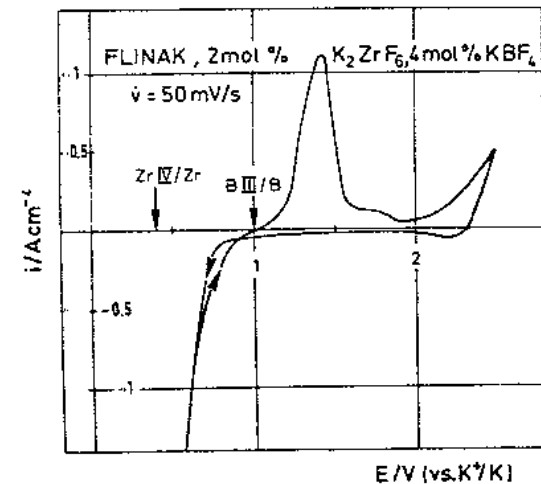
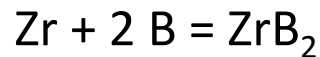
➡ Le borure de Titane : TiB_2 (H. Wendt)

$$\text{Ti} + 2 \text{B} = \text{TiB}_2$$

$$\frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{B}^{3+}]} = \frac{a_{\text{Ti/TiB}_2}^{1/3}}{a_{\text{B/TiB}_2}^{1/3}} \exp \left\{ - \frac{F}{RT} (E^\circ_{\text{Ti}} - E^\circ_{\text{B}}) \right\}$$

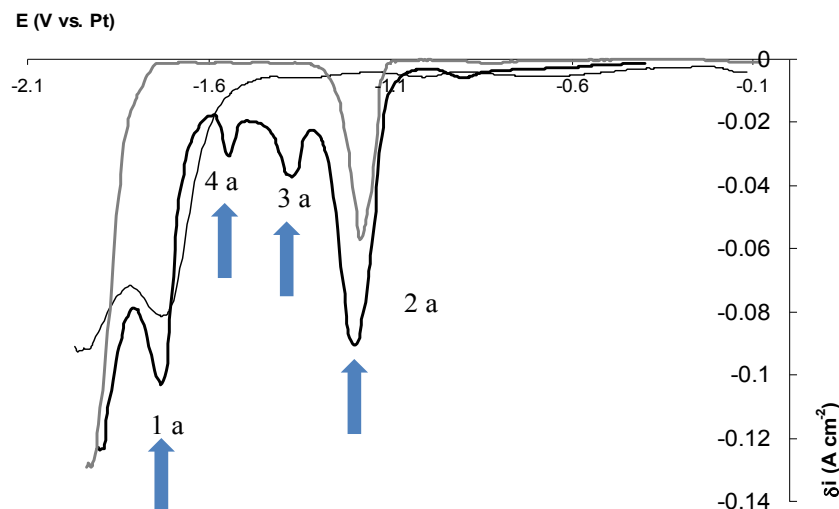


➡ Le borure de Zirconium : ZrB_2 (H. Wendt)



Les dépôts hors équilibre

Exemple de la co-réduction Al / Nd



2 a : Potentiel Al + $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$

3 a : Potentiel Al_3Nd

4 a : Potentiel AlNd_2

1 a : Potentiel Nd + AlNd_3



Pics de co-réduction : potentiel intermédiaire entre Al et Nd

Voltammétrie vague carrée du mélange $\text{LiF-CaF}_2\text{-AlF}_3$ ($1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$) - NdF_3 ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$) à 9 Hz, $T = 840^\circ\text{C}$. électrode de travail: W; contre - électrode: Carbone vitreux; électrode de comparaison: Pt.

Conclusions

- ➡ Intérêt évident des sels fondus pour l'élaboration de métaux se réduisant inférieur au dégagement de H_2 en milieu aqueux
 - ➡ Mais nécessité de bien contrôler les conditions opératoires pour maîtriser la morphologie des dépôts
- ➡ Le paramètre "température => phénomènes d'interdiffusion métallique => préparation d'alliages de surface