

ELECTRODEPOSITION DE METAUX ET NON-METAUX EN MILIEUX ORGANIQUES

Marie-Paule DELPLANCKE et André FONTANA (*)

Service de Chimie Générale et Carbochimie
Faculté des Sciences Appliquées, CP 165
Université Libre de Bruxelles
50, av. F.D. Roosevelt
B1050 Bruxelles

RESUME

Ce travail présente une synthèse bibliographique des travaux réalisés dans le domaine de l'électrodéposition des métaux (et non-métaux) en milieux organiques. La diversité des conditions d'obtention des dépôts nous a conduit à présenter ces conditions sous la forme de deux tableaux, le premier centré sur les couples « métal-solvant », et le second sur les couples « électrolytes-solvants » (55 références).

1. INTRODUCTION

Parmi l'ensemble des éléments du tableau périodique, seul un petit nombre de ceux-ci peuvent être déposés électrolytiquement à partir de solutions aqueuses. En effet, l'électrodéposition en milieu aqueux est limitée par le faible domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et par la formation possible de composés difficiles à réduire et à déposer suite à l'hydrolyse de sels. Les électrolytes non aqueux présentent quant à eux un domaine de stabilité plus étendu, une faible ou une absence d'hydrolyse de sels, la formation de nombreux complexes solubles et, le plus souvent, ne réagissent pas avec des substrats sensibles à l'eau. Ces avantages ont permis récemment à l'électrochimie en milieu organique d'entrer en compétition avec les méthodes traditionnelles de dépôt d'éléments réactifs (réduction chimique généralement métallothermique et réduction électrochimique en sels fondus, ces deux méthodes impliquant des températures élevées).

Malheureusement l'utilisation de milieux organiques pour l'électrodéposition présente quelques inconvénients majeurs tels que la toxicité de la plupart des solvants, leur inflammabilité, leur sensibilité à l'humidité (qui peut mener à des réactions non désirées avec les solutés et avec l'élément déposé), leur faible conductivité électrique, leur coût élevé et la solubilité limitée d'un grand nombre de solutés dans ces milieux. Dans certains cas, la présence d'un champ électrique peut mener à la polymérisation ou à la production de substances interférant avec le processus de dépôt. Néanmoins la nécessité d'obtenir des dépôts de métaux tels

que l'aluminium et le lithium a incité à surmonter les difficultés associées à ce type de milieu.

L'électrodéposition du lithium et de l'aluminium en milieux organiques a fait l'objet de développements industriels importants, le premier dans le domaine des piles et accumulateurs à haute énergie, le second dans le domaine des traitements de surface (substrats ferreux, fils de cuivre, uranium,...). Si pour le lithium les propriétés recherchées visent à la réactivité de l'électrode négative, à la réversibilité du processus et à la stabilité de la batterie, pour l'aluminium ce sont les propriétés habituelles des dépôts (adhérence, brillance, taux de couverture, porosité, état de surface, dureté...) qui sont recherchées.

Vu la grande variété de systèmes et conditions utilisés pour l'électrodéposition d'éléments réactifs, nous avons essayé dans ce travail, de les répertorier et nous nous sommes attachés à décrire tout d'abord les cas de l'aluminium et du lithium pour lesquels les efforts de recherche ont été considérables. Nous résumerons ensuite succinctement la situation pour les autres éléments réactifs.

Dans la suite de ce travail seront considérés comme solvants protiques ceux qui sont susceptibles de donner un proton (cette classe comprend entre autres les alcools). Les solvants repris sous la rubrique solvants dipolaires aprotiques possèdent une constante diélectrique supérieure à 15. La rubrique solvants aprotiques reprend tous les solvants ne présentant qu'un moment dipolaire inférieur à 15 ou nul. Les solvants aromatiques bien que présentant des constantes dipolaires très faibles forment une classe distincte étant donné leur noyau caractéristique.

Quelle que soit la catégorie envisagée, ces solvants purs - tout comme l'eau - conduisent très faiblement l'électricité. La conductivité électrique spécifique du bain d'électrolyse est assurée par l'addition d'un électrolyte support qui se dissocie en ions dans ces solvants et dont le choix et la concentration visent essentiellement à conférer à la solution une conductivité électrique spécifique suffisante. Le système solvant-électrolyte support doit en outre être choisi de manière à ce qu'il ne subisse aucune réduction dans le domaine de potentiel pour

(*) Auteur à qui la correspondance est à adresser.

lequel le dépôt de l'élément envisagé est réalisé. La source de ce dernier est généralement un sel appelé précurseur soluble dans le milieu. Dans certains cas spécifiques, électrolyte support et précurseur peuvent être identiques.

La composition des électrodes affecte également la structure, l'adhérence ou la pureté des dépôts. Ce facteur ne sera cependant pas abordé dans cet article, les informations à ce sujet étant généralement très fragmentaires.

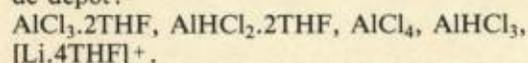
2. CAS DE L'ALUMINIUM

Le potentiel standard de l'aluminium en solution aqueuse est si négatif ($E^\circ = -1,67$ V/ENH) qu'il ne permet pas le dépôt de ce métal par électrolyse d'une solution aqueuse d'un sel. L'absence de toxicité de l'aluminium, son abondance et ses caractéristiques avantageuses du point de vue de la corrosion font qu'un grand nombre de travaux ont été publiés sur son électrodéposition en milieux organiques (1-5).

Deux systèmes solvant-électrolyte-précurseur sont actuellement appliqués à l'échelle industrielle: le procédé REAL (Room Temperature Electrodeposition Aluminum) et le procédé SIGAL (Siemens Galvano Aluminum).

1) Procédé REAL (6,7)

Le système est formé du solvant tétrahydrofurane (THF) dans lequel sont mis en solution l'électrolyte support LiAlH_4 et le précurseur AlCl_3 . De nombreux complexes et ions sont présents au cours du processus de dépôt:



L'anode est formée d'une barre d'aluminium qui, au cours de l'électrolyse, se dissout pour former AlCl_4 . Cet électrolyte doit être protégé de l'humidité sous peine de produire du HCl. La conductivité électrique spécifique de ce bain est de l'ordre de $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ce qui est une valeur très élevée pour un milieu organique dont le composant principal THF possède une conductivité électrique spécifique de $1,5 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les paramètres de dépôt sont les suivants:

- température: 20°C
- densité de courant: $1,5 - 5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$
- rendement de courant: 100%
- les concentrations en LiAlH_4 et en AlCl_3 ne sont pas données.

Le dépôt obtenu dans ces conditions présente une structure à grains fins, est ductile et très pur.

2) Procédé SIGAL (6,8-12)

Le bain se distingue de celui du procédé REAL par la nature du solvant, le toluène, et par celle du précurseur, un sel complexe d'alkylaluminium. Les principaux paramètres de dépôts sont les suivants:

- la température est plus élevée (80 à 100°C)
- densité de courant: $1,5$ à $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$
- les concentrations ne sont pas données.

De même que dans le procédé REAL, les opérations se déroulent sous une atmosphère exempte de vapeur d'eau. La conductivité électrique spécifique du bain ainsi formé est élevée: $2,5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Les propriétés mécaniques et physiques des dépôts obtenus ont été mesurées: pureté supérieure à 99,99%, masse volumique similaire à celle d'échantillons massifs ($2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Les mesures de résistivité, conductivité thermique, dureté, élongation, ductilité, vitesse de corrosion montrent que les dépôts obtenus par électrolyse du bain SIGAL sont très bien adaptés à la protection de matériaux. De plus ils peuvent être anodisés ultérieurement. Ce bain est bon marché, stable et sa volatilité faible rend son usage aisé.

De nombreux autres bains d'électrolyse ont été envisagés à l'échelle des laboratoires de recherche. Des solvants des quatre catégories définies précédemment ont été essayés (tableau 1) avec un effort particulier porté aux solvants aromatiques (13-15). L'influence de la nature du groupement lié au noyau aromatique semble importante pour la qualité du dépôt d'aluminium obtenu, tout autre facteur restant constant. Les solvants aromatiques présentent comme avantages: une faible inflammabilité, une grande stabilité thermique et électrochimique ainsi qu'un coût plus faible que la majorité des solvants organiques usuels.

La nature de l'électrolyte support est des plus variable: halogénures alcalins, composés de lithium ou de bore et fluoroacétates (tableau 2). Par contre le précurseur employé est soit un halogénure d'aluminium soit le fluoroacétate d'aluminium.

Quelle que soit la classe de solvant envisagée, il semble toujours possible d'obtenir un dépôt plan possédant une brillance adéquate en faisant varier soit la composition de l'électrolyte, soit le précurseur. Cependant les dépôts mentionnés comme excellents sont obtenus à partir de bains contenant du tétrahydrofurane, du toluène, de l'éthylbenzène ou du diéthylbenzène, qui sont des solvants aprotiques à constante diélectrique faible.

Quelques résultats contradictoires sont néanmoins à signaler (3). Il semblerait, selon certains auteurs, que les solvants contenant de l'azote ne permettent pas l'obtention d'un dépôt d'aluminium pur alors que d'autres auteurs affirment obtenir des dépôts satisfaisants à partir de bain contenant de l'acétonitrile. Des solutions ne rentrant pas dans notre classement ont aussi été envisagées, elles font appel à des substances moins courantes et ont fait l'objet d'études ponctuelles. Leur composition ainsi que la référence de l'article original sont mentionnées dans des articles de revues spécifiques à l'électrodéposition de l'aluminium en milieux non aqueux (1-5). Des études cinétiques précises du processus de dépôt sont aussi publiées pour certains cas particuliers (16-18).

3. CAS DU LITHIUM

De grands progrès ont été faits dans les années 1980 dans la recherche et le développement des piles au lithium à haute densité d'énergie. Différents types de systèmes primaires sont à présent commercialisés et ont

TABLEAU 1. CLASSEMENT PAR METAL ET TYPE DE SOLVANT

Elément déposé	Solvants			
	Aromatiques	Protiques	Dipolaires aprotiques D>15	Aprotiques D<15
Ia lithium sodium potassium rubidium césium		FA ^{33,26} isopropanol ³¹	PC ^{19,23,24,27,28,45,46,47,49,53} BL ^{22,27,48} , EC ²⁴ , DMA ^{26,33} DMF ^{26,33,46,49} , DMSO ^{26,28,33,46} AN ^{33,46} , nitrométhane ^{31,34} , acétone ³¹ acétone ³¹ , nitrométhane ³¹ , PC ³¹ acétone ³¹ , nitrométhane ³¹ , PC ³¹ PC ³¹ PC ³¹	THF ^{26,27,33,47,48,50} diéthyléther ^{31,34} , DME ^{24,27,28} DOL ^{24,28} , DEE ^{24,28} , THP ²⁸ 2méthyl THF ²⁸ , VL ²² , OL ²² , pyridine ³¹ , SOCl ₂ ²⁰ , SOBr ₂ ²⁰ éthylène diamine ³¹ pyridine ³¹ , éthylène diamine ³¹ pyridine ³¹ , éthylène diamine ³¹
IIa béryllium magnésium calcium strontium baryum		méthanol ³³ FA ³¹	AN ³³ acétone ³¹ acétone ³¹	THF ³¹ , diéthyléther ³¹ THF ³¹ , diéthyléther ³¹ pyridine ³¹
IIIb aluminium	toluène ^{13,15,30,34,44} benzène ^{13,34} éthylbenzène ^{13,14,15,44} o-m xylène ¹³ cymène ¹³ diéthylbenzène ¹³ triéthylbenzène ¹³ isopropylbenzène ¹³ bromobenzène ¹³	méthanol ³³ éthanol ³³ isopropanol ³³ EG ³³ , FA ³³	DMSO ³³ , AN ³³	THF ^{16,33,51,52} diéthyléther ^{13,29,31,34}
IVa titane zirconium			DMSO ³¹ DMSO ³⁴	
IVb silicium germanium	toluène (mélange) ⁴⁰ benzène (mélange) ⁴⁰	EG ³⁵ , PG ³⁵ éthanol ³⁶ , FA ³⁵ EG ³¹ , PG ³¹	PC ^{29,41} , DMSO ³⁶ , AN ³⁶ , acétone ³⁶	THF ^{38,39} , DME ³⁹ , pyridine ³⁹
VIa molybdène tungstène		FA ³¹ FA ³³	acétamide ³¹ DMF ³³ , DMSO ³³ , AN ³³	THF ³³

TABLEAU 2. CLASSEMENT PAR TYPE D'ELECTROLYTE (voir liste des abréviations)

Type d'électrode support	Solvants			
	Aromatiques	Protiques	Dipolaires aprotiques D>15	Aprotiques D<15
Halogénures et perchlorates de tétraalkylammonium (TMAC, TEAC, TPABr, TPAC., TBABr, TBAC, THAP, TBABF ₄ , TPnAC, THAC)	naphtalène 1 méthylnaphtalène 1 chloronaphtalène diphényle, fluorène fluoranthène, terphényle, élément: Ni ³⁰	CH ₃ COOH glacial élément: Si ⁴²	PC, BL, DMSO, nitrométhane, 1, chloropropane éléments: Si ^{29,41,42} , Li ^{27,45}	THF, DME éléments: Si ³⁹ , Li ²⁷
Halogénures (alcalins, Al,H)	benzène toluène, éthylbenzène, cymène, cumène, diéthylbenzène, 1,3,5triéthylbenzène, mésitylène, bromobenzène, élément: Al ^{13,15,34,44}	méthanol, FA, EG élément: Al ³³	PC, DMF, nitrométhane acétone, DMSO, DMA, AN, FA éléments: Li ^{26,28,35,45,46} Si ³⁶ , Na ³¹	diéthyléther, pyridine éléments: Si ³⁵ , Ba ²⁹ , Li ²⁹
Sels de lithium (LiClO ₄ , LiAlH ₄ , LiBF ₄ , LiAlCl ₄ , LiH, LiBH ₄ , LiAsF ₆ , LiNO ₃ ...)		FA, méthanol éléments: Al ³³ , Be ³³ , Li ²⁶	PC, BL, DMA, DMF, DMSO, AN, nitrométhane, EC (mélange), FA élément: Li ^{22,23,24,26,28,46,47,48,49}	THF, DME, DOL, DEE, VL, OL, THP, pyridine, SOCl ₂ , SOBr ₂ éléments: Al ^{29,31,33,51,52} , Li ^{22,29,31,33,48,50} , Si ³⁹
Composés du bore (tétraalkylborane, LiBF ₄ , LiBH ₄ , (CH ₃ O) ₂ B H ₃ BO ₃ , TBABF ₄)		méthanol, FA élément: Al ³³	PC, DMF, FA éléments: W ³³ , Li ²³	THF, diéthyléther éléments: Be ³¹ , Mg ³¹
Fluoroacétates (Al(CF ₃ COO) ₃ , CF ₃ COOH, CF ₃ COOK)		méthanol, éthanol isopropanol, EG, FA éléments: Al ³³ , Be ³³	DMSO, AN élément: Al ³³	

acquis la réputation de source de puissance fiable pour des dispositifs électroniques sophistiqués. Leur durée de vie élevée les rend appréciables pour des applications telles que les stimulateurs cardiaques.

Le développement de systèmes secondaires, c'est-à-dire d'accumulateurs rechargeables, a été ralenti par des problèmes liés à la réactivité du lithium avec les bains utilisés. Si la conception d'une pile ne demande que la préparation d'une électrode de lithium et d'un bain permettant au processus de décharge de se dérouler de manière satisfaisante, la préparation d'un accumulateur requiert d'autres propriétés telles que la possibilité d'inverser le processus un grand nombre de fois tout en conservant la même puissance et la même autonomie. Par exemple la réaction de l'électrode de lithium avec le solvant peut aboutir à la formation d'un film passivant à la surface de cette électrode; ce film la protège d'une attaque ultérieure et garantit aux systèmes primaires (pile) un temps de conservation relativement long. Par contre ce film passivant induit des inhomogénéités à la surface de l'électrode qui peuvent limiter la réversibilité du processus. De nombreuses études ont en conséquence porté sur les caractéristiques de la couche de passivation (19-21) et sur son influence sur la réversibilité du processus (22-25). La préparation d'électrodes de lithium a également fait l'objet de nombreux travaux mentionnés par Takei (26). Ces différents efforts ont abouti à la production de prototypes d'accumulateurs rechargeables au lithium.

Le tableau 1 reprend les différents solvants utilisés pour le dépôt de lithium par électrolyse. Seule la catégorie des solvants aromatiques n'est pas représentée. Les résultats obtenus avec les autres solvants sont variables et dépendent du critère retenu pour les caractériser: dépôt plan à grains fins pour la préparation d'électrodes, réversibilité du phénomène ou stabilité du bain pour les piles et accumulateurs. Néanmoins deux catégories de solvants semblent convenir particulièrement aux différentes applications: les éthers (THF, diéthyléther, 1,2 diméthoxyéthane, 1,2 diéthoxyéthane, 1,3 dioxolane) et les esters (carbonate de propylène (PC), carbonate d'éthylène, γ butyrolactone) ainsi que leurs mélanges. Non seulement leur domaine de stabilité électrochimique est large (des valeurs supérieures à 4 V ont été obtenues pour THF, 1,2 diméthoxyéthane (DME), γ butyrolactone, PC avec des électrodes en métaux nobles (27)), mais ils sont aussi relativement stables vis-à-vis de métaux aussi réactifs que le lithium et le calcium. De plus les esters (PC, carbonate d'éthylène, γ butyrolactone) grâce à leur constante diélectrique élevée permettent l'obtention de solutions de conductivité électrique spécifique comprise entre 10^{-3} et $10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (23). Les esters considérés séparément ne semblent pas favorables à un grand nombre de cycles charge-décharge des accumulateurs alors que les mélanges éther-ester du type PC-THF ou γ butyrolactone-THF favorisent la réversibilité du processus tout en conservant une conductivité électrique spécifique élevée (alors que la conductivité électrique spécifique des bains d'éthers purs soit faible). La diminution de la viscosité par l'addition d'éthers aux esters expliquerait l'augmentation de la conductivité spécifique tandis que la plus faible réactivité des éthers avec le lithium permettrait un plus grand nombre de cycles.

Parmi les autres solvants, seuls ceux présentant un caractère polaire marqué (N,N diméthylacétamide, N,N diméthylformamide (DMF), diméthylsulfoxyde (DMSO), acétonitrile (AN)) semblent donner des dépôts de lithium cohérents. Des dépôts cristallisés et plans peuvent être obtenus à partir de solutions de DMF avec un rendement de courant supérieur à 70%.

Dans le cas de dépôts de lithium, l'électrolyte support et le précurseur sont le plus souvent identiques; en effet les sels de lithium s'ionisent suffisamment pour assurer la conductivité du bain, ils sont d'ailleurs utilisés comme électrolyte support pour le dépôt d'autres éléments. La littérature comporte quelques études systématiques de la conductivité spécifique de solutions de sels de lithium dans des esters (23,28). Les solutions contenant des sels acides selon Lewis possèdent les conductivités les plus élevées (10^{-3} à $6.10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), alors que la plupart de sels acides selon Brönsted ne permettent d'obtenir que des conductivités dix à cent fois inférieures. Les sels les plus couramment employés sont LiClO_4 , LiAsF_6 et LiBF_4 . Les halogénures de lithium sont également employés mais semblent moins performants.

Parmi la grande variété des électrolytes organiques liquides le système qui semble le plus prometteur est formé de LiClO_4 -PC-THF. Ce système présente une conductivité spécifique élevée et permet un grand nombre de cycles charge-décharge dans des conditions d'utilisations satisfaisantes de densité de courant (supérieures à $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Il faut également mentionner que depuis quelques années (1984) de nouveaux types d'électrolytes organiques sont apparus: les électrolytes polymériques (par exemple le complexe oxyde de polyéthylène - LiClO_4). Leur conductivité est également assurée par les ions Li^+ mais il semblerait que les phénomènes de passivation des électrodes soient moins importants que dans le cas des électrolytes liquides et que la durée de vie des accumulateurs de ce type soit en conséquence plus longue (19).

4. LES AUTRES ELEMENTS REACTIFS

L'électrodéposition d'éléments autres que l'aluminium et le lithium n'a que rarement fait l'objet d'études systématiques, soit que les applications de ces éléments soient limitées (césium, barium...), soit que les méthodes de préparation autres qu'électrochimiques répondent à la demande (par exemple pour le silicium le dépôt en couches minces par pulvérisation...).

Néanmoins l'essor du silicium pour les applications électroniques ainsi que dans le domaine des capteurs solaires, a induit quelques travaux sur l'électrodéposition (35-43). Parmi les solvants tant protiques qu'aprotiques à constante diélectrique élevée ou faible seuls le THF et le PC donneraient des dépôts cohérents et purs bien qu'une étude effectuée dans notre laboratoire ne confirme pas totalement ces résultats.

Le titane et le zirconium ont fait l'objet d'études (34,55) mais il semblerait que ces métaux ne puissent être obtenus que sous forme d'alliages ou très impurs.

D'autres éléments ont été étudiés ponctuellement, les références des articles les concernant peuvent être trouvées dans des synthèses bibliographiques (29-34).

5. TENDANCES GENERALES

De l'étude systématique de la littérature sur l'électro-déposition d'éléments réactifs (tableau 1), il ressort que les solvants protiques sont peu favorables car trop réactifs (excepté dans le cas de l'aluminium). Parmi les solvants aprotiques dipolaires ($D > 15$), les esters représentent les meilleurs candidats car leurs solutions possèdent une conductivité électrique spécifique élevée sans pour autant contaminer les dépôts comme semblent le faire les solvants nitrés (AN, nitrométhane) de cette catégorie. Les éthers (THF, diéthyléther, DME, 1,3 dioxolane, 1,2 dioxéthane...), bien que de constante diélectrique plus faible que les esters, conviennent à la majorité des éléments envisagés car leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci est peu importante. De plus, leur viscosité réduite permet l'obtention de mélanges éther-ester particulièrement performants du point de vue électrochimique. Les solvants aromatiques liquides à température ambiante n'ont été envisagés que dans le cas de l'aluminium et ne donnent de bons résultats que pour quelques systèmes solvant-électrolyte support-précurseur. Des composés aromatiques fondus comme le naphthalène pourraient être de bons solvants à conductivité électrique élevée comme semble le suggérer une étude récente sur le nickel.

Le choix de l'électrolyte support est critique pour la qualité des dépôts. Ces électrolytes support peuvent être ainsi regroupés en cinq grandes catégories (tableau 2) et ce quel que soit l'élément électrodéposé: les sels de tétraalkylammonium, les halogénures, les sels de lithium, les composés de bore et les fluoroacétates. Cependant les données concernant les propriétés des solutions d'électrolytes support sont malheureusement peu nombreuses, ce qui rend leur comparaison particulièrement difficile.

La seule étude systématique concerne, comme nous l'avons vu, le lithium. Nous pouvons cependant remarquer que les composés de bore, les fluoroacétates et la majorité des sels de lithium n'ont pas été utilisés dans les solvants aromatiques. Les fluoroacétates, sels à moment dipolaire marqué, ne sont mis en solution que dans des solvants aprotiques dipolaires (DMSO, AN) ou dans des solvants protiques qui présentent également une constante diélectrique élevée.

6. REMARQUES GENERALES

Comme nous l'avons déjà brièvement mentionné, la littérature sur l'électrodéposition en milieu organique se distingue d'une part par le manque de données caractérisant le bain et la cellule d'électrolyse, d'autre part par la variété des termes décrivant les dépôts. Ces particularités rendent la comparaison et la reproduction des résultats spécialement ardues. Elles seraient plus aisées s'il était fait mention des quelques points suivants:

6.1. Propriétés du bain

- La concentration des éléments constitutifs (précurseur-électrolyte-solvant);
- Concentration en impuretés (H_2O) des différents constituants ainsi que leur mode de préparation;
- La conductivité spécifique du bain ainsi que la fréquence à laquelle la mesure a été effectuée;
- La stabilité du bain en cours d'expérience;
- Le domaine de stabilité électrochimique du solvant.

6.2. Conditions de dépôt

La géométrie de la cellule

- Nombre de compartiments;
- Forme, surface et nature des électrodes de travail;
- La distance séparant les électrodes de travail;
- La nature de l'électrode de référence.

Les conditions d'électrolyse

- Régime potentiostatique ou intentionstatique;
- Densité de courant;
- Potentiel d'électrode;
- La présence d'une agitation au sein de l'électrolyte.

6.3. Propriétés des dépôts

- Pureté ou composition;
- Degré de cristallisation (amorphe, taille des cristallites);
- Rugosité;
- Taux de recouvrement;
- Brillance;
- Tests particuliers en relation avec l'usage spécifique des dépôts.

7. CONCLUSIONS

Dans cet article, nous avons voulu souligner les promesses technologiques que présente l'électrolyse en milieu organique pour la préparation d'éléments réactifs. Les principaux développements industriels actuels ont été mis en évidence et se limitent essentiellement à deux métaux: le lithium et l'aluminium.

Nous avons essayé, au travers d'une étude globale des publications à ce sujet, de distinguer les tendances les plus prometteuses tant du point de vue des solvants que des électrolytes support. Cette étude ne se veut pas exhaustive mais constitue une première approche pour celui qui veut entreprendre des recherches dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) YOSHIO M., *Met. Finish.*, **85**, (1987), 33.
- (2) LIEBER H.W., KAMMEL R., LANDAU U., *Erzmetall*, **40**, (1987), 131.
- (3) GARAI T., *Mater. Chem. Phys.*, **8**, (1983), 399.
- (4) BENNINGHOFF H., *Metalloberfläche*, **36**, (1982), 13.
- (5) SEQUEIRA C.A.C., MINISTRO P.M.C., *Corrasao Protecçao Materials*, **4**, (1985), 112.
- (6) BIRKLE S., «Electrodeposition Technology, Theory and Practice» (Proc. Symp.), Ed. L.T. Romankiw, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1987), 369.

- (7) VAN DE BERG J.F.M., DAENEN T.E.G., KRIJL G., VAN DE LEEST R.E., *Philips Tech. Rev.*, **39**, (1980), 87.
- (8) ANON., *Finishing*, **6**, (1982), 18.
- (9) ANON., *Metaal Tech.*, **27**, (1982), 33.
- (10) ANON., *Prod. Finish. (London)*, **38**, (1985), 6.
- (11) ANON., *Anti-Corros. Methods Mater.*, **32**, (1985), 13.
- (12) LANDAU U., «*Surface Technology Yearbook*», **44**, (1988), 126.
- (13) CAPUANO G.A., DAVENPORT W.G., *J. Electrochem. Soc.*, **118**, (1971), 1688.
- (14) PELED E., ELAM M., GILEADI E., *J. Appl. Electrochem.*, **11**, (1981), 463.
- (15) CAPUANO G.A., DAVENPORT W.G., *J. Electrochem. Soc.*, **131**, (1984), 2595.
- (16) ECKERT J., GALOVA M., *Electrochim. Acta*, **26**, (1981), 1169.
- (17) HOWARTH J.N., PLETCHER D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, (1987), 2787.
- (18) KUZNETSOV V.V., GRIGORIEV V.P., SKIBINA L.M., SHURUPOVA N.V., *Elektrokhimiya*, **18**, (1982), 80.
- (19) MORZILLI S., BONINO F., SCROSATI B., «*Corrosion and Electrochemical Behaviour of Metals in Non-aqueous Solvents*», (Proc. Conf.), Capri, Italy, 3-6 June 1986, *Electrochimica Acta*, **32**, (1987), 1962.
- (20) VENKATASETTY H.V., «*Lithium Batteries*» (Proc. Symp.), The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1981).
- (21) TSUCHIDA T., NAKANISHI M., TAKAYANAGI H., YAMAMOTO K., *Proc. 2d Int. Symp. on Battery Material* (1985).
- (22) TOBISHIMA S.I., OKADA T., *J. Appl. Electrochem.*, **15**, (1985), 317.
- (23) TOBISHIMA S.I., YAMAJI A., *Electrochimica Acta*, **29**, (1984), 267.
- (24) TOBISHIMA S.I., YAMAKI J.I., OKADA T., *Electrochimica Acta*, **29**, (1984), 1471.
- (25) KUZNETSOVA T.V., KEDRINSKII I.A., ABOLIN O.E., KARPENKO L.A., *Elektrokhimiya*, **21**, (1985), 1073.
- (26) TAKEI T., *Appl. Electrochem.*, **9**, (1979), 587.
- (27) AURBACH D., GOTTLIEB H., *Electrochimica Acta*, **34**, (1989), 141.
- (28) TOBISHIMA S.I., YAMAJI A., *Electrochimica Acta*, **28**, (1983), 1067.
- (29) BROOMAN E.W., *Plat. Surf. Finish.*, **72**, (1985), 142.
- (30) GEBLEWICZ G., POTTER R.J., SCHIFFRIN D.J., *Trans. Inst. Met. Finish.*, **64**, (1986), 134.
- (31) JAYAKRISHNAN B., PUSHPAVANAM M., SHENOI B.A., *Surf. Technol.*, **13**, (1981), 225.
- (32) TAKEI T., *Surf. Technol.*, **8**, (1979), 543.
- (33) TAKEI T., *Surf. Technol.*, **9**, (1979), 285.
- (34a) BRENNER A., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, (1956), 652.
- (34b) CONNOR J.H., BRENNER A., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, (1956), 657.
- (34c) REID W.E.Jr., BISH J.M., BRENNER A., *J. Electrochem. Soc.*, **104**, (1957), 21.
- (34d) WOOD G.B., BRENNER A., *J. Electrochem. Soc.*, **104**, (1957), 29.
- (35) RAMAN MOHAN T.R., KROEGER F.A., *Electrochimica Acta*, **27**, (1982), 371.
- (36) LEE C.H., KROEGER F.A., *J. Electrochem. Soc.*, **129**, (1982), 937.
- (37) ELWELL D., FEIGELSON R.S., RAO G.M., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, (1983), 1021.
- (38) ELWELL D., *J. Appl. Electrochem.*, **18**, (1988), 15.
- (39) GOBET J., TANNENBERGER H. «*Electrodeposition technology theory and practice*» (Proc. Conf.) Ed. L.T. ROMANKIW, D.R. TURNER, The Electrochemical Society, Pennington, N.J., (1987), 387.
- (40) BUCKER E.R., AMICK J.A., US Patent 4192720 (1980).
- (41) AGRAWAL A.K., AUSTIN A.E., *J. Electrochem. Soc.*, **128**, (1981), 2292.
- (42) TAKEDA Y., KANNO R., YAMAMOTO O., RAMA MOHAN T.R., LEE C.H., KROEGER F.A., *J. Electrochem. Soc.*, **128**, (1981), 1221.
- (43) ELWELL D., *J. Cryst. Growth*, **52**, (1981), 741.
- (44) PELED E., GILEADI E., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, (1976), 15.
- (45) BARANSKI A.S., FAWCETT W.R., *J. Electrochem. Soc.*, **129**, (1982), 901.
- (46) SHEMBELI E.M., MAKSYUTA I.M., KSENZHEK O.S., *Elektrokhimiya*, **21**, (1985), 1016.
- (47) SCARR R.F., *J. Electrochem. Soc.*, **117**, (1970), 295.
- (48) POVAROV Yu.M., BEKETAIEVA L.A., VOROBIEVA I.V., *Elektrokhimiya*, **19**, (1983), 586.
- (49) POPOVA S.S., KABANOV B.N., ALEKSEEVA L.A., KISELEVA I.G., OLISHANSKAYA L.N., *Elektrokhimiya*, **21**, (1985), 38.
- (50) BELYAKOV E.A., TIKHONOV K.I., *Elektrokhimiya*, **14**, (1978), 1543.
- (51) BADAWI W.A., SABRAH B.A., HILAL N.H.Y., *J. Appl. Electrochem.*, **16**, (1986), 707.
- (52) GRAEFF M.M., *J. Electrochem. Soc.*, **132**, (1985), 1038.
- (53) GERONOV Y., SCHWAGER F., MULLER R.H., *J. Electrochem. Soc.*, **129**, (1982), 1422.
- (54) PLEKHANOV V.P., KUZNETSOVA T.V., KEDRINSKII I.A., LYSENKO A.A., MURASHOV V.D., *Elektrokhimiya*, **18**, (1982), 1550.
- (55) BIALLOZOR S., LISOWSKA A., *Zesz. Nauk. Politech. Slak (Chem.)*, **91**, (1979), 221.

ANNEXE: LISTE DES ABBREVIATIONS (utilisées dans les tableaux)

TMAC	Chlorure de tétraméthylammonium
TEAC	Chlorure de tétraéthylammonium
TPABr	Bromure de tétrapropylammonium
TPAC	Chlorure de tétrapropylammonium
TBABr	Bromure de tétrabutylammonium
TBAC	Chlorure de tétrabutylammonium
TBAP	Perchlorate de tétrabutylammonium
TBAPF ₆	Tétrafluoroborate de tétrabutylammonium
TPnAC	Chlorure de tétrapentylammonium
THAC	Chlorure de tétrahexylammonium
AN	Acétonitrile
BL	γ Butyrolactone
DEE	1,2 Diéthoxyéthane
DMA	N,N Diméthylacétamide
DME	1,2 Diméthoxyéthane
DMF	N,N Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DOL	1,3 Dioxolane
EC	Carbonate d'éthylène
FA	Formamide
OL	γ Octanoïclactone
PC	Carbonate de propylène
THF	Tétrahydrofurane
VL	γ Valérolactone