

# Application des solvants eutectiques pour le traitement électrochimique des surfaces : potentiel et perspectives

Les solvants eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvent, ou DES) ont rapidement émergé comme un sujet important dans l'ingénierie des surfaces au cours des deux dernières décennies. Leur découverte est attribuée au travail de pionnier du professeur A.P. Abbott et de ses collaborateurs, avec une première publication en 2001. Bien qu'il n'existe actuellement aucune définition précise des DES, on peut affirmer que ces liquides sont toujours des mélanges de divers composants organiques et/ou inorganiques qui, dans leur état individuel, peuvent être des liquides ou des solides, dans des rapports eutectiques ou quasi eutectiques. On pense que les molécules neutres sont absentes de ces solvants et que les interactions entre les composants forment des ions de différentes compositions. Les DES ont donc des propriétés similaires à celles des liquides ioniques.

**Vyacheslav Protsenko**  
Université ukrainienne  
d'État de sciences  
et technologie.  
*Oberflächen*  
*Polysurfaces*

En principe, les combinaisons de divers composants permettent de former des types de solvants eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvent, ou DES) pratiquement illimités. Toutefois, les plus connus et les plus largement utilisés sont l'éthaline, la reline et la glycéline, des mélanges eutectiques de chlorure de choline avec respectivement de l'éthylène glycol, de l'urée et du glycérol (tableaux 1 à 3).

Les DES, comme les liquides ioniques « classiques » à température ambiante (tableau 2), possèdent des propriétés importantes et bénéfiques, telles qu'une conductivité électrique relativement élevée (par rapport aux solvants organiques), la non-volatilité, l'inflammabilité et une large gamme de stabilité électrochimique (une large « fenêtre électrochimique »).

En outre, les DES sont peu coûteux, facilement disponibles et faciles à préparer, ce qui les distingue favorablement des liquides ioniques « traditionnels ». Les DES sont généralement biocompatibles, biodégradables, peu toxiques et résistants à l'eau et à l'air. Le chlorure de choline, par exemple, l'un des principaux composants des DES, est un additif alimentaire largement utilisé dans l'élevage (vitamine B4).

De nombreux DES dissolvent facilement les oxydes et les sels de divers métaux, y compris ceux qui sont peu solubles ou pratiquement insolubles dans d'autres solvants, dont l'eau. Alors que les solvants organiques conventionnels et les liquides ioniques sont très

sensibles aux impuretés dans divers processus, les DES, au contraire, tolèrent la présence de petites quantités d'eau, qui peuvent être facilement éliminées par simple chauffage. En outre, une série de propriétés physico-chimiques des DES peuvent être améliorées de manière significative par l'introduction d'une certaine quantité d'eau, ce qui constitue un facteur important dans l'ajustement ciblé des propriétés de ces solvants.

Les systèmes électrochimiques basés sur les DES représentent une base fondamentalement nouvelle et potentiellement attrayante pour le développement de nouvelles technologies de galvanoplastie industrielle. Cependant, toute nouvelle technologie industrielle de traitement de surface doit, soit améliorer les caractéristiques et les paramètres des processus existants, soit permettre la création de types de produits fondamentalement nouveaux et jusqu'alors irréalisables. Nous aimerions souligner les domaines les plus importants et les plus prometteurs pour l'utilisation des DES dans les processus de galvanoplastie existants.

Bien que les systèmes électrochimiques basés sur les DES puissent être utilisés pour le dépôt électrolytique des types de revêtements les plus courants utilisés dans le traitement des surfaces métalliques – tels que le cuivre, le nickel et le zinc – sur des substrats métalliques typiques (acier, laiton ou encore nickel), il est peu probable que les procédés basés sur les DES présentent des avantages significatifs par rapport aux

**DES = les sels d'halogénure (principalement le chlorure de choline) + donneurs de liaisons hydrogène**

**Éthaline** = chlorure de choline + éthylène glycol (1:2 in mol.)

**Reline** = chlorure de choline + urée (1:2 in mol.)

**Glycéline** = chlorure de choline + glycérol (1:2 in mol.)

**Tableau 1.**  
Combinaisons  
de types de DES

Substance	Température de fusion, °C	Mélange eutectique (DES type)	Température de fusion, °C
Chlorure de choline (ChCl)	+ 303	-	-
Urée	+ 134	Reline (ChCl : urée = 1 : 2 (mol.))	+ 12
Éthylène glycol	- 12.9	Éthaline (ChCl : éthylène glycol = 1 : 2 (mol.))	- 66
Glycérol	+ 17.8	Glicéline (ChCl : glycérol = 1 : 2 (mol.))	- 40

systèmes aqueux. Cependant, même dans ces systèmes relativement simples, l'utilisation d'électrolytes à base de DES peut, dans certains cas, produire des revêtements nanostructurés sans qu'il soit nécessaire d'utiliser des additifs surfactants organiques spéciaux. Étant donné que la formation de nanostructures améliore généralement la combinaison des propriétés physicochimiques et mécaniques des revêtements métalliques déposés, ces systèmes peuvent trouver certaines applications industrielles.

Le dépôt de couches de zinc sur des substrats en acier est un cas intéressant où l'utilisation d'électrolytes à base de DES peut être plus appropriée que les solutions aqueuses. Le zinc peut être facilement déposé à partir de solutions aqueuses, mais cela peut conduire à un dégagement important d'hydrogène, provoquant une fragilisation par l'hydrogène et réduisant la résistance des composants. Dans les DES, le zinc est déposé avec un rendement de courant de près de 100 % et le problème de la fragilisation par l'hydrogène est largement éliminé.

Un autre domaine important de la galvanoplastie de surface où les procédés basés sur les DES peuvent devenir compétitifs est le dépôt de revêtements sur des substrats qui s'oxydent facilement, ce qui rend difficile l'obtention de revêtements de haute qualité (l'aluminium et le magnésium, par exemple). Ces métaux sont largement utilisés dans l'industrie, généralement sous forme d'alliages, car ils présentent des propriétés mécaniques satisfaisantes à faible densité. Le défi consistant à les protéger de la corrosion par un revêtement électrolytique approprié est très important. Il est bien connu que le magnésium, l'aluminium et leurs divers alliages sont difficiles à recouvrir par dépôt électrolytique d'autres métaux, car leurs surfaces sont rapidement recouvertes de films d'oxyde à l'air libre, ce qui entrave considérablement la formation d'une liaison adhésive forte entre le revêtement et ces substrats. L'utilisation d'électrolytes basés sur des solvants

eutectiques profonds (DES) permet l'électrodéposition de métaux et d'alliages sur l'aluminium et le magnésium sans qu'il soit nécessaire de procéder à des traitements de surface spéciaux.

Le processus d'électrodéposition de métaux très électro-négatifs, qui ne peuvent pas être déposés cathodiquement à partir de solutions aqueuses ou qui sont déposés avec un faible rendement en termes de courant, est une application évidente des systèmes électrochimiques basés sur les DES, où ils peuvent réellement rivaliser avec les électrolytes aqueux. Le dépôt de samarium et de ses alliages d'aluminium ou d'indium en sont des exemples. Généralement, le dépôt électrolytique de ces métaux est effectué à partir de solvants organiques aprotiques dans des conditions qui maintiennent une atmosphère inerte et évitent tout contact avec l'air. Les solvants eutectiques forts permettent d'effectuer de tels processus électrochimiques sans avoir besoin de conditions d'électrolyse aussi strictes. L'électrodéposition de revêtements de chrome est un autre type de processus électrochimique dans lequel les électrolytes à base de DES peuvent concurrencer avec succès les solutions aqueuses. Les électrolytes d'acide chromique «classiques» bien connus contiennent des composés de Cr (VI), qui sont extrêmement toxiques et dangereux pour l'environnement et le personnel d'exploitation, et leur utilisation est strictement réglementée. Par conséquent, depuis plusieurs décennies, les chercheurs développent des électrolytes de chromage basés sur des sels de Cr (III), nettement plus sûrs et moins toxiques. Dans les DES contenant du Cr (III), le chrome peut être déposé avec des rendements de courant significativement plus élevés que dans les prototypes aqueux. Il est important de noter que les électrolytes de chromage basés sur les DES permettent le dépôt de couches épaisses, de plusieurs dizaines ou centaines de micromètres d'épaisseur, ce qui est généralement problématique lors de l'utilisation d'électrolytes de chromage aqueux basés sur des composés de Cr (III).

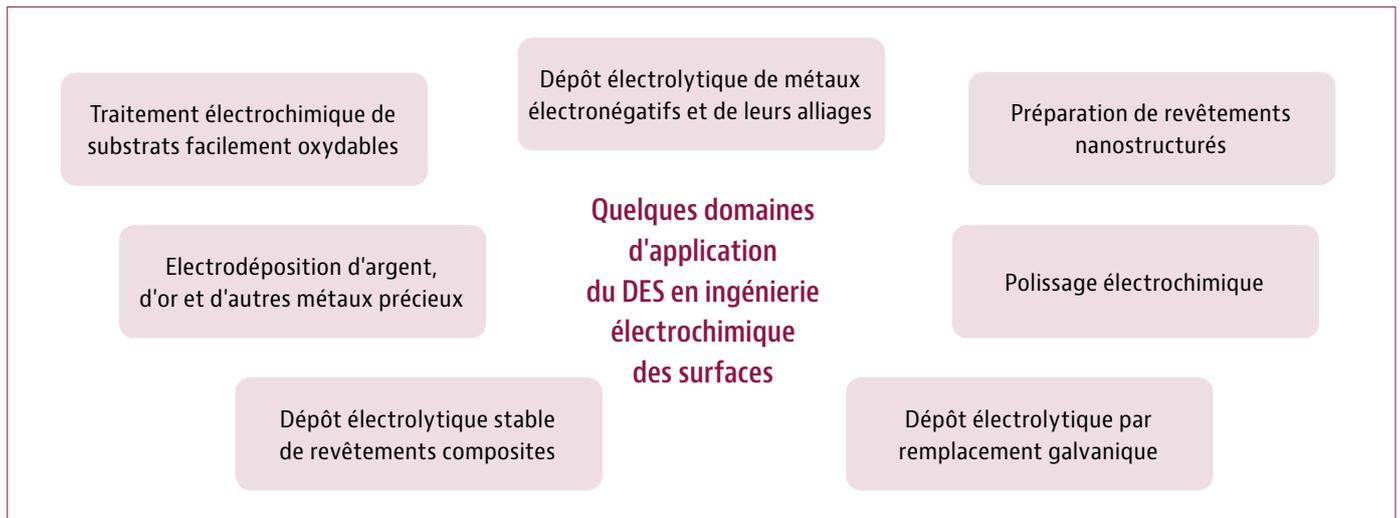
**Tableau 2.**

Températures de fusion des représentants individuels des DES et de leurs composants individuels

**Tableau 3.**

Densité, viscosité et conductivité des représentants individuels des DES

DES	Densité, g/cm <sup>3</sup> (25 °C)	Viscosité, cP	Conductivité, mS/cm
Éthaline	1.12	36 (20 °C)	7.61 (20 C)
Reline	1.25	750 (25 °C)	0.199 (40 C)
Glicéline	1.18	259 (25 °C)	1.05 (20 C)



L'électrodéposition de l'argent et de certains autres métaux nobles à partir d'électrolytes basés sur des solvants eutectiques profonds présente également un certain intérêt pratique. Les électrolytes aqueux typiques pour le dépôt d'argent, d'or et d'autres métaux précieux contiennent un grand nombre de ligands pour lier les ions métalliques en complexes stables. Cela est nécessaire pour déplacer le potentiel d'équilibre vers le côté négatif, empêchant le dépôt de contact indésirable lorsque les surfaces métalliques traitées sont immergées dans l'électrolyte. Ces ligands sont souvent des ions cyanure, extrêmement toxiques et dangereux. Dans les électrolytes à base de DES, les ions métalliques sont suffisamment complexés par les composants du solvant, ce qui élimine le besoin de ligands nocifs. En outre, les DES permettent la synthèse électrochimique de revêtements nanostructurés dotés de propriétés électrocatalytiques élevées, grâce à l'influence contrôlée sur la géométrie et la taille des cristallites déposées. Une large gamme d'alliages métalliques peut être déposée par voie électrochimique à partir de DES, ces procédés offrant certains avantages par rapport aux prototypes basés sur des solutions aqueuses. Par exemple, le dépôt d'alliages de nickel et de cobalt avec des composants d'alliage très électro-négatifs, tels

que le molybdène, le cérium, le lanthane, le titane et d'autres. Dans les systèmes électrochimiques aqueux, il est très difficile d'obtenir des alliages ayant une teneur suffisamment élevée de ces composants, en raison des propriétés chimiques et électrochimiques spécifiques de ces métaux et de leurs composés. Dans les électrolytes à base de DES, il est possible d'obtenir des alliages ayant une teneur très élevée, jusqu'alors inaccessible, en Mo, Ce, La et autres composants d'alliage dans des matrices basées sur des métaux de la famille du fer. Tout cela ouvre de nouvelles perspectives pour les superalliages de nickel déposés par voie électrochimique, dotés d'une résistance à la corrosion, de propriétés protectrices, d'une solidité et de performances électrocatalytiques accrues.

Il convient également de mentionner la possibilité de déposer des alliages de zinc (Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Sn et autres) qui peuvent, en principe, être formés à partir d'électrolytes aqueux, mais uniquement en présence de ligands organiques et inorganiques spécialement sélectionnés et d'additifs spécifiques. Lors du dépôt de ces alliages à partir de DES, il n'est généralement pas nécessaire d'utiliser des additifs spéciaux dans l'électrolyte, ce qui constitue un avantage de ces procédés. Les systèmes électrochimiques basés sur les DES ouvrent de nouvelles possibilités pour la synthèse électrolytique de revêtements composites au moyen d'une matrice métallique déposée. Les problèmes de la synthèse électrochimique de revêtements composites utilisant des solutions aqueuses sont liés, entre autres, à l'agrégation (coagulation) des particules et à leur sédimentation ultérieure. Dans ce contexte, les DES présentent un avantage significatif par rapport aux systèmes aqueux, car ils se caractérisent par une viscosité et une densité accrues, ce qui ralentit considérablement les processus d'agrégation et de sédimentation ultérieure de la phase dispersée. Par conséquent, il devient possible d'augmenter considérablement la concentration de la phase dispersée, à la fois dans l'électrolyte colloïdal et dans le revêtement déposé. En outre, l'utilisation des DES élargit les possibilités d'électrodéposition de revêtements composites avec des matrices basées sur des métaux électro-négatifs difficiles

**À propos de l'université ukrainienne d'État de sciences et technologie**

L'université ukrainienne d'Etat de sciences et technologie, sise à Dnipro, en Ukraine, est une institution éducative et scientifique de haut niveau, dont l'histoire remonte à 90 ans. Ses activités de recherche se concentrent sur les thèmes principaux suivants : électrodéposition et caractérisation de divers métaux, alliages et composites ; électrodéposition de revêtements utilisant des solvants eutectiques profonds (DES) ; électrodéposition et caractérisation de revêtements électrocatalytiques et photocatalytiques.

**Photo 1.**

Échantillons  
d'aluminium après  
électropolissage dans  
l'étaline à différents  
potentiels  
(20 °C, 20 min).

Réimprimé de [8],  
© 2019, avec la  
permission d'Elsevier.



ou impossibles à obtenir à partir de systèmes aqueux. Il convient également de mentionner les procédés de dépôt chimique de revêtements métalliques, ainsi que les procédés basés sur le remplacement galvanique des métaux. Les revêtements d'argent obtenus par dépôt chimique, par exemple, sont largement utilisés dans l'industrie moderne pour la production de produits essentiels pour la microélectronique moderne, tels que les cartes de circuits imprimés. Dans ce processus, une couche d'argent est appliquée sur un substrat de cuivre à l'aide d'électrolytes aqueux. L'un des inconvénients de ces technologies est la gravure du substrat de cuivre, qui entraîne une baisse de la qualité du produit et une augmentation des pertes de production. Le procédé alternatif de dépôt chimique d'argent à partir de DES, outre ses avantages environnementaux, permet d'éviter la gravure incontrôlée du cuivre, ce qui améliore considérablement la qualité du produit.

Enfin, l'un des domaines les plus prometteurs pour l'utilisation des DES dans le traitement électrochimique des surfaces métalliques est le polissage électrochimique. Les électrolytes industriels traditionnels pour l'électropolissage sont des solutions aqueuses contenant de fortes concentrations d'acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, orthophosphorique, fluorhydrique, chromique, ainsi que d'autres composants dangereux. Le polissage électrochimique est généralement effectué à des températures élevées, ce qui accélère la corrosion de l'équipement et présente des risques pour la santé du personnel d'entretien, ainsi qu'un potentiel

de contamination de l'environnement. Les électrolytes respectueux de l'environnement pour l'électropolissage à base de DES peuvent être utilisés avec succès pour le traitement de surface de divers types d'acier (y compris l'acier inoxydable), de cuivre, de nickel, de cobalt, d'aluminium, de titane et de leurs alliages, à des températures proches de la température ambiante (Photo 1). Les DES sont pratiquement parfaits pour former un film visqueux de produits de dissolution anodique pendant le polissage électrochimique, la forte concentration d'ions chlorure empêchant la formation de couches d'oxyde de passivation, qui entraveraient le processus de polissage électrochimique.

Ainsi, l'utilisation des DES pour le traitement de surface électrochimique de divers produits offre d'excellentes perspectives de développement et de mise en œuvre industrielle. Les années à venir seront probablement décisives pour déterminer les principales tendances futures dans le développement des procédés de galvanoplastie et de traitement de surface électrochimique basés sur les systèmes DES. ■

### Principaux avantages de l'application des DES dans l'ingénierie électrochimique des surfaces :

- Sécurité environnementale et biodégradabilité
- Non-volatilité
- Ininflammabilité
- Large fenêtre électrochimique
- Conductivité relativement élevée
- Bon marché et disponibilité
- Solubilité élevée de divers sels et oxydes métalliques
- Tolérance à la présence d'impuretés dans l'eau
- Réglage souple du contenu et des propriétés physicochimiques
- Fabrication de dépôts électrolytiques nanostructurés

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. *Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures*. Chem. Commun. (2003) 70-71. <http://dx.doi.org/10.1039/b210714g>.

[2] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Deep eutectic solvents (DESs) and their applications*, Chem. Rev. 114 (2014) 11060-11082. <http://dx.doi.org/10.1021/cr300162p>

[3] Hansen BB, Spittle S, Chen B, Poe D., Zhang Y., Klein J.M., et al. : *Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications*. Chem. Rev. 121 (2021) 1232-1285. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>.

chemrev.0c00385.

[4] Abbott A.P., Ryder K.S., König U., *Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids*, Trans. Inst. Met. Finish. 86 (2008) 196-204. <http://dx.doi.org/10.1179/174591908X327590>.

[5] Abbott A.P. *Deep eutectic solvents and their application in electrochemistry*, Curr. Opin. Green Sustainable Chem. 36 (2022) 100649. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100649>.

[6] Protsenko V. *Using deep eutectic solvent-assisted plating baths to electrodeposit composite coatings: A review*. Coatings 14 (2024) 375. <https://doi.org/10.3390/coatings14040375>.

Coatings 14 (2024) 375. <https://doi.org/10.3390/coatings14040375>.

[7] Kityk A., Pavlik V., Hnatko M. *Green electropolishing using choline chloride-based deep eutectic solvents: A review*, J. Mol. Liq. 392 (2023) 123519. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123519>.

[8] Kityk A.A., Protsenko V.S., Danilov F.I., Kun O.V., Korniy S.A. *Electropolishing of aluminium in a deep eutectic solvent*, Surf. Coat. Technol. 375 (2019) 143-149. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.018>.