



HAL
open science

Comportement électrochimique des lanthanides dans des liquides ioniques à température ambiante

David Bengio

► **To cite this version:**

David Bengio. Comportement électrochimique des lanthanides dans des liquides ioniques à température ambiante. Autre. Université Montpellier, 2018. Français. NNT: 2018MONTTS116. tel-02181824

HAL Id: tel-02181824

<https://theses.hal.science/tel-02181824>

Submitted on 12 Jul 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UMR 5257 (ICSM)

Comportement électrochimique des lanthanides dans des liquides ioniques à température ambiante

Présentée par David BENGIO

Le 17 octobre 2018

Sous la direction de Philippe MOISY
et Stéphane PELLET-ROSTAING

Devant le jury composé de

Isabelle BILLARD, Directrice de recherche, Grenoble INP

Sophie LEGEAI, Enseignante-Chercheuse, Institut Jean Lamour

Claire LE NAOUR, Chercheuse CNRS, Institut de Physique Nucléaire d'Orsay

Eric MENDES, Ingénieur-Chercheur, Commissariat à l'Énergie Atomique

Philippe MOISY, Directeur de recherche, Commissariat à l'Énergie Atomique

Stéphane PELLET-ROSTAING, Directeur de recherche, Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Jerzy Jozef ZAJAC, Professeur, Institut Charles Gerhardt Montpellier

Rapporteuse

Examinatrice

Rapporteuse

Encadrant de thèse

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Président du jury



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

« Quand on ne sait pas où on va il faut y aller... et le plus vite possible ! »

Devise Shadok

REMERCIEMENTS

Un projet de thèse ne peut évidemment pas se mener seul et les personnes qui ont contribué à celui-ci sont nombreuses. Ces quelques pages ne suffiront pas à les remercier tous comme il se doit mais je me lance tout de même en espérant en oublier le moins possible...

Je remercie en premier lieu les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail et qui, grâce à leurs remarques et aux discussions que nous avons pu avoir, ont participé à l'améliorer :

- Isabelle Billard du Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) à l'INP Grenoble en tant que rapporteuse,

- Sophie Legeai du Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S) à l'Institut Jean Lamour (CNRS et Université de Lorraine) en tant qu'examinatrice,

- Claire Le Naour du groupe de Physique de l'Aval du Cycle et de la Spallation (PACS) à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (CNRS et Université Paris-Sud) en tant que rapporteuse,

- Jerzy Jozef Zajac de l'équipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME) à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (CNRS, Université de Montpellier, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier) en tant que président du jury.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse qui m'ont suivi, conseillé et aiguillé tout au long de ces trois années : Philippe Moisy et Stéphane Pellet-Rostaing. Les discussions, scientifiques comme profanes, avec Philippe ont toujours été passionnantes et son optimisme à toute épreuve m'a souvent aidé à ne pas baisser les bras. Merci à lui pour les nombreuses relectures du manuscrit (et des publications). Stéphane a su se rendre disponible pour apporter un regard extérieur au projet et nous faire profiter de sa grande connaissance des liquides ioniques. Il m'a également ouvert les portes de l'ICSM et de ses moyens analytiques. Pour toutes ces raisons et bien d'autres que j'omets, je les remercie tous deux vivement.

Mes remerciements vont ensuite à mon encadrant, Éric Mendes, pour s'être jeté à l'eau (ou devrais-je dire au liquide ionique vu tout le soin apporté à limiter au maximum les traces d'eau ?!) en même temps que moi et avoir accepté de se lancer à la découverte de ces solvants pour le moins exotiques. Merci pour ses conseils et pour avoir continué à suivre mes travaux depuis Atalante où des expériences bien différentes l'occupaient.

Un grand merci à Thomas Dumas du LILA pour m'avoir initié à la spectroscopie d'absorption des rayons X avec son lot de nuits blanches, ou disons gris clair, sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL et pour les heures passées au 181 à analyser les résultats. Merci également pour l'expertise qu'il a apportée à ce projet et l'œil critique qu'il a porté sur ce manuscrit. Dans le cadre des expériences de SAX, j'adresse également mes remerciements à Pier-Lorenzo Solari pour son intérêt dans nos essais et sa présence constante sur la ligne lorsque nous rencontrons des problèmes. Michel Schlegel et Daniel Schlegel ont été d'une grande aide dans le design et la réalisation des cellules, qu'ils en soient remerciés.

Toujours au LILA, je remercie Sylvie Arpigny pour les expériences de SLRT et pour s'être plongée dans cette technique nouvelle pour nous deux. Je pense pouvoir finalement adresser mes remerciements à tout le LILA qui m'a ainsi accueilli de nombreuses fois, au 181 comme au LN1.

Non content d'avoir investi les locaux du LILA, j'ai également allègrement occupé ceux de l'ICSM et je sais donc gré aux personnes qui m'y ont accordé du temps : Guilhem Arrachart et Arthur Larribau pour la RMN et les nombreuses tentatives de séchage du récalcitrant HNTf_2 , Béatrice Baus-Lagarde pour la fluorescence X et Jérôme Maynadié pour avoir sauvé un run au synchrotron SOLEIL en me laissant utiliser une boîte-à-gants durant toute une journée afin d'y préparer mes échantillons alors que la nôtre était en panne...

Une partie des résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus dans le cadre d'un stage de Master 2. Je remercie donc vivement Abdoul Tadjidini pour avoir fourni un travail de qualité au laboratoire alors qu'il découvrait le monde des liquides ioniques. Je lui souhaite pleine réussite dans la vie professionnelle qui s'ouvre à lui.

Bien sûr, merci à tous les membres du laboratoire de développement des procédés de séparation (LDPS) pour ces 3 ans passés sur l'installation G1, pour leur aide inconditionnelle, leur bonne humeur et les moments de convivialité partagés qui ont rendu ces 3 années au sein du laboratoire fort plaisantes. Je ne pourrais tous les citer ici mais je tiens en particulier à remercier :

- Jérôme pour les discussions et débats toujours enrichissants sur les liquides ioniques,
- Delphine pour ses talents de bricoleuse hors-pair et pour son aide permanente au laboratoire,
- Laure et Guillaume pour nous avoir fait découvrir la ZIP et tous ses secrets et pour avoir veillé avec nous à l'entretien de la boîte-à-gants, notre outil de travail indispensable,
- Béatrice pour avoir mobilisé ses souvenirs du comportement électrochimique du platine,
- Nicole et Manon pour leur aide lors des analyses ICP,

- Patrick pour les discussions sur l'analyse des gaz,
- Et encore beaucoup d'autres...

La diversité des échanges que j'ai pu avoir avec eux reflète parfaitement la richesse d'un projet de thèse. À tous je réitère mes plus sincères remerciements et souhaite la meilleure des continuations.

Même si cela va sans dire, cela va mieux en le disant, j'adresse des remerciements tout particuliers à mes parents et à mon frère qui m'ont soutenu dans cette aventure et se sont intéressés à un sujet qui pouvait paraître, de prime abord, parfaitement barbare. Merci à mon père d'avoir accepté de relire le présent document avec son œil avisé de professeur de lettres. Enfin, je remercie ma compagne pour son soutien sans faille et pour avoir supporté durant trois ans (en plus de moi-même !) la distance qui sépare Marcoule de Paris... Je remercie au passage la SNCF pour la qualité de service sur la ligne Paris-Avignon dans laquelle nous avons tous deux passé un temps certain (y compris en période de grève !).

RÉSUMÉ

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels composés d'un cation organique et d'un anion, dont la température de fusion est inférieure à 100°C. Ce sont de bons candidats pour le développement de procédés de séparation électrolytique des lanthanides mais pour ce faire, des données expérimentales sont nécessaires. Une étude bibliographique a permis de mettre en exergue quelques propriétés physico-chimiques importantes de ces milieux afin de sélectionner des LIs appropriés et d'anticiper leur comportement électrochimique. Il a été choisi de travailler avec des liquides ioniques composés de cations ammonium et de l'anion bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure (NTf₂) qui présentent l'avantage d'être peu visqueux, conducteurs et d'avoir une large fenêtre électrochimique.

Dans un premier temps, le comportement électrochimique du liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de N,N-triméthylbutylammonium ([N₄₁₁₁][NTf₂]) seul a été étudié sur or, platine et carbone vitreux. Sur or et platine, on voit apparaître, avant l'oxydation du solvant (à partir de 2,3 V vs Fc⁺/Fc), des phénomènes surfaciques similaires à ceux couramment observés en solutions aqueuses de H₂SO₄. Le rôle de la concentration d'eau et celui de l'acidité sur ces réactions ont été étudiés. La formation d'une couche d'oxyde de platine et l'oxydation de l'eau résiduelle génèrent des protons. La réduction de l'oxyde de platine forme une couche de métal activé sur laquelle les protons sont capables de s'adsorber pour être réduits en dihydrogène.

Les couples redox Eu(III)/Eu(II) et Ce(IV)/Ce(III) ont ensuite été étudiés dans le liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ([EMIm][NTf₂]), choisi pour sa plus grande conductivité. Des données thermodynamiques et cinétiques ont été obtenues. L'europlum s'est montré relativement stable au degré d'oxydation +II. Le couplage de techniques électrochimiques et spectroscopiques (spectroscopie d'absorption UV-Visible, spectroscopie de luminescence résolue en temps, spectroscopie d'absorption des rayons X...) a permis l'acquisition de données structurales sur les complexes formés en solution aux différents degrés d'oxydation. Une attention particulière a été portée à l'influence de la teneur en eau dans le liquide ionique. Pour le cérium, l'influence de l'ajout d'ions chlorure ou acétate sur la stabilité du degré d'oxydation IV a été étudiée. Il s'agit d'une première étape vers la compréhension du mécanisme d'électrolyse de ces éléments.

Mots-clefs : liquides ioniques, électrochimie, lanthanides, spectroscopie

ABSTRACT

Ionic liquids (ILs) are salts composed of an anion and an organic cation with a melting point below 100°C. They are promising solvents for the electrolytic separation of lanthanide elements. However, in order to develop such processes, experimental data are still needed. A bibliographic study highlighted important physico-chemical properties of these media which allowed to choose appropriate ILs and anticipate their electrochemical behavior. Ionic liquids composed of quaternary ammonium cations and the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (NTf₂) anion were chosen for their low viscosity, high conductivity and wide electrochemical window.

First of all, the electrochemical behavior of the neat ionic liquid N,N-trimethylbutylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([N₄₁₁₁][NTf₂]) at platinum, gold and glassy carbon electrodes was studied. Surface phenomena similar to those observed in aqueous H₂SO₄ solutions are observed at gold and platinum electrodes before the solvent oxidation potential (from 2.3 V vs Fc⁺/Fc onwards). The respective roles of water concentration and acidity on these reactions were studied. The formation of an oxide layer and the oxidation of water both generate protons. The reduction of the oxide layer on reversal scan forms an activated metallic surface on which protons can adsorb and be reduced to H₂.

Eu(III)/Eu(II) and Ce(IV)/Ce(III) redox couples were studied in the more conductive 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid ([EMIm][NTf₂]). Thermodynamic and kinetic data were obtained. Europium was shown to be quite stable in its divalent state. Coupling electrochemical and spectroscopic techniques (UV-Visible absorption spectroscopy, time-resolved fluorescence spectroscopy, X-Ray absorption spectroscopy...) enabled the acquisition of structural data concerning the complexes formed in solution at different oxidation states. Once again, the effect of water concentration in the ionic liquid was closely monitored. In the case of cerium, the influence of chloride and acetate ions addition on the stability of the +IV oxidation state was studied. The experiments conducted are a first step towards the understanding of the electrolysis mechanism for these elements.

Keywords: ionic liquids, electrochemistry, lanthanides, spectroscopy

SOMMAIRE

Remerciements	iii
Résumé	vii
Abstract	viii
Sommaire	xi
Liste des figures	xv
Liste des tableaux	xxv
Liste des abréviations et notations	xxvii
Introduction générale	1
PARTIE A : Utilisation des liquides ioniques pour la séparation électrolytique des terres rares : propriétés physico-chimiques, matériel et méthodes	7
Chapitre A.1 - Les liquides ioniques, des électrolytes prometteurs pour les procédés électrochimiques	9
Introduction	9
I. Généralités sur les liquides ioniques	10
I.1. Historique et définition	10
I.2. Nomenclature des liquides ioniques étudiés	11
I.1.1. Les cations	11
I.1.1. Les anions	11
II. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques	11
II.1. Propriétés de solvatation	11
II.2. Température de fusion	13
II.3. Viscosité	14
II.3.1. Influence de l'anion	14
II.3.2. Influence du cation	15
II.3.3. Influence de la température	16
II.4. Transport de masse	16
II.5. Conductivité électrique	17
II.6. Fenêtre électrochimique	19
II.7. Hygroscopie des liquides ioniques : interactions avec l'eau	24
II.8. Influence des impuretés sur les propriétés physico-chimiques	26
II.8.1. Influence de l'eau	26
II.8.2. Influence de l'oxygène	27
II.8.3. Influence d'autres impuretés	28
Conclusion	28

Chapitre A.2 - Mise en œuvre expérimentale des études électrochimiques et spectroscopiques dans les liquides ioniques	31
Introduction	31
I. Manipulation des liquides ioniques	31
I.3. Séchage des liquides ioniques	31
I.4. Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer coulométrique	32
I.5. Solubilisation des lanthanides	33
II. Électrochimie analytique	33
II.1. Potentiostat	33
II.2. Cellule électrochimique	33
II.2.1. Électrode de référence	34
II.2.1. Électrode de travail	35
II.2.1. Contre-électrode ou électrode auxiliaire	36
II.2.2. Détermination de la surface de l'électrode de travail	36
III. Techniques spectroscopiques	38
III.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible	38
III.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X	39
III.3. Spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT)	39
IV. Électrolyse des Ln(III) et suivi in situ	40
IV.1. Suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible	40
IV.2. Suivi par spectroscopie d'absorption des rayons X	42
IV.2.1. Cellule spectro-électrochimique	42
IV.2.2. Déconvolution des spectres	44
Conclusion	46
Chapitre A.3 - Objectifs de la thèse	47
PARTIE B : Comportement électrochimique à l'interface électrode/liquide ionique	49
Introduction	51
Chapitre B.1 - Comportement électrochimique à l'interface du platine et de l'or : état de l'art	53
Introduction	53
I. Comportement des électrodes d'or et de platine dans une solution aqueuse de H ₂ SO ₄ 0,5 M	53
I.1. Cas du platine	54
I.2. Cas de l'or	55
II. Comportement électrochimique des électrodes usuelles en milieu liquide ionique : quelques données bibliographiques	56
Conclusion	57
Chapitre B.2 - Comportement électrochimique des électrodes usuelles dans le liquide ionique [N₄₁₁₁][NTf₂]	59
Introduction	59
I. Comportement électrochimique des électrodes usuelles dans le liquide ionique [N ₄₁₁₁][NTf ₂]	59
sec	
I.1. Cas du platine	59
I.1.1. Cinétique de formation de la couche d'oxyde : influence du temps de polarisation	61
I.2. Cas de l'or	63
I.3. Cas du carbone vitreux	64
II. Influence de la concentration d'eau dans le liquide ionique	65
II.1. Cas du platine	65
II.2. Cas de l'or	70
II.3. Cas du carbone vitreux	72
III. Influence des protons ajoutés dans le liquide ionique sur le comportement électrochimique des électrodes	72

III.1. Cas du platine	74
III.2. Cas de l'or	77
III.3. Cas du carbone vitreux	79
Conclusion	81

PARTIE C : Étude spectro-électrochimique des lanthanides dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂]	85
Introduction	87

Chapitre C.1 - Comportement des lanthanides dans les liquides ioniques composés de l'anion NTf₂ : état de l'art	89
Introduction	89
I. Propriétés physico-chimiques des lanthanides	89
I.1. Structure électronique	89
I.2. Degrés d'oxydation stables	89
I.3. Propriétés spectroscopiques	91
I.3.1. Absorption UV-Visible	91
I.3.2. Luminescence	93
II. Solvatation des lanthanides dans les liquides ioniques	94
III. Réduction des lanthanides à l'état métallique	96
IV. Étude des couples III/II des lanthanides	97
V. Étude des couples IV/III des lanthanides	102
Conclusion	103

Chapitre C.2 - Étude électrochimique et spectroscopique du couple Eu(III)/Eu(II) dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂]	105
Introduction	105
I. Caractérisation de l'euporium au degré d'oxydation +III dans le liquide ionique [EMIm][NTf ₂]	105
I.1. Spectroscopie d'absorption UV-Vis	105
I.2. Spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT)	108
I.2.1. Luminescence de Eu(III) dans [EMIm][NTf ₂] sec	108
I.2.2. Luminescence de Eu(III) dans [EMIm][NTf ₂] : influence de la concentration en eau et détermination du nombre d'hydratation	109
I.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X	113
I.3.1. X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES)	113
I.3.2. Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)	115
II. Comportement électrochimique de l'euporium dans le liquide ionique [EMIm][NTf ₂]	119
II.1. Voltampérométrie cyclique	119
II.2. Influence de la vitesse de balayage	120
II.3. Mesure du coefficient de diffusion	121
II.4. Influence de la concentration d'eau	124
III. Électrolyse d'une solution d'euporium(III) dans le liquide ionique [EMIm][NTf ₂]	125
III.1. Rendement faradique	125
III.2. Suivi UV-Vis	126
III.3. Suivi par spectrofluorimétrie	130
III.4. Suivi XANES	132
III.4.1. Effet du faisceau	132
III.4.2. Influence du potentiel : écart à la loi de Nernst	133
III.4.3. Spectre XANES de référence pour Eu(II) seul	136
IV. Étude EXAFS du couple Eu(III)/Eu(II) dans le liquide ionique [EMIm][NTf ₂]	138
IV.1. Spectres EXAFS au seuil L ₂ de l'euporium	138
IV.2. Détermination des ratios Eu(III)/Eu(II)	139
IV.3. Fits EXAFS de Eu(II)	140
Conclusion	144

Chapitre C.3 - Étude électrochimique et spectroscopique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂]	145
I. Comportement électrochimique du cérium dans le liquide ionique [EMIm][NTf ₂]	145
II. Comportement électrochimique du cérium dans le liquide ionique [EMIm][NTf ₂] en présence d'ions chlorure	147
II.1. Comportement électrochimique des ions chlorure seuls	147
II.2. Comportement électrochimique du cérium en présence d'ions chlorure	150
II.3. Étude du couple Ce ^{III} Cl ₆ ³⁻ /Ce ^{IV} Cl ₆ ²⁻	155
II.4. Électrolyse d'une solution de Ce(III) en présence d'ions chlorure	156
III. Comportement électrochimique du cérium dans le liquide ionique [EMIm][NTf ₂] en présence d'ions acétate	160
III.1. Comportement électrochimique des ions acétate seuls	160
III.2. Comportement du cérium en présence d'ions acétate	162
III.3. Étude du couple Ce(IV)/Ce(III) en présence d'ions acétate	166
III.4. Électrolyse d'une solution de Ce(III) en présence d'ions acétate	168
Conclusion	168
 Conclusion générale	 171
 Références	 175
 Annexes	 189
Annexe 1 : Nomenclature des liquides ioniques	191
Annexe 2 : Détermination de la concentration d'eau par titrage de Karl Fischer	193
Principe générale de la méthode	193
Le titrage Karl Fischer coulométrique	194
Annexe 3 : Électrochimie dans les liquides ioniques	195
Structure de la double-couche électrochimique	195
Régime transitoire et régime permanent en voltampérométrie	197
Cinétique du transfert électronique	197
Techniques d'électrochimie analytique	199
Voltampérométrie cyclique	199
Chronoampérométrie	200
Chronopotentiométrie	201
Annexe 4 : Reproduction des spectres XANES par combinaison linéaire de fonctions lorentziennes et arctangentes	203
Annexe 5 : Application des liquides ioniques au recyclage des terres rares	205
Annexe 6 : Réduction des lanthanides à l'état métallique	209
Annexe 7 : Étude spectro-électrochimique des couples Sm(III)/Sm(II) et Yb(III)/Yb(II) dans [EMIm][NTf₂]	211
Comportement électrochimique du samarium dans [EMIm][NTf ₂]	211
Étude spectroscopique du samarium dans [EMIm][NTf ₂]	213
Comportement électrochimique de l'ytterbium dans [EMIm][NTf ₂]	216

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Répartition du tonnage de terres rares utilisées dans leurs principales applications (Sources IMCOA Lynas Corp, 2010).	2
Figure 2 : À gauche, répartition mondiale des ressources estimées en terres rares en 2015 pour une hypothèse basse (SNL, TMR, Roskill, 2015). À droite, répartition mondiale de la production minière de terres rares en 2014 (Roskill, 2015). Adapté du rapport du BRGM [6].	2
Figure 3 : Évolution du prix (en \$/kg) de certaines terres rares entre 2005 et 2018 [6].	3
Figure 4 : Évolution du nombre de publications sur les liquides ioniques (terme recherché : « IL ») et en particulier sur leur utilisation en électrochimie (termes recherchés : « IL » et « Electro* ») de 1994 à 2013 (adapté de [19]).	10
Figure 5 : Hétérogénéité structurale du liquide ionique [HMIm][NTf ₂] obtenue par simulation moléculaire. Les atomes considérés chargés sont représentés en rouge et les atomes considérés non polaires en vert [24]	12
Figure 6 : Évolution de la viscosité en fonction de la température pour [BMIm][PF ₆] [25].	16
Figure 7 : Fenêtres électrochimiques, viscosités (a) et conductivités (b) de quelques liquides ioniques d'intérêt.	23
Figure 8 : Absorbance due aux liaisons O-H des molécules d'eau en fonction du temps d'exposition à l'air libre pour [BMIm][BF ₄] (●), [BMIm][NTf ₂] (■) et [BMIm][PF ₆] (▲). Absorbance à 1921, 1919 et 1909 nm respectivement [75].	26
Figure 9 : Variation de la teneur en eau en fonction de la température dans [N ₆₁₁₁][NTf ₂] avec différentes concentrations de Ln(III) [76].	26
Figure 10 : Montage utilisé pour le séchage des liquides ioniques	32
Figure 11 : Schéma de la cellule électrochimique.	34
Figure 12 : Voltampérogramme d'une solution de ferrocène 0,03 M dans [N ₄₁₁₁][NTf ₂] enregistré à une électrode de Pt disque (A = 0,0314 cm ²) à 40°C et 100 mV/s par rapport à l'électrode de référence Ag ⁺ /Ag. Insert : Voltampérogrammes enregistrés dans les mêmes conditions à différentes vitesses de balayage.	35
Figure 13 : Intégration des signaux d'adsorption et de désorption des atomes d'hydrogène à la surface du platine.	37
Figure 14 : Représentation schématique de l'effet de l'épaisseur de la couche de diffusion (δ) sur la surface électro-active de l'électrode présentant une certaine rugosité (d) (adapté de [93]).	38
Figure 15 : Évolution de l'intensité de fluorescence après un tir laser lors d'une expérience de SLRT et différents paramètres de la mesure.	40
Figure 16 : Cellule spectro-électrochimique utilisée pour le suivi in situ des réactions d'électrolyse.	41
Figure 17 : Compartiment anodique utilisé pour les électrolyses dans les cellules spectro-électrochimiques.	41
Figure 18 : Schéma et photographie de la cellule spectro-électrochimique commerciale (SEC-C Thin Layer Quartz Glass Spectroelectrochemical cell).	42
Figure 19 : Cellule de spectro-électrochimie SAX avec les deux cuves de confinement.	43

Figure 20 : Plateforme CX3 sur la ligne MARS du Synchrotron SOLEIL. _____	44
Figure 21 : Schéma bloc de l'algorithme utilisé pour la déconvolution des spectres. _____	45
Figure 22 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode d'or (a) et de platine (b) ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en solution aqueuse de H_2SO_4 0,5 M à 100 mV/s et à température ambiante comparés à ceux de la littérature [91, 92].__	54
Figure 23 : Voltampérogramme de $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ sec ($[\text{H}_2\text{O}] = 9 \text{ ppm}$, i.e. 0,7 mM) enregistré à une électrode disque de platine ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s _____	59
Figure 24 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 20 \text{ ppm}$, i.e. 1,6 mM) à une électrode de Pt disque ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes valeurs de potentiel de renversement anodique E_a ._____	60
Figure 25 : Charge intégrée sous le pic (2) en fonction du temps d'électrolyse à 2,3 V vs Fc^+/Fc (balayage en potentiel à 100 mV/s de 2,3 V à -0,9 V après électrolyse). Données enregistrées à une électrode de platine disque ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 40°C. _____	62
Figure 26 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 15 \text{ ppm}$, i.e. 1,2 mM) à une électrode de Au ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes valeurs de potentiel de renversement anodique E_a . _____	64
Figure 27 : Voltampérogramme enregistré dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 15 \text{ ppm}$, i.e. 1,2 mM) à une électrode de carbone vitreux ($A = 0,0707 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s. Insert : Comparaison (en densité de courant) avec les électrodes de Pt et Au. _____	65
Figure 28 : (a) Voltampérogrammes enregistrés dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations d'eau dans le liquide ionique. Insert : Voltampérogramme enregistré dans le liquide ionique avec $[\text{H}_2\text{O}] = 20 \text{ ppm}$. _____	66
Figure 29 : Variation de l'intensité du pic (1b) en fonction de la concentration d'eau dans le liquide ionique (en ppm ou en mol/L) dans la gamme 200 – 15000 ppm. Aucune soustraction du courant résiduel n'a été effectuée. Insert : Mêmes données dans la gamme de 0 à 100 ppm. _____	67
Figure 30 : Voltampérogrammes linéaires enregistrés à une électrode de platine ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ humide ($[\text{H}_2\text{O}] = 1750 \text{ ppm}$) de -0,6 V à -1,6 V vs Fc^+/Fc après différents temps d'électrolyse à 1,9 V vs Fc^+/Fc et réduction des protons à -0,6 V vs Fc^+/Fc durant 1 minute. Insert : Intensité du pic de réduction en fonction du temps de pré-conditionnement à 1,9 V vs Fc^+/Fc . _____	69
Figure 31 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ à une électrode d'or ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations d'eau dans le liquide ionique. Insert : Voltampérogramme enregistré pour $[\text{H}_2\text{O}] = 15 \text{ ppm}$ (i.e. 1,2 mM) _____	71
Figure 32 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ à une électrode d'or ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations d'eau dans le liquide ionique et des potentiels de renversement anodique jusqu'à 2,7 V vs Fc^+/Fc . _____	71
Figure 33 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ à une électrode de carbone vitreux ($A = 0,0707 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations d'eau dans le liquide ionique _____	72
Figure 34 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s avec $[\text{H}_2\text{O}] = 20 \text{ ppm}$ i.e. 1,6 mM (lignes rouges) ou $[\text{HNTf}_2] = 55 \text{ mM}$ et $[\text{H}_2\text{O}] = 25 \text{ ppm}$ i.e. 2,0 mM (lignes noires). Les potentiels de renversement anodiques sont de 2,3 V vs Fc^+/Fc (courbes pleines) et de 0,9 V vs Fc^+/Fc (courbes pointillées). _____	74

Figure 35 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations de $HNTf_2$ ajoutées. Les concentrations d'acide et d'eau sont respectivement (285 mM ; 110 ppm), (140 mM ; 40 ppm) et (55 mM ; 25 ppm), i.e (285 mM ; $8,6 \text{ mM}$), (140 mM ; $3,1 \text{ mM}$) et (55 mM ; $2,0 \text{ mM}$). Insert : Intensité du pic de réduction en fonction de la concentration de $HNTf_2$. _____ 76

Figure 36 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ avec $[HNTf_2] = 53 \text{ mM}$ à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et pour différentes vitesses de balayage. Insert : Variation du courant de pic de réduction (en valeur absolue) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. _ 77

Figure 37 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ à une électrode de Au ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations de $HNTf_2$ ajoutées. Les concentrations d'acide et d'eau sont respectivement (420 mM ; 110 ppm), (285 mM ; 110 ppm), (140 mM ; 40 ppm) et (55 mM ; 25 ppm), i.e (420 mM ; $8,6 \text{ mM}$), (285 mM ; $8,6 \text{ mM}$), (140 mM ; $3,1 \text{ mM}$) et (55 mM ; $2,0 \text{ mM}$). Insert : Intensité du pic de réduction en fonction de la concentration de $HNTf_2$. _____ 78

Figure 38 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ à une électrode de Au ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s avec $[H_2O] = 20 \text{ ppm}$ i.e. $1,6 \text{ mM}$ (lignes rouges) ou $[HNTf_2] = 55 \text{ mM}$ et $[H_2O] = 25 \text{ ppm}$ i.e. $2,0 \text{ mM}$ (lignes noires). Les potentiels de renversement anodiques sont de $2,3 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc (lignes pleines) et de $0,9 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc (lignes pointillées). Insert : Pic de réduction de l'oxyde d'or pour différentes concentrations de $HNTf_2$. _____ 78

Figure 39 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ avec $[HNTf_2] = 53 \text{ mM}$ à une électrode de carbone vitreux ($A = 0,0707 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s _____ 79

Figure 40 : Potentiels standards des couples électrochimiques des lanthanides en solution aqueuse (données thermodynamiques) [5]. _____ 87

Figure 41 : Spectres d'absorption UV-Vis de $Eu(NTf_2)_3$ 40 mM dans $[N_{4111}][NTf_2]$ avant (a) et après (b) correction de la ligne de base [133] _____ 92

Figure 42 : Structure cristallographique d'un complexe $[BMPyr]_2[Ln(NTf_2)_5]$ [144]. _____ 95

Figure 43 : Structure cristallographique d'un complexe $[La(NTf_2)_3(H_2O)_3]$ [61]. _____ 95

Figure 44 : Spectres d'absorption UV-Vis de solutions de $Eu(NTf_2)_3$ à différentes concentrations dans $[EMIm][NTf_2]$ ($[H_2O] = 35 \text{ ppm}$). _____ 106

Figure 45 : Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de $Eu(NTf_2)_3$ $0,05 \text{ M}$ dans $[EMIm][NTf_2]$ enregistrés au cours du séchage de la solution par bullage d'argon sec durant 18 h ($[H_2O]_{\text{initiale}} = 10\,500 \text{ ppm}$) puis après ajout de $5 \mu\text{L}$ d'eau dans le liquide ionique (les concentrations d'eau ne sont pas déterminées). _____ 107

Figure 46 : Spectres d'absorption UV-Vis de solutions de $Eu(NTf_2)_3$ à différentes concentrations dans $[EMIm][NTf_2]$ après soustraction de la composante dans l'UV. Insert : Absorbance à 394 nm en fonction de la concentration d'euporium en solution. _____ 107

Figure 47 : Fluorescence d'une solution de $Eu(NTf_2)_3$ $0,05 \text{ M}$ dans $[EMIm][NTf_2]$ excitée par une LED à 394 nm 108

Figure 48 : Spectre d'émission d'une solution de $Eu(NTf_2)_3$ $0,05 \text{ M}$ dans $[EMIm][NTf_2]$ sec ($[H_2O]_{\text{moy}} = 23 \text{ ppm}$) les bandes d'émission sont attribuées aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ et $^5D_1 \rightarrow ^7F_J^*$ (excitation à 532 nm). _____ 109

Figure 49 : Spectres d'émission d'une solution de $Eu(NTf_2)_3$ $0,05 \text{ M}$ dans $[EMIm][NTf_2]$ pour différents teneurs en eau (excitation à 532 nm). Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande $J=4$ (à 694 nm). _____ 109

Figure 50 : Variation du rapport d'intensité entre les bandes d'émission J=2 et J=1 en fonction de la concentration d'eau. _____	110
Figure 51 : Décroissance de l'intensité des bandes d'émission à 590 et 613 nm au cours du temps et fits mono-exponentiels _____	111
Figure 52 : Variation du nombre d'hydratation calculé grâce aux différentes équations [139, 140] en fonction de la concentration d'eau libre (dosée par la méthode de Karl Fischer). Insert : Variation du temps de vie de fluorescence en fonction de la concentration d'eau libre. _____	113
Figure 53 : Spectre d'absorption des rayons X normalisé au seuil L ₃ de l'euporium d'une solution de Eu(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂] ([H ₂ O] = 30 ppm) _____	114
Figure 54 : Spectres d'absorption des rayons X normalisés au seuil L ₂ de l'euporium de solutions de Eu(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂] contenant 30 ppm (courbe rouge) et 7000 ppm (courbe verte) d'eau ainsi que d'une solution de Eu(NTf ₂) ₃ 0,025 M dans l'eau (courbe bleue) _____	114
Figure 55 : (a) Transformées de Fourier des spectres EXAFS (lignes pleines foncées) avec leurs parties imaginaires (lignes pleines claires) et données ajustées (marqueurs) pour des solutions de Eu(NTf ₂) ₃ dans différents milieux. (b) Spectres EXAFS correspondants et spectres reproduits. _____	116
Figure 56 : Transformée de Fourier (module et partie imaginaire) du spectre expérimental d'une solution de Eu(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂] avec [H ₂ O] = 30 ppm comparé avec le spectre simulé d'une structure cristallographique Eu(NTf ₂) ₅ adaptée de la littérature (à droite) [145]. _____	117
Figure 57 : Variation de la distance moyenne Ln-O en fonction de l'inverse du rayon ionique pour différents complexes de lanthanides au degré d'oxydation +III de la littérature [144, 145] et pour les complexes de Eu(III) en solution dans [EMIm][NTf ₂] avec différentes concentrations d'eau. VII, VIII ou IX indiquent le nombre de coordination considéré pour la détermination des rayons ioniques selon Shannon [167]. _____	118
Figure 58 : Variation du nombre de molécules d'eau (en bleu) et de fonctions sulfonyl (en rouge) en première sphère de coordination déterminés par SLRT (▲) et par EXAFS (■) en fonction de la concentration d'eau libre en solution. Le dernier point EXAFS est enregistré en solution aqueuse et est représenté à titre de comparaison. _____	119
Figure 59 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de Eu(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂] avec [H ₂ O] = 35 ppm (courbes noires) avec différentes bornes de potentiel et voltampérogramme de [EMIm][NTf ₂] seul avec [H ₂ O] = 35 ppm (courbe rouge). Enregistrés à une électrode de Pt (A = 0,0314 cm ²) à 100 mV/s et 40°C. _____	120
Figure 60 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de Eu(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂] enregistrés à une électrode de Pt (A = 0,0314 cm ²) à 100 mV/s et 40°C ([H ₂ O] = 35 ppm) _____	121
Figure 61 : Évolution des intensités de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage lors des expériences de voltampérométrie cyclique d'une solution de Eu(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂] à une électrode Pt (A = 0,0314 cm ²) à 100 mV/s et 40°C (Figure 60) _____	122
Figure 62 : Chronopotentiogrammes enregistrés dans une solution de Eu(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂] à une électrode Pt (A = 0,0314 cm ²) à 100 mV/s et 40°C _____	122
Figure 63 : Évolution de l'inverse du carré des temps de transition durant les expériences de chronopotentiométrie en fonction du courant imposé _____	123
Figure 64 : Évolution de la densité de courant en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps durant des expériences de chronoampérométrie réalisées pour E = -0,18 V, E = -0,13 V et E = -0,08 V vs Fc ⁺ /Fc. Insert : Chronoampérogramme pour E = -0,18 V vs Fc ⁺ /Fc. _____	123

Figure 65 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) pour différentes concentrations d'eau à 100 mV/s et 40°C. _____ 125

Figure 66 : Variation du potentiel standard apparent du couple $\text{Eu}(\text{III})/\text{Eu}(\text{II})$ mesuré dans une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ à 40°C en fonction de la concentration d'eau ____ **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 67 : Courant et charge effective en fonction du temps lors de l'électrolyse d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 35 \text{ ppm}$) à -0,48 V vs Fc^+/Fc à $T = 25^\circ\text{C}$ sous agitation. La surface développée par les électrodes volumiques en mousse de carbone vitreux n'a pas été déterminée. _____ 126

Figure 68 : Suivi cinétique par spectroscopie d'absorption UV-Vis de la stabilité de la solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ après électrolyse exhaustive à -0,48 V vs Fc^+/Fc . Spectres enregistrés dans une cuve fermée de 1 mm de trajet optique ($[\text{H}_2\text{O}] = 35 \text{ ppm}$). _____ 127

Figure 69 : Suivi cinétique par spectroscopie d'absorption UV-Vis de la stabilité de la solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ après électrolyse exhaustive. Spectres enregistrés dans une cuve ouverte de 10 mm de trajet optique (les concentrations d'eau au cours du temps n'ont pas été déterminées) _____ 128

Figure 70 : Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 35 \text{ ppm}$) durant l'électrolyse à -0,48 V vs Fc^+/Fc effectuée en boîte-à-gants dans une cellule spectro-électrochimique de 10 mm de trajet optique. _____ 129

Figure 71 : Spectres d'absorption UV-Vis après soustraction de la ligne de base d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 35 \text{ ppm}$) durant l'électrolyse à -0,48 V vs Fc^+/Fc effectuée en boîte-à-gants dans une cellule spectro-électrochimique de 10 mm de trajet optique. Insert : Absorption à 394 nm (axe de gauche) et à 464 nm (axe de droite) en fonction du temps d'électrolyse. _____ 130

Figure 72 : Spectres d'émission d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ au cours d'une électrolyse à -0,48 V vs Fc^+/Fc (excitation à 394 nm) _____ 131

Figure 73 : Spectres d'émission d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ sec avant électrolyse ($[\text{H}_2\text{O}]_{\text{moy}} = 23 \text{ ppm}$) et après électrolyse ($[\text{H}_2\text{O}] = 35 \text{ ppm}$). _____ 132

Figure 74 : Spectres XANES d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ enregistrés au seuil L_3 de l'euporium avant (ligne noire) et après 6h30 (ligne bleue) et 6h50 (ligne rouge) d'électrolyse à -0,48 V vs Fc^+/Fc à température ambiante ($[\text{H}_2\text{O}] \# 500 \text{ ppm}$). Les spectres bleu et rouge sont enregistrés successivement et l'écart de 20 minutes entre les deux correspond à la durée d'un scan. _____ 133

Figure 75 : Spectres XANES d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ enregistrés au seuil L_3 de l'euporium après 6 h d'électrolyse à -0,48 V vs Fc^+/Fc à température ambiante pour différentes positions du faisceau sur la cellule ($[\text{H}_2\text{O}] \# 60 \text{ ppm}$) _____ 134

Figure 76 : Spectres XANES d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ enregistrés au seuil L_3 de l'euporium à différents potentiels imposés et à température ambiante ($[\text{H}_2\text{O}] \# 60 - 200 \text{ ppm}$). Les spectres ont été moyennés sur différentes positions du faisceau sur la cellule _____ 134

Figure 77 : Evolution de la proportion de $\text{Eu}(\text{III})$ en solution en fonction du potentiel imposé, écart entre les points expérimentaux (marqueurs bleus, les cercles correspondent à la valeur moyenne) et la loi de Nernst calculée pour un potentiel standard apparent de de 0,18 V vs Fc^+/Fc (droite rouge). _____ 135

Figure 78 : Proportion de $\text{Eu}(\text{III})$ dans la cellule en fonction de nombre de spectres enregistrés et contributions des différents phénomènes à la formation de $\text{Eu}(\text{III})$: contribution de l'électrolyse (■), contribution du faisceau (◆) et somme des deux contributions (Δ) _____ 136

Figure 79 : Spectres XANES de référence de Eu(III) enregistré au seuil L_3 de l'euporium dans une cellule standard (en rouge) et spectre de Eu(II) calculé (en bleu) pour une concentration d'euporium de 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂].	137
Figure 80 : Spectre XANES d'une solution de Eu(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂] enregistrés au seuil L_3 de l'euporium à 0,13 V vs Fc ⁺ /Fc et spectre reproduit à partir des spectres de référence.	137
Figure 81 : Spectres XANES d'une solution de Eu(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂] enregistrés au seuil L_2 de l'euporium après 15 h d'électrolyse à -0,48 V vs Fc ⁺ /Fc à température ambiante pour différentes positions du faisceau sur la cellule ([H ₂ O] # 300 ppm)	138
Figure 82 : Comparaison du seuil L_3 de Eu(III) dans [EMIm][NTf ₂] et du seuil L_2 transposé au seuil L_3 (décalage de -639,68 eV)	139
Figure 83 : Spectre EXAFS d'une solution de Eu(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂] enregistrés au seuil L_2 de l'euporium après 15 h d'électrolyse à -0,48 V vs Fc ⁺ /Fc et spectre reproduit à partir des spectres de référence.	140
Figure 84 : Spectres EXAFS de référence de Eu(III) (enregistré dans un cellule standard) et de Eu(II) (obtenu par soustraction) pour une concentration d'euporium de 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂].	140
Figure 85 : (a) Oscillations EXAFS de Eu(II) dans [EMIm][NTf ₂] obtenues après déconvolution (ligne pleine) et reproduction du spectre (marqueurs) (b) Transformée de Fourier du spectres EXAFS de Eu(II) dans [EMIm][NTf ₂] (ligne pleine foncée) avec sa partie imaginaires (ligne pleine claire) et données ajustées (marqueurs)	141
Figure 86 : Distribution des distances Eu-N et Eu-O pour 156 complexes d'euporium(II) décrits dans la littérature [176]	143
Figure 87 : Structures des complexes (C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ (NTf ₂) (à gauche) et (cymène)Ru(NTf ₂) ₂ (à droite) [146]	143
Figure 88 : Voltampérogramme cyclique d'une solution de Ce(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂] sur électrode Pt (A = 0,0314 cm ²) à 100 mV/s et 40°C ([H ₂ O] = 41 ppm i.e. 3,5 mM)	146
Figure 89 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de Ce(NTf ₂) ₃ 0,05 M (courbe noire) et de [EMIm][Cl] 0,05 M (courbe rouge) dans [EMIm][NTf ₂] sur électrode Pt (A = 0,0314 cm ²) à 100 mV/s et 40°C ([H ₂ O] = 41 ppm i.e. 3,5 mM et 32 ppm i.e. 2,7 mM respectivement)	147
Figure 90 : Voltampérogrammes cycliques de solutions contenant différentes concentrations d'ions chlorure dans [EMIm][NTf ₂] sur électrode Pt (A = 0,0314 cm ²) à 100 mV/s et 40°C. Les concentrations d'eau mesurées dans le milieu sont respectivement de 32 ppm i.e. 2,7 mM, 29 ppm i.e. 2,5 mM et 53 ppm i.e. 4,5 mM.	149
Figure 91 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de [EMIm][Cl] 200 mM dans [EMIm][NTf ₂] enregistrés à électrode de Pt (A = 0,0314 cm ²) à 100 mV/s et 40°C pour différents ajouts dosés de HNTf ₂ .	150
Figure 92 : Aspect des solutions pour différentes concentrations d'ions chlorure ajoutés.	151
Figure 93 : Masse de précipité (imprégné de liquide ionique) obtenu en fonction du nombre d'équivalents d'ions chlorure ajoutés dans une solution initiale de Ce(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂].	151
Figure 94 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de Ce(NTf ₂) ₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf ₂] pour différentes concentrations de [EMIm][Cl] ajoutées. Voltampérogrammes enregistrés à une électrode de Pt (A = 0,0314 cm ²) à 100 mV/s et 40°C ([H ₂ O] = 32 ppm dans la solution initiale, concentrations non déterminées après les ajouts).	152

Figure 95 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $Ce(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ pour différentes concentrations de $[EMIm][Cl]$ ajouté ($n(Cl^-)/n(Ce) = 4 ; 4,5 ; 6$). Voltampérogrammes enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C Insert : Voltampérogramme pour $n(Cl^-)/n(Ce) = 4$ _ 153

Figure 96 : Spectres d'absorption UV-Visible de solutions de $Ce(NTf_2)_3$ dans $[EMIm][NTf_2]$ à différentes concentrations et avec 6 équivalents d'ions chlorure (spectres enregistrés hors boîte-à-gants dans des cuves de 1 mm de trajet optique) _____ 154

Figure 97 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $Ce(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ pour différentes concentrations de $[EMIm][Cl]$ ($n(Cl^-)/n(Ce) = 6 ; 6,5 ; 7 ; 8$). Voltampérogrammes enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C _____ 154

Figure 98 : (a) Voltampérogrammes à différentes vitesses de balayage d'une solution de $Ce(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ contenant 0,3 M (6 équivalents) de $[EMIm][Cl]$ à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C ($[H_2O] = 71 \text{ ppm}$). (b) Évolution des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (de 40 à 80 mV/s) (c) Évolution des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (de 80 à 500 mV/s) _____ 155

Figure 99 : Suivi UV-Vis de l'électrolyse à +0,58 V vs Fc^+/Fc d'une solution de $Ce(NTf_2)_3$ 0,001 M avec 6 équivalents d'ions chlorure _____ 157

Figure 100 : Évolution de la proportion de $Ce(IV)$ (déterminée par déconvolution) et de l'absorbance à 373 nm (normalisée par rapport au spectre $t=15h$) lors de l'électrolyse d'une solution de $Ce(NTf_2)_3$ 0,001 M avec 6 équivalents d'ions chlorure _____ 158

Figure 101 : Coefficients d'extinction molaires des espèces $Ce^{III}Cl_6^{3-}$ et $Ce^{IV}Cl_6^{2-}$ dans $[EMIm][NTf_2]$ en fonction de la longueur d'onde _____ 158

Figure 102 : Courant et charge effective en fonction du temps lors de l'électrolyse d'une solution de $Ce(NTf_2)_3$ 8 mM avec 7,4 équivalents de $[EMIm][Cl]$ dans $[EMIm][NTf_2]$ à 0,48 V vs Fc^+/Fc _____ 159

Figure 103 : Suivi UV-Vis de la stabilité de la solution de $CeCl_6^{2-}$ 0,01 M obtenue après électrolyse à 0,48 V vs Fc^+/Fc . Insert : Aspect de la solution après électrolyse ($t=0$) dans une cuve de 1 mm de trajet optique. _____ 160

Figure 104 : Voltampérogrammes cycliques de solutions de $[EMIm][Ac]$ à différentes concentrations dans $[EMIm][NTf_2]$ enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C ($[H_2O]$ non déterminée) 161

Figure 105 : Voltampérogrammes cycliques de solutions de $[EMIm][Ac]$ 150 mM dans $[EMIm][NTf_2]$ à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C avant et après 18 h de séchage par bullage d'argon ($[H_2O]$ non déterminée) _____ 161

Figure 106 : Aspect des solutions pour différentes concentrations d'ions acétate ajoutés _____ 162

Figure 107 : Masse de précipité (imprégné de liquide ionique) obtenu en fonction du nombre d'équivalents d'ions acétate dans une solution de $Ce(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ _____ 163

Figure 108 : Voltampérogramme cyclique d'une solution de $Ce(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ avec 6 équivalents de $[EMIm][Ac]$ ajoutés. Voltampérogrammes enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C ($[H_2O]$ non déterminée). Insert : Voltampérogramme autour du couple $Ce(IV)/Ce(III)$. _____ 163

Figure 109 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $Ce(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ avec 6 équivalents de $[EMIm][Ac]$ ajoutés. Solution initiale préparée dans le LI sec ($[H_2O] = 57 \text{ ppm}$) puis ajoutés d'une solution identique préparée dans un LI humide ($[H_2O] = 3761 \text{ ppm}$) _____ 164

Figure 110 : Spectres d'absorption UV-Visible de solutions de $Ce(NTf_2)_3$ à 50 mM dans $[EMIm][NTf_2]$ sans $[EMIm][Ac]$ ajouté (noire) et avec 6 équivalents de $[EMIm][Ac]$ (rouge). Spectres enregistrés hors boîte-à-gants dans une cuve de 1 mm de trajet optique. _____	165
Figure 111 : Spectres d'absorption UV-Visible de solutions de $Ce(NTf_2)_3$ à différentes concentrations dans $[EMIm][NTf_2]$ avec 6 équivalents de $[EMIm][Ac]$. Spectres enregistrés hors boîte-à-gants dans une cuve de 1 mm de trajet optique. Insert : Absorbance à 293 nm en fonction de la concentration de cérium en solution _____	165
Figure 112 : (a) Voltampérogrammes à différentes vitesses de balayage d'une solution de $Ce(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ contenant 0,3 M (6 équivalents) de $[EMIm][Ac]$ enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 40°C ($[H_2O]$ non déterminée). (b) Évolution des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. _____	166
Figure 113 : Voltampérogrammes d'une solution de $Ce(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ contenant 0,3 M (6 équivalents) de $[EMIm][Ac]$ enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C avant et après séchage de la solution pendant 30 h ($[H_2O]$ non déterminées). _____	167
Figure 114 : Schéma de la cellule du coulomètre Karl Fischer. _____	194
Figure 115 : Schéma des processus d'une réaction électrochimique (adapté de [86]) _____	195
Figure 116 : Mécanismes de transfert électronique par réorganisation de la sphère externe et par réorganisation de la sphère interne _____	198
Figure 117 : Allures des courbes $E=f(t)$ dans le cas d'une expérience de voltampérométrie cyclique _____	199
Figure 118 : Allures des courbes $E=f(t)$ dans le cas d'une expérience de chronoampérométrie _____	200
Figure 119 : Méthode de reproduction du spectre qui permet de déterminer, en première approche le ration $Eu(III)/Eu(II)$ _____	203
Figure 120 : Principaux procédés utilisés pour le recyclage des terres rares (d'après [191]) _____	205
Figure 121 : Schéma d'un procédé de récupération du néodyme à partir d'aimants Nd-Fe-B de bobines de moteurs [192] _____	206
Figure 122 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $Sm(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ sur électrode Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à différentes vitesses de balayage et à 40°C ($[H_2O] = 200 \text{ ppm}$) _____	211
Figure 123 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $Sm(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C ($[H_2O] = 200 \text{ ppm}$) _____	212
Figure 124 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $Sm(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C pour différentes concentrations en eau _____	213
Figure 125 : Spectres d'absorption UV-Vis de solutions de $Sm(NTf_2)_3$ à différentes concentrations dans $[EMIm][NTf_2]$ après correction du signal diffusif dans l'UV. _____	214
Figure 126 : Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de $Sm(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ au cours de l'électrolyse à -1,38 V vs Fc^+/Fc . _____	214
Figure 127 : Aspect d'une solution de $Sm(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ différents temps après une électrolyse de 20h à -1,38 V vs Fc^+/Fc lorsque la solution est conservée hors boîte-à-gants. _____	215

Figure 128 : Aspect d'une solution de $\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ différents temps après une électrolyse de 20h à -1,38 V vs Fc^+/Fc lorsque la solution est conservée dans un flacon fermé en boîte-à-gants. _____ 215

Figure 129 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$ (en rouge) et $\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$ (en bleu) 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ sur électrode Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C _____ 216

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Températures de fusion de quelques liquides ioniques (sauf indication contraire les données sont issues de Zhang et al. [25]).	13
Tableau 2 : Viscosités (η) et conductivités électriques (σ) à 25°C de quelques liquides ioniques de la famille des imidazoliums (sauf indication contraire les données sont issues de Zhang et al. [25])	15
Tableau 3 : Viscosités (η) et conductivités électriques (σ) à 25°C de quelques liquides ioniques avec l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure	15
Tableau 4 : Limites cathodiques et anodiques de quelques liquides ioniques après séchage sous vide durant 90 minutes (courant de coupure de 5 mA/cm ² , électrode de travail en Pt) [53]	20
Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques de quelques liquides ioniques	21
Tableau 6 : Teneur en eau de différents liquides ioniques non séchés déterminée par titrage de Karl Fischer (mesure faite immédiatement après synthèse sans tentative de séchage ou de purification) [53]	25
Tableau 7 : Limites cathodiques et anodiques (en V vs Fc ⁺ /Fc) des fenêtres électrochimiques de 12 LIs séchés sous vide durant 90 minutes ou utilisés sans séchage ni purification pour une densité de courant de coupure de 5 mA.cm ⁻² [53]	27
Tableau 8 : Effets de l'ajout de HNTf ₂ et de la polarisation de l'électrode de platine (A = 0,0314 cm ²) à 2,3 V vs Fc ⁺ /Fc sur l'intensité du pic de réduction des protons	75
Tableau 9 : Potentiels et intensités mesurés par voltampérométrie cyclique sur électrodes de platine et d'or (A = 0,0314 cm ²) dans [N ₄₁₁₁][NTf ₂] à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations d'eau et de HNTf ₂ dans le liquide ionique	80
Tableau 10: Potentiels redox standards des couples des terres rares par rapport à l'ENH à 298K (la plupart des données sont calculées).	90
Tableau 11 : Couleurs et bandes d'absorption caractéristiques des ions Ln ³⁺ (milieux non précisés) [131].	91
Tableau 12 : Couleurs de quelques ions lanthanides divalents et tétravalents (sauf indication contraire, milieux non précisés) [131].	92
Tableau 13 : Longueurs d'onde et caractéristiques des bandes d'émission de l'euporium(III) [141].	93
Tableau 14 : Récapitulatif des études menées sur des couples Ln(III)/Ln(II) dans différents liquides ioniques (DA : dissolution anodique).	98
Tableau 15 : Données disponibles sur le couple Eu(III)/Eu(II) dans différents liquides ioniques et dans différentes conditions.	99
Tableau 16 : Coefficients de diffusion de Eu(III) dans différentes conditions en milieu liquide ionique (CA : chronoampérométrie ; CP : chronopotentiométrie ; VC : voltampérométrie cyclique)	101
Tableau 17 : Récapitulatif des études menées sur des couples Ln(IV)/Ln(III) dans des RTILs	102
Tableau 18 : Temps de vie de la fluorescence de Eu(III) déterminés grâce aux bandes d'émission à 590 et 613 nm pour différents teneurs en eau dans le liquide ionique.	112

Tableau 19 : Paramètres des fits réalisés pour des solutions de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans différents milieux. _____	115
Tableau 20: Valeurs du coefficient de diffusion de $\text{Eu}(\text{III})$ dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ déterminées par différentes méthodes. _____	124
Tableau 21 : Paramètres du fit réalisé pour reproduire le spectre de $\text{Eu}(\text{II})$ _____	141
Tableau 22 : Équations associées aux couples observés sur les voltampérogrammes de la Figure 88 _____	147
Tableau 23 : Équations associées aux couples observés sur les voltampérogrammes de la Figure 91 _____	149
Tableau 24 : Coefficients de diffusion de CeCl_6^{3-} dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ à 40°C déterminés par différentes méthodes électrochimiques _____	156
Tableau 25 : Équations associées aux couples observés sur les voltampérogrammes de la Figure 109 _____	164
Tableau 26 : Coefficients de diffusion de $\text{Ce}(\text{III})$ dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ en présence de 6 équivalents d'ions acétate à 40°C déterminés par différentes méthodes électrochimiques _____	167
Tableau 27 : Noms et formules générales des familles de cations d'intérêt pour les liquides ioniques rencontrés dans la littérature. _____	191
Tableau 28 : Noms et formules générales des familles d'anions d'intérêt pour les liquides ioniques. _____	192
Tableau 29 : Potentiels de réduction du $\text{Nd}(\text{III})$ en $\text{Nd}(\text{0})$ pour différents liquides ioniques et différents précurseurs. _____	209

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET NOTATIONS

Ac : acétate

ATR : attenuated total reflectance (réflectance totale atténuée)

DA : dissolution anodique

Dema : diéthylméthylammonium

DFT : density functional theory (théorie de la fonctionnelle de la densité)

DHDECMP : dihexyl-N,N-diéthylcarbamoylméthylphosphonate

DHOA : N,N-dihexyloctanamide

DRX : diffraction des rayons X

ECS : électrode au calomel saturé

EDX : energy dispersive X-ray spectroscopy (analyse dispersive en énergie)

ENH : électrode normale à hydrogène

ERH : électrode réversible à hydrogène

EXAFS : extended X-ray absorption fine structure

Fc : ferrocène (dicyclopentadiényle de fer)

Fc⁺ : ferrocenium

LI : liquide ionique

NIR-AOTF : near infrared spectroscopy with an acoustico-optic tunable filter (spectroscopie proche infrarouge à filtre acousto-optique réglable)

HNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (ou acide triflimidique)

RMN : résonance magnétique nucléaire

RTIL : room-temperature ionic liquid (liquide ionique à température ambiante)

SAX : spectroscopie d'absorption des rayons X

SEM : scanning electron microscopy (microscopie à balayage électronique)

SLRT : spectroscopie de luminescence résolue en temps

TBP : tri-n-butyl phosphate

TR : terres rares

TSIL : task-specific ionic liquid (liquide ionique à tâche spécifique)

XANES : X-ray absorption near edge spectroscopy (spectroscopie d'absorption des rayons X proche du seuil)

XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy

INTRODUCTION GÉNÉRALE

On regroupe sous le nom de « terres rares » (TR) 17 éléments ayant des propriétés similaires : les 14 éléments de la série des lanthanides (du cérium au lutécium) auxquels on ajoute le lathane, le scandium et l'yttrium [1–4]. On les trouve dans la nature majoritairement à l'état solide dans leur forme oxydée (+III ou +IV) dans des composés tels que les carbonates, les silicates, les titanotantaloniobates et les phosphates. Parmi les minéraux contenant des terres rares, on peut citer : la monasite, la bastnaesite, le xenotime ou encore l'apatite [5]. Contrairement à ce que leur nom peut laisser penser, ces éléments ne sont pas rares dans la croûte terrestre. Le cérium est, par exemple, plus abondant que le cobalt et l'yttrium est, quant à lui, plus abondant que le plomb. Toutefois, ils ne sont jamais présents seuls et leur séparation, notamment des autres terres rares, s'avère délicate du fait des propriétés physico-chimiques très proches qu'elles présentent.

Avec une production annuelle estimée à 144 000 tonnes, les terres rares sont utilisées dans de nombreux domaines de l'industrie pour leurs propriétés optiques, magnétiques et mécaniques [6]. De la catalyse pétrolière jusqu'au polissage en passant par la fabrication d'alliages ou de verres, leurs applications concernent aussi bien l'industrie lourde que les biens de consommation comme le montre la figure 1. Ces éléments se retrouvent notamment dans les aimants permanents des éoliennes et des disques durs ainsi que dans les batteries rechargeables des véhicules. Le maintien de l'approvisionnement de cette famille d'éléments représente donc un enjeu majeur de la transition écologique et de la transition numérique. La répartition de la production mondiale de TR est détaillée sur la figure 2. La production est assurée à près de 90% par la Chine qui a ainsi un contrôle quasi-total du marché, engendrant un risque d'approvisionnement le plus élevé parmi ceux de tous les métaux classés comme stratégiques [7, 8]. En 2011, par exemple, la réduction des quotas d'exportation a généré une augmentation sans précédent des prix jusqu'à 100 fois le prix initial comme observé sur la figure 3. Il est à noter que les données chiffrées sur le marché complexe des terres rares sont peu nombreuses et que l'analyse de ces données doit prendre en compte la part du marché noir, estimée à 40 % de la production officielle chinoise.

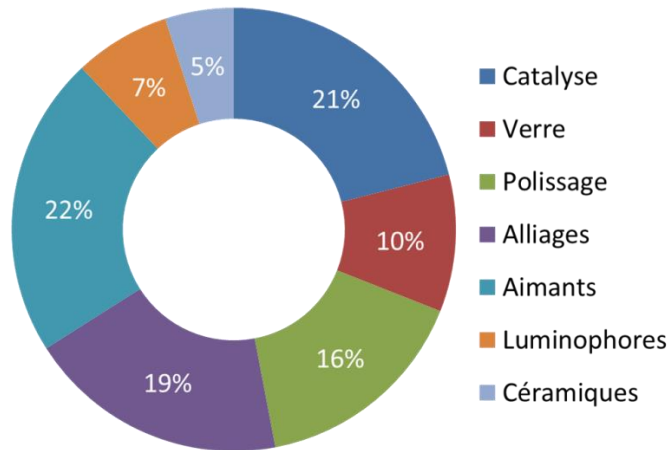


Figure 1 : Répartition du tonnage de terres rares utilisées dans leurs principales applications (Sources IMCOA Lynas Corp, 2010).

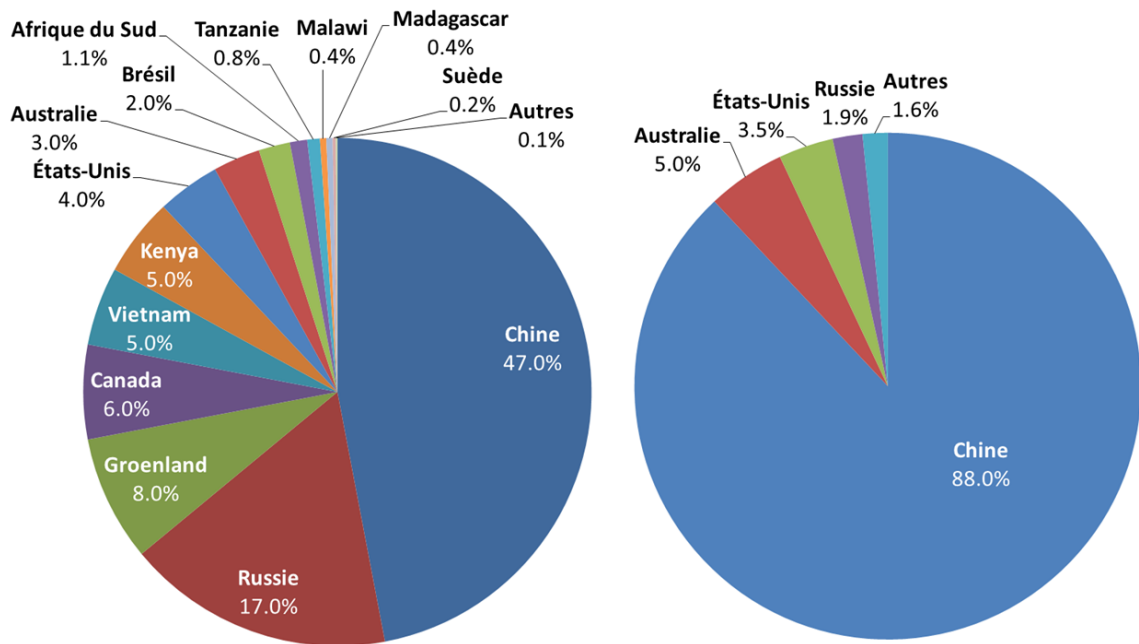


Figure 2 : À gauche, répartition mondiale des ressources estimées en terres rares en 2015 pour une hypothèse basse (SNL, TMR, Roskill, 2015). À droite, répartition mondiale de la production minière de terres rares en 2014 (Roskill, 2015). Adapté du rapport du BRGM [6].

Si les prix ont baissé depuis 2011, le risque d’approvisionnement reste élevé et les terres rares lourdes et légères sont toujours classées par la commission européenne comme des matières premières critiques [9]. À ce constat économique et géopolitique, on peut ajouter que l’extraction des terres rares se fait souvent dans des conditions environnementales qui restent à optimiser, comme celles du gisement de Bayan Obo [10].

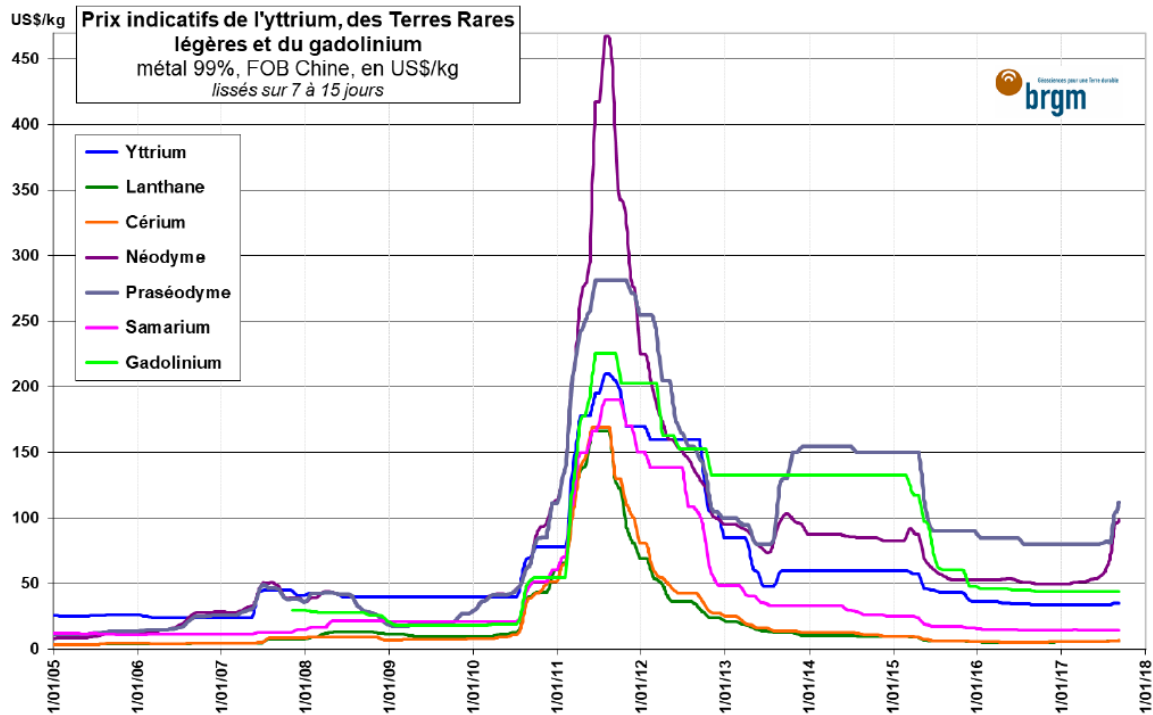


Figure 3 : Évolution du prix (en \$/kg) de certaines terres rares entre 2005 et 2018 [6].

Ces données justifient la course actuelle vers de nouvelles sources d'approvisionnement en terres rares. Le développement de procédés de recyclage, sans pour autant permettre à l'Europe d'être totalement indépendante, pourraient grandement participer à réduire le risque d'approvisionnement en diversifiant les sources. Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) dont le volume annuel augmente constamment constitue une source de matières premières, et notamment de terres rares, plus concentrée souvent que le minerai naturel. C'est cette « mine urbaine » que certains industriels se proposent désormais d'exploiter. D'après un rapport du Programme des Nations Unies pour l'Environnement daté de 2011, moins de 1 % des terres rares étaient effectivement recyclé [11]. Cette valeur a très probablement augmenté mais aucune donnée chiffrée n'a été trouvée dans la littérature [12].

À l'heure actuelle, le recyclage des terres rares, tout comme leur extraction à partir du minerai naturel, se fait principalement par deux types de procédés qui peuvent parfois coexister au sein d'un seul :

- L'hydrométallurgie pour la séparation liquide/liquide et solide/liquide,
- La pyrométallurgie pour la réduction à l'état métallique.

Le premier type est le seul qui permet pour l'heure une séparation efficace des terres rares en solution. Il présente comme inconvénient de faire appel à des solvants organiques volatils qui peuvent être nocifs pour l'homme et l'environnement. Il s'agit de plus d'une chimie qui permet

d'obtenir des oxydes de terres rares mais pas de les réduire jusqu'à l'état métallique, nécessaire à certaines applications. La seconde famille de procédés est celle qui fournit industriellement la majeure partie des éléments à l'état métallique. Elle consomme toutefois une quantité importante d'énergie et entraîne des problèmes de corrosion liés aux opérations à hautes températures dans des milieux chlorure ou fluorure fondus.

Dans ce contexte, il paraît opportun de développer des procédés basés sur des solvants alternatifs et les liquides ioniques, de par leurs propriétés physico-chimiques, semblent être de bons candidats [13]. Décrits par Moutiers et Billard [14] comme des «milieux liquides dont la température de fusion est inférieure à 100°C, composés d'un cation organique», ils présentent l'avantage d'être conducteurs, non inflammables, d'avoir une pression de vapeur saturante souvent négligeable ainsi qu'une bonne stabilité thermique et électrochimique. Enfin, ils sont modulables à volonté (on prédit *a priori* 10^{18} combinaisons possibles) et des *task-specific ionic liquids* (TSILs) peuvent être synthétisés en greffant au cation ou à l'anion des groupements fonctionnels. Depuis la fin des années 1990, le nombre annuel de publications sur la synthèse ou l'utilisation des liquides ioniques n'a cessé d'augmenter. L'utilisation de ces solvants comme électrolyte dans les procédés électrochimiques semble particulièrement prometteuse. La présente étude vise donc à explorer la faisabilité de la séparation et de la récupération de terres rares par voie électrochimique dans les liquides ioniques à température ambiante. Outre cette finalité industrielle à plus ou moins long terme, l'étude permettra d'accroître les connaissances sur les propriétés physico-chimiques et le comportement électrochimique de ces solvants.

Dans la partie A de ce document, une étude bibliographique approfondie des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques et de leur comportement électrochimique permettra de mettre en évidence quelques écueils et de souligner les paramètres clefs, tels que la concentration d'eau dans le liquide ionique. Il s'agira ensuite de décrire les dispositifs expérimentaux et les méthodes analytiques choisies pour l'étude. La partie B constitue une étude préliminaire nécessaire à la bonne interprétation des expériences développées dans la partie C. Elle concernera le comportement électrochimique des liquides ioniques sur les électrodes usuelles, lequel est encore peu décrit dans la littérature. Les réactions ayant lieu à l'interface entre les électrodes usuelles et un liquide ionique seront, en particulier, approfondies. Enfin, la partie C sera une contribution à la littérature concernant le comportement de l'euprium et du cérium en milieu liquide ionique. Des données thermodynamiques et cinétiques permettront de compléter les données existantes. En particulier, ces données seront confrontées aux résultats d'études spectroscopiques visant à obtenir des informations sur la coordination des lanthanides en milieu liquide ionique.

Le recyclage des terres rares est un enjeu majeur pour l'Europe et il est donc capital d'acquérir des données expérimentales qui permettront de développer des procédés innovants, efficaces et respectueux de l'environnement. En outre, il est à noter que l'étude des lanthanides et plus généralement des éléments-f, trouve également son application dans la séparation des actinides mineurs à partir du combustible nucléaire usé. Ainsi les dispositifs expérimentaux et les méthodes développées dans le cadre de cette thèse seront les premières briques pour l'étude des actinides.

PARTIE A :
UTILISATION DES LIQUIDES IONIQUES POUR LA
SÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DES TERRES
RARES : PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES,
MATÉRIEL ET MÉTHODES

CHAPITRE A.1

LES LIQUIDES IONIQUES, DES ÉLECTROLYTES PROMETTEURS POUR LES PROCÉDÉS ÉLECTROCHIMIQUES

Introduction

Les liquides ioniques (LIs) possèdent un grand nombre de propriétés physico-chimiques qui font d'eux de bons candidats comme solvants dans des procédés de séparation. En effet, ce sont des solvants modulables à façon, non inflammables possédant une température de fusion basse, une pression de vapeur saturante souvent négligeable et une bonne stabilité thermique. Plusieurs types d'interactions coexistent au sein d'un liquide ionique parmi lesquelles les interactions coulombiennes, les liaisons hydrogène ainsi que les interactions de van der Waals [15]. Cette diversité des interactions permet la solvataion de nombreux composés organiques ou inorganiques, polaires ou apolaires. De plus, les liquides ioniques possèdent des fenêtres électrochimiques étendues qui permettent l'étude de couples redox ayant des potentiels standards au-delà des bornes des solvants classiques.

Cependant, d'autres propriétés des liquides ioniques peuvent s'avérer pénalisantes pour certaines applications. En particulier, leur viscosité est en général élevée et, en conséquence, leur conductivité électrique est relativement faible. De plus, les liquides ioniques de 2^{ème} génération, bien que souvent considéré comme hydrophobes n'en restent pas moins particulièrement hygroscopiques. Enfin, si les liquides ioniques sont souvent considérés comme des solvants « verts » car non-toxiques, non volatils et non inflammables, les données toxicologiques manquent et des études menées sur certains sels d'ammonium [16] montrent des effets délétères sur l'environnement aquatique.

Les propriétés de ces nouveaux solvants méritent donc d'être précisées afin de déterminer les familles de liquides ioniques les plus adaptées à cette étude et de définir leurs conditions d'utilisation optimales. Après quelques définitions et notations, les propriétés de solvataion, la température de fusion, la viscosité, les phénomènes de transport de masse ainsi que la stabilité électrochimique des LIs seront discutées. Enfin, quelques détails expérimentaux relatifs à la mise en œuvre des techniques électrochimiques dans ces milieux seront abordés.

I. Généralités sur les liquides ioniques

I.1. Historique et définition

Les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est inférieure à 100 °C. Ils sont composés d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. Ils sont souvent décrits comme une nouvelle classe de solvants. Le premier liquide ionique a pourtant été synthétisé en 1914. Il s'agit du nitrate d'éthylammonium synthétisé par Walden et ayant une température de fusion de 12°C [17]. L'étude des liquides ioniques commence réellement dans les années 60 avec l'utilisation des chloroaluminates pour les batteries thermiques ou pour l'électrodépôt de l'aluminium. Cette famille constitue le maillon entre les sels fondus à haute température tels que la cryolite ou le mélange eutectique LiCl-KCl et les liquides ioniques que nous connaissons aujourd'hui. Le problème majeur que pose l'utilisation de ces composés est qu'ils ne sont pas stables à l'air ambiant. En effet, ils se dégradent sous l'effet de l'oxygène et de l'eau. En 1992, Wilkes et Zaworotko [18] synthétisent le tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium qui est stable à l'air et à l'eau, ouvrant ainsi la voie vers une deuxième génération de liquides ioniques. Cette nouvelle génération est composée d'anions hydrophobes, le plus souvent fluorés. Parmi les plus classiques on peut citer les anions tétrafluoroborate (BF_4), hexafluorophosphate (PF_6), triflate (OTf) ou encore bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure, parfois appelé bistriflimidure (NTf_2). Cette découverte a généré un regain d'intérêt pour les liquides ioniques et le nombre d'articles publiés chaque année en lien avec ces solvants est en constante augmentation comme le montre la figure 4. Ils sont notamment étudiés comme potentiels solvants en synthèse organique, comme électrolytes pour les batteries ou encore comme solvants pour l'extraction liquide/liquide.

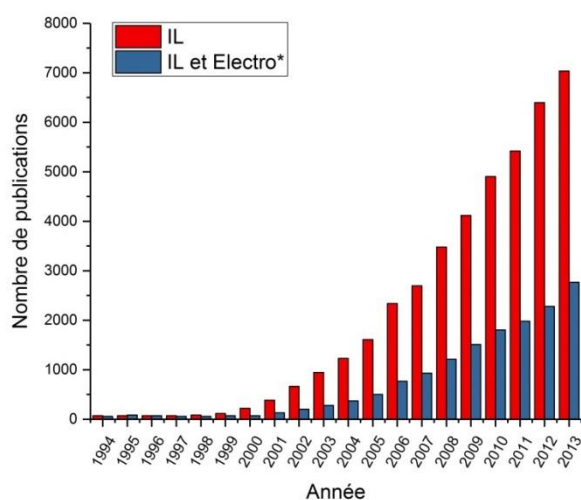


Figure 4 : Évolution du nombre de publications sur les liquides ioniques (terme recherché : « IL ») et en particulier sur leur utilisation en électrochimie (termes recherchés : « IL » et « Electro* ») de 1994 à 2013 (adapté de [19]).

1.2. Nomenclature des liquides ioniques étudiés

1.1.1. Les cations

Le tableau 27 disponible dans l'Annexe 1 rassemble les formules générales de quelques cations couramment rencontrés dans la littérature. Les abréviations qui seront employées dans le présent document y sont également précisées. En effet, d'un auteur à l'autre, les notations varient et il est important de bien les définir au préalable. Dans le cas des cations ammonium cycliques, la notation est formée par une abréviation du nom du cycle (Im pour imidazolium, Py pour pyridinium, Pyr pour pyrrolidinium, ...) précédée des lettres indiquant la longueur des chaînes alkyles (M, E, P, B...). Pour les cations ammonium quaternaires linéaires, phosphonium et sulfonium, on adopte une notation qui consiste à faire figurer la longueur des chaînes alkyles en chiffre et en indice de l'atome central.

1.1.1. Les anions

Les anions les plus souvent employés sont les halogénures, le tétrafluoroborate, l'hexafluorophosphate, le triflate et le bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure ainsi que leurs déclinaisons potentielles par ajout et greffage de chaînes alkyles. Quelques exemples sont réunis dans le tableau 26 (Annexe 1).

II. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

A priori, le nombre de combinaisons cation/anion possibles est de l'ordre de 10^{18} . Il est donc possible de modifier astucieusement le cation ou l'anion, en particulier par greffage de chaînes alkyles ou éthers, pour synthétiser un liquide ionique ayant des propriétés physico-chimiques adaptées à une application donnée. Mais il faut pour cela étudier les relations structures/propriétés des liquides ioniques, lesquelles ne sont pas toujours aisées à déterminer. Ainsi, cette partie s'attache à déterminer les propriétés physico-chimiques importantes dans le cadre de cette étude et à décrire les principaux paramètres permettant de décrire leur variation. Étant donné que les ions peuvent être déclinés de manière quasi-infinie cette étude bibliographique ne se veut évidemment pas exhaustive.

II.1. Propriétés de solvation

Pour quantifier la capacité de solvation d'un solvant, l'un des paramètres clefs est la polarité. Toutefois cette notion n'est pas parfaitement définie dans les liquides ioniques qui sont exclusivement composés d'ions [20]. De plus, la mesure de la constante diélectrique qui permet en général d'exprimer la polarité n'est pas aisée. Une échelle relative est donc souvent utilisée. L'une des méthodes employées est le solvatochromisme qui consiste à mesurer le déplacement de la

longueur d'onde d'absorption d'une sonde organique dans le solvant considéré. Ce décalage est fonction des interactions entre le solvant et la sonde et donc de la polarité du solvant [21]. De manière générale, la littérature s'accorde à dire que les liquides ioniques sont des solvants polaires. La polarité des liquides ioniques de la famille imidazolium est, par exemple, comparable à celle des alcools à chaînes courtes.

La capacité de solvatation d'un liquide ionique est liée à la compétition entre les interactions soluté-liquide ionique et les interactions entre les ions constitutifs du liquide ionique [22]. Elle dépend donc naturellement du soluté et de la nature des ions mais également de la concentration du soluté. Il faut alors s'intéresser à la structure de ces liquides et à la formation des paires d'ion. Il a été montré que cette structure est principalement régie par les liaisons hydrogène au sein desquelles les liquides ioniques jouent à la fois le rôle de donneur et d'accepteur. Le caractère basique d'accepteur est lié à la nature de l'anion alors que le caractère acide de donneur est plutôt lié à la nature du cation. On peut donc moduler la structure moléculaire des liquides ioniques par un choix éclairé des cations et anions utilisés. Cependant, aucune règle générale n'a été formulée et les études doivent être menées au cas par cas grâce à des techniques telles que l'EXAFS, la diffraction des neutrons ou encore la DRX lorsque le liquide ionique peut être cristallisé [23].

La polarité des liquides ioniques est spatialement hétérogène. En effet, on peut mettre en évidence des zones dominées par des interactions polaires et d'autres dominées par des interactions apolaires de type Van der Waals, comme illustré sur la figure 5.

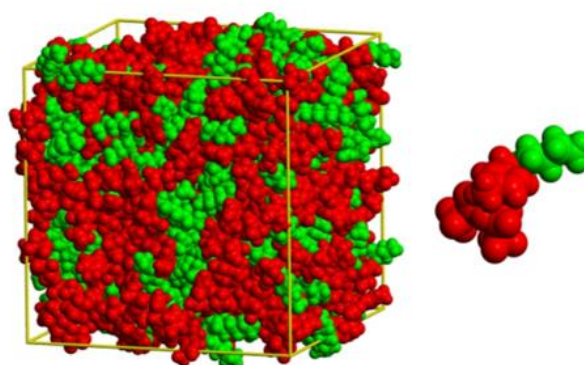


Figure 5 : Hétérogénéité structurale du liquide ionique [HMIm][NTf₂] obtenue par simulation moléculaire. Les atomes considérés chargés sont représentés en rouge et les atomes considérés non polaires en vert [24]

Ceci est dû à la grande taille de certains ions et au caractère plus ou moins diffus des charges qu'ils portent. Dans le cas du liquide ionique [HMIm][NTf₂], les atomes du cycle imidazolium ainsi que les atomes de l'anion sont considérés comme chargés et donc dominés par des interaction polaires

alors que les atomes des chaînes alkyles suffisamment éloignés du cycle sont considérés comme non chargés et donc dominés par des interactions apolaires. On peut ainsi observer dans certains cas une ségrégation spatiale dans les interactions solvant/soluté [24].

II.2. Température de fusion

La température de fusion d'un liquide ionique est une propriété capitale puisqu'elle va déterminer la possibilité d'utiliser ce sel à l'état liquide ou solide. C'est d'ailleurs cette propriété qui a été utilisée comme critère pour définir les liquides ioniques et les différencier des sels fondus. Le tableau 1 donne la température de fusion de quelques liquides ioniques classiques. On y remarque notamment que la température de fusion a tendance à diminuer lorsque qu'on augmente :

- La taille des ions,
- La longueur des chaînes alkyles greffées sur le cation,
- L'asymétrie du cation.

Tableau 1 : Températures de fusion de quelques liquides ioniques (sauf indication contraire les données sont issues de Zhang *et al.* [25]).

Cation	Anion	T _f (K)	Ref	Cation	Anion	T _f (K)	Ref
MMIm	Cl	398,15		BMIm		269,15	
	Br	382,65		MMPyr		405,15	
	BF ₄	376,55		EMPy		359,15	
	OTf	312,15		PMPyr		289,15	
	NTf ₂	299,15		BMPyr		255,15	
BMIm	Cl	341,95		N ₁₁₁₁	NTf ₂	406,15	
	OTf	289,15		N ₁₁₁₄		280,15	
	PF ₆	282	[26]	N ₂₂₂₅		< 223,15	[27]
				N ₂₂₂₍₁₀₎		270,15	[27]
				P ₁₁₁₁		423	[28]
				P ₂₂₂₂		391,15	
				P ₂₂₂₅		290,15	

En effet, les points de fusion bas des liquides ioniques sont généralement dus à l'impossibilité pour les ions constitutifs de s'ordonner en un réseau compact [14]. En particulier les liquides ioniques composés de l'anion volumineux NTf₂ présentent des températures de fusion remarquablement basses ce qui justifie l'utilisation très courante de cet anion durant ces 20 dernières années. Les températures de fusion s'avèrent encore inférieures lorsqu'on utilise l'anion 2,2,2-trifluoro-N-(trifluorométhylsulfonyl)acétamide ($(((\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N})^-)$, TSAC) [29].

II.3. Viscosité

L'un des principaux inconvénients de l'utilisation des liquides ioniques dans les différentes opérations unitaires du génie chimique est leur grande viscosité. Elle est 2 à 3 ordres de grandeur plus importante que celle des solvants moléculaires classiques et s'étend sur une échelle de 20 à 1000 mPa.s, ce qui rend leur manipulation parfois délicate. Cette propriété est d'autant plus importante lorsqu'on étudie les applications en électrochimie car elle a un effet direct sur les phénomènes de transport de masse et donc sur la conductivité. Comme beaucoup de propriétés des liquides ioniques, la viscosité dépend de la quantité d'eau dans le liquide ionique. Ainsi, selon le niveau de séchage, les résultats obtenus pour un même liquide ionique peuvent varier grandement. Il est donc difficile de comparer des données issues de différentes études. Quelques grandes tendances semblent tout de même se dégager en recoupant les nombreuses données disponibles dans la littérature. Globalement, l'augmentation de l'ordre et de la cohésion au sein du solvant (liaisons hydrogène et forces de van der Waals) augmente la viscosité. On peut donc souligner, à partir de ce constat, certains facteurs qui ont une influence importante sur la viscosité. Le tableau 2 donne les viscosités et les conductivités de quelques liquides ioniques de la famille des imidazoliums avec différents anions. Le tableau 3 permet quant à lui de comparer différents cations pour le même anion NTf₂.

II.3.1. Influence de l'anion

La viscosité diminue en général lorsque la taille de l'anion augmente. Il semblerait que les anions de petites tailles, symétriques et légers pour lesquels la charge est très localisée forment des liquides ioniques particulièrement visqueux. Dans le tableau 2, on note que les liquides ioniques les plus visqueux sont ceux constitués de l'anion PF₆ alors que les moins visqueux le sont de l'anion NTf₂. Comme pour la température de fusion, la viscosité diminue lorsque l'anion TSAC est utilisé. Ce dernier semble donc intéressant pour l'obtention de liquides ioniques ayant une faible température de fusion et une faible viscosité. La plus faible viscosité, rapportée pour le liquide ionique [EMIm][TSAC], est de 25 mPa.s [30]. L'anion (fluorosulfonyl)(pentafluoroéthanesulfonyl)imidure ($[(\text{FSO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}]^-$, FPFSl) permet également de diminuer légèrement la viscosité [31].

Bien que l'anion NTf₂ soit le plus couramment utilisé, la recherche de nouveaux anions permettant de synthétiser des liquides ioniques peu visqueux et liquides à température ambiante est très développée. On peut, par exemple, citer les tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) [32] ainsi que les perfluoroalkyltrifluoroborates (R_FBF₃⁻ avec R_F = C_nF_{2n+1}) [33, 34]. Enfin, des liquides ioniques constitués de l'anion dicyanamide (DCA) ont été étudiés par Deng *et al.* [35]. Ils présentent

des viscosités plus faibles que leurs homologues constitués de l'anion NTf₂. Le liquide ionique [BMPy][DCA] a, par exemple, une viscosité de 45,3 mPa.s contre 67,2 mPa.s pour [BMPy][NTf₂].

II.3.2. Influence du cation

L'influence du cation sur la viscosité est secondaire comparée à celle de l'anion. On observe cependant, comme en témoigne le tableau 2 dans le cas des cations imidazolium, que l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles entraîne le plus souvent une augmentation des forces de van der Waals et donc une augmentation de la viscosité. Toutefois, sur la base du tableau 3, il apparaît que le greffage de chaînes peut conduire à la diminution de la viscosité.

Tableau 2 : Viscosités (η) et conductivités électriques (σ) à 25°C de quelques liquides ioniques de la famille des imidazoliums (sauf indication contraire les données sont issues de Zhang *et al.* [25])

Cation	Anion	η (mPa.s)	σ (mS.cm ⁻¹)
EMIm	BF ₄	37-66,5	13,1-15,8
	NTf ₂	28-34	9,2
	TSAC	24	9,78
BMIm	PF ₆	308	1,0-1,46
	NTf ₂	54,5-69	4,0
	OTf	90	2,9
	BF ₄	154	3,5
HexMIm	PF ₆	560-585	
	NTf ₂	87,3*	
	BF ₄	314	
OctMIm	PF ₆	682-710	
	NTf ₂	119	
	BF ₄	135	
BMMIm	NTf ₂	88 [36]	
	BF ₄	243 [36]	

Tableau 3 : Viscosités (η) et conductivités électriques (σ) à 25°C de quelques liquides ioniques avec l'anion bis(trifluorométhylsulfonyle)imide

Cation	η (mPa.s)	σ (mS.cm ⁻¹)	Ref
BMIm	54,5-69	4,0	[25]
BMMIm	88		[36]
Me ₃ S	44	8,2	[37]
Et ₃ S	30	7,1	[37]
Bu ₃ S	75	1,4	[37]
PMPyr	63	1,4	[25]
BMPyr	85	2,2	[25]
PMPip	117	1,51	[38]
N ₁₁₁₃	72	3,3	[25,
N ₄₁₁₁	116	1,4	[25,
N ₂₂₂₅	172	0,98	[27]
N ₂₂₂₍₁₀₁₎	69	3,00	[27]
P ₂₂₂₅	88	1,73	[27]

Chen *et al.* [39] ont étudié l'influence de groupements éthers sur la viscosité. Il semble que la présence de l'oxygène, pour une même longueur de chaîne alkyle, permette d'augmenter le volume libre au sein du liquide ionique et donc de faciliter les phénomènes de transport de masse. Cet effet est également expliqué, à partir de calculs de dynamique moléculaire, par les plus faibles interactions entre chaînes alkoxy par rapport aux interactions existantes entre les chaînes alkyles [40]. Il est surprenant de constater que certaines chaînes éthers sur des cations imidazolium ont l'effet

inverse [39, 41, 42]. En fait, l'évolution des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques en fonction de leur structure dépend de l'équilibre entre la contribution des forces inductives et des forces électrostatiques et ne suit pas, en général, une tendance bien définie.

II.3.3. Influence de la température

La température a l'effet le plus marqué sur la viscosité : la viscosité diminue lorsque la température augmente. Comme l'illustre la figure 6, il s'agit d'une décroissance exponentielle et différentes équations ont été proposées pour modéliser cette évolution (équations 1 à 3) [20, 36].

- Pour les liquides ioniques ayant des cations asymétriques non fonctionnalisés, on observe un comportement de type Arrhenius :

$$\eta = Ae^{\frac{B}{RT}} \text{ (loi de Guzman-Andrade)} \quad \text{Équation 1}$$

- Pour les liquides ioniques avec des cations petits et symétriques :

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T-T_0}} \text{ (équation de Vogel-Tamman-Fulcher)} \quad \text{Équation 2}$$

Le modèle de Vogel-Tamman-Fulcher s'avère être le plus souvent valide dans la littérature.

- Pour des liquides ioniques avec le cation N-N-diéthyl-N-méthyl-N-(2-méthoxyéthyl)ammonium, (N₂₂₁₍₂₀₁₎) [43] :

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T^3}} \text{ (équation de Litovitz)} \quad \text{Équation 3}$$

A, B et T₀ sont des paramètres ajustables déterminés par une régression à partir de données expérimentales.

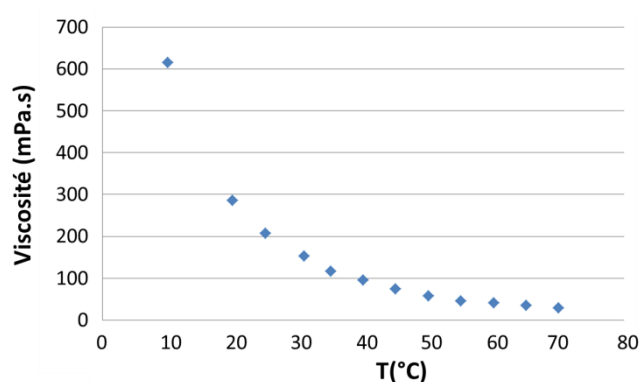


Figure 6 : Évolution de la viscosité en fonction de la température pour [BMIm][PF₆] [25].

II.4. Transport de masse

Tout d'abord, il faut préciser que les liquides ioniques sont considérés comme des électrolytes. En effet, les ions qu'ils contiennent ne sont pas électro-actifs dans la fenêtre de potentiel considérée, puisque c'est précisément eux qui la définissent. Ils confèrent au milieu une conductivité suffisante et leur migration sous l'effet du champ électrique permet, *a priori*, de négliger le transport de masse

par migration des espèces électro-actives étudiées. On considère donc que le transport de masse au sein des liquides ioniques se fait par diffusion et par convection s'il y a lieu. On différencie l'autodiffusion (mouvement intrinsèque d'une molécule à l'échelle microscopique) et la diffusion mutuelle (mouvement à l'échelle macroscopique dû à un gradient de force). Pour mesurer les coefficients d'autodiffusion, on fait appel, par exemple, à la RMN ^1H et ^{19}F PGSE (*pulsed-gradient spin-echo*) qui permet de suivre le mouvement des molécules ou des ions à 100 nm environ [44].

Le coefficient de diffusion est lié à la viscosité par la relation de Stokes-Einstein (équation 4) dont la validité pour les liquides ioniques a été vérifiée [20, 38, 45] :

$$D = \frac{k_B.T}{6.\pi.r.\eta} \text{ (relation de Stokes-Einstein)} \quad \text{Équation 4}$$

k_B est la constante de Boltzmann (en $\text{m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$), T la température (en K), r le rayon ionique de l'espèce considérée (en m) et η la viscosité dynamique (en Pa.s). Ainsi, on retrouve un comportement en fonction de la température du type Vogel-Tamman-Fulcher :

$$D = A e^{\frac{-B}{T-T_0}} \text{ ([38])} \quad \text{Équation 5}$$

où A, B et T_0 sont des constantes déterminées de manière empirique.

Du fait de la viscosité importante des liquides ioniques, les coefficients de diffusion des espèces sont environ 2 ordres de grandeur plus faibles que dans les électrolytes classiques [20]. Ainsi, la diffusion des espèces étant lente, il est souvent nécessaire d'avoir des concentrations d'analytes plus importantes pour avoir un meilleur rapport signal/bruit dans la mise en œuvre des techniques d'électrochimie analytique. À partir des coefficients de diffusion et par exploitation de courbes d'Arrhenius, on peut en déduire les énergies d'activation pour le mouvement des différentes espèces.

II.5. Conductivité électrique

Étant donné que les liquides ioniques sont décrits comme des solvants purement ioniques, on pourrait s'attendre à des conductivités très élevées. Toutefois, comme indiqué dans le paragraphe précédent (tableau 2 et tableau 3), la forte viscosité gêne les phénomènes de transport de masse et donc également ceux de transport de charge. De manière générale, quand on les compare aux bains de sels fondus classiquement utilisés en pyrochimie, les liquides ioniques sont des milieux particulièrement résistifs. En effet, la conductivité étant liée aux coefficients de diffusion des porteurs de charge, elle varie selon la relation suivante :

$$\sigma = \frac{z^2 e_0^2 N}{6V\pi r \eta} \text{ [38]} \quad \text{Équation 6}$$

où z est la charge portée par les ions du liquide ionique, e_0 est la charge élémentaire (en C), N le nombre de porteurs de charge dans le volume V (en m^3), r le rayon de l'ion (en m) et η la viscosité dynamique (en Pa.s). Cette relation est obtenue en combinant la relation de Stokes-Einstein avec la relation de Nernst-Einstein :

$$\sigma = \frac{z^2 e_0 F}{k_B T} (D_+ + D_-) \quad \text{Équation 7}$$

dans laquelle D_+ et D_- correspondent aux coefficients de diffusion du cation et de l'anion respectivement. Cependant, ces modèles ne sont pas toujours validés expérimentalement [46]. En effet, la viscosité seule ne suffit pas à expliquer totalement les variations de conductivité. Il faut également prendre en compte la taille des ions, la délocalisation de la charge ou encore la densité [20]. Ces nombreuses exceptions montrent que la modélisation de ces milieux reste imparfaite.

Vila *et al.* [47] ont étudié l'influence du cation et de l'anion sur la conductivité électrique. Ils remarquent en particulier que :

- La conductivité augmente lorsque la taille de l'anion augmente pour les anions Cl^- , Br^- et BF_4^- mais ce comportement est inversé pour les ions PF_6^- , éthylsulfate et tosylate. Ceci peut être expliqué par deux effets antagonistes de l'augmentation de la taille de l'anion. La densité de charge surfacique diminue, d'une part, mais l'encombrement stérique a un effet négatif de sur le mouvement des espèces, d'autre part. La valeur de conductivité optimale est obtenue pour BF_4^- .
- La conductivité diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle du cation augmente. Il s'agit là à la fois d'un effet stérique et d'un effet de l'augmentation de la cohésion par les forces de van der Waals.

Les études relatives à la variation de la conductivité électrique avec la température montrent un comportement selon l'équation de Vogel-Tamman-Fulcher (équation 2). Toutefois, il ne semble pas y avoir de tendance spécifique dans l'évolution des différents paramètres de l'équation.

Par ailleurs, et comme indiqué précédemment, la fonctionnalisation des liquides ioniques par des fonctions éther a tendance à réduire la viscosité et donc à accroître la conductivité.

La conductivité peut également être modulée en mélangeant deux liquides ioniques ou un liquide ionique et un solvant moléculaire. Un procédé de recyclage des aimants Nd-Fe-B a par exemple été développé à l'échelle du laboratoire dans un mélange constitué de bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de choline et de triéthylpentylphosphonium [48]. Lorsqu'on effectue de tels mélanges, les courbes d'évolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction molaire de liquide ionique montrent soit une évolution monotone soit le passage par un

maximum [49]. On peut donc déterminer une composition optimale afin d'atteindre une bonne conductivité si cette dernière ne dégrade pas les autres propriétés physico-chimiques d'intérêt.

II.6. Fenêtre électrochimique

On définit en général la limite cathodique (resp. anodique) d'un solvant comme le potentiel auquel le courant de réduction (resp. d'oxydation) atteint une certaine valeur dite courant de coupure. La valeur de 1 mA/cm² est souvent prise comme courant de coupure. La différence entre la limite anodique et la limite cathodique définit la fenêtre électrochimique du milieu qui correspond donc à l'intervalle de potentiel sur lequel le solvant considéré est stable. On parle souvent de fenêtre d'électro-activité puisqu'il s'agit de l'intervalle dans lequel on peut étudier une espèce électro-active sans oxydation ou réduction du solvant mais il est finalement plus exact de parler de fenêtre d'électro-inactivité du solvant.

Pour les liquides ioniques, il est communément admis que la limite cathodique est liée à la réduction du cation alors que la limite anodique est liée à l'oxydation de l'anion. Cependant des calculs de DFT et de dynamique moléculaire supportés par des résultats expérimentaux semblent montrer que certains cations pourraient s'oxyder à l'anode et certains anions se réduire à la cathode [50–52].

L'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes dans des procédés de séparation électrochimique exigent une bonne stabilité à la fois cathodique et anodique. Comme il sera discuté dans la partie C, il s'agit d'un point essentiel pour l'étude des différents couples des terres rares. En effet, les potentiels standards de ces couples en solution aqueuse s'échelonnent d'environ -3,0 V vs ENH pour les couples III/0 à +3,0 V vs ENH pour les couples IV/III. La réduction du cation (et le cas échéant, de l'anion) doit, par exemple, être effective à un potentiel plus négatif que le potentiel de réduction des TR(III) en TR(0) si on veut pouvoir effectuer des dépôts de terres rares métalliques. L'anion doit quant à lui s'oxyder, si possible, au-delà du potentiel d'oxydation des TR(III) en TR(IV).

Encore une fois, il est difficile de comparer les différentes études car les limites cathodiques et anodiques dépendent de la valeur choisie pour le courant de coupure, du matériau d'électrode (la fenêtre est, par exemple, plus large sur carbone vitreux que sur platine[20]), de la température, de la teneur en eau ainsi que de la présence d'autres impuretés. De plus, selon les études, les références des potentiels redox utilisées peuvent différer et ne sont parfois pas très bien définies. Il est donc préférable, pour comparer les valeurs des bornes des fenêtres électrochimiques de différents liquides ioniques, de ne se référer qu'à une même étude. Ainsi, le tableau 4 donne les bornes

obtenues par O'Mahony *et al.* [53] pour différents liquides ioniques préalablement séchés sous vide durant 90 minutes. La mesure est effectuée par voltampérométrie cyclique à une électrode de Pt.

On peut remarquer que les cations ammonium quaternaires linéaires et cycliques ont une bonne stabilité cathodique, de 100 à 500 mV supérieure à celles des cations phosphonium et certains cations imidazolium. Toutefois, on peut noter que pour le même anion NTf₂, la limite anodique des différents liquides ioniques varie entre +1,4 et +2,6 V vs Fc⁺/Fc. De même, à l'exception des halogénures dont le potentiel standard d'oxydation est faible, les liquides ioniques constitués du cation BMIm s'oxydent aux alentours de +2,3 V quel que soit l'anion. Cela semble confirmer la possibilité pour certains cations de s'oxyder à l'anode. En ce qui concerne la stabilité anodique des anions, les halogénures ne permettent pas d'atteindre des potentiels très positifs et c'est l'anion NTf₂ qui semble présenter la meilleure stabilité vis-à-vis de l'oxydation [53]. Par ailleurs, Matsumoto *et al.* [29] observent que le mur de réduction pour [MPPip][NTf₂] apparaît à un potentiel plus négatif que dans le cas où l'anion est remplacé par l'anion asymétrique (trifluorosulfonyl)(pentafluoroethanesulfonyl)imidure (N(CF₃SO₂)(C₂F₅SO₂)). Selon les auteurs, cela confirme la possibilité pour certains anions de se réduire à la cathode. Bien d'autres études s'attellent à évaluer les stabilités électrochimiques relatives des ions constitutifs des liquides ioniques. Le tableau 5 présente quelques exemples de LIs ayant un large domaine d'électro-activité.

Tableau 4 : Limites cathodiques et anodiques de quelques liquides ioniques après séchage sous vide durant 90 minutes (courant de coupure de 5 mA/cm², électrode de travail en Pt) [53]

Cation	Anion	Limite cathodique (V vs Fc ⁺ /Fc)	Limite anodique (V vs Fc ⁺ /Fc)	Cation	Anion	Limite cathodique (V vs Fc ⁺ /Fc)	Limite anodique (V vs Fc ⁺ /Fc)
P _{14,6,6,6}	NTf ₂	-2,8	+2,6	BMIm	BF ₄	-2,8	+2,3
N ₆₂₂₂	NTf ₂	-3,0	+2,4	BMIm	OTf	-2,8	+2,3
BMPyr	NTf ₂	-3,2	+1,4	BMIm	I	-2,1	+0,1
EMIm	NTf ₂	-2,4	+2,2	BMMIm	NTf ₂	-2,7	+2,5
BMIm	NTf ₂	-2,7	+2,3	HMIm	FAP	-2,4	+2,4
BMIm	PF ₆	-2,9	+2,1	HMIm	Cl	-2,7	+0,6

En ce qui concerne la stabilité cathodique des cations, on retrouve de manière générale l'ordre suivant [54] : pyridinium < imidazolium < sulfonium < ammonium quaternaire.

Les cations phosphonium, pyrrolidinium, piperidinium et ammonium linéaires sont difficiles à classer entre eux du fait de leurs limites cathodiques proches [27, 28, 34, 55–58]. Il semblerait toutefois que la stabilité soit légèrement accrue dans le cas des cations ammonium quaternaires cycliques par rapport à leurs homologues linéaires [52]. La présence de protons potentiellement

labiles est un facteur de diminution de la stabilité à la réduction. C'est ce qui semble expliquer la meilleure stabilité, par exemple, du cation [BMMIm] par rapport à [BMIm] [52]. Par ailleurs, pour une même famille de cations, l'augmentation de la longueur des chaînes greffées semble accroître la stabilité cathodique. Par exemple, le passage de [DMIm][BF₄] à [BMIm][BF₄] entraîne un déplacement du potentiel de réduction sur électrode de Pt vers des potentiels plus anodiques [59]. Comme il a été vu précédemment, le greffage de chaînes éther permet souvent de diminuer la viscosité. L'influence de ce greffage sur la stabilité électrochimique des cations a donc également été discutée par de nombreux auteurs. Cependant, les résultats ne sont pas concordants et, par exemple, si le greffage d'une chaîne (C₂H₄)(OC₂H₄)_n(OCH₃) sur des imidazoliums accroît la stabilité cathodique [60], dans la plupart des cas, la fenêtre électrochimique s'en retrouve significativement réduite [34, 52].

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques de quelques liquides ioniques

Cation	Anion	Limite cat. (V)	Limite an. (V)	Réf.	T _{fusion} (K)	Viscosité (mPa.s)	Cond. (mS/cm)	Réf
BMPyr	NTf₂	-3,0	+2,5	Ag ⁺ /Ag	255	85	2,2	[45]
BMPy	DCA	-3,5	+1,2	Fc ⁺ /Fc		45,3		[35]
PMPyr	NTf₂	-3,15	+2,49	Fc ⁺ /Fc	281	44,7	4,61	[55]
N₆₂₂₂	NTf₂	-3,13	2,86		293,15	167	6,7	[25]
N₆₄₄₄	MSI	-3	2		231,5	595	1,6	[25]
N₄₁₁₁	NTf₂	-3,0	2,7	Fc ⁺ /Fc	280,15	116	1,4	[61]
N₂₂₁₍₂₀₁₎	NTf₂	ΔE = 5,7 V à 298 K			NA	120		[62, 63]
P₂₂₂₅	NTf₂	-3,2	3,0	Fc ⁺ /Fc				[64]
EOHMPip	NTf₂	-3,04	+2,41	Fc ⁺ /Fc	250	82,6	2,16	[55]
N₄₄₄₄	FAP	-3,3	+3,7	Fc ⁺ /Fc	335			[32]
P₁₄₆₆₆	FAP	-3,0	+3,3	Fc ⁺ /Fc	223			[32]
C_{4mazp}	NTf₂	-3,25	+3,25	Ag ⁺ /Ag		315,0	0,56	[65]

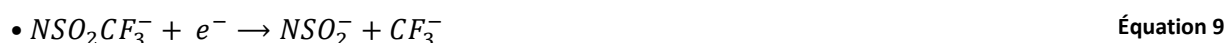
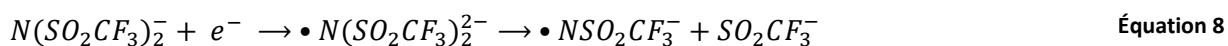
De la même manière que EOHMPip, d'autres liquides ioniques composés de cations piperidinium éthers ou hydroxylés présentent des propriétés intéressantes et proches des pyrrolidiniums [55]. D'autres cations rapportés dans la littérature confèrent aux liquides ioniques de larges fenêtres électrochimiques mais des températures de fusion trop élevées : [N₁₁₁₁], [P₁₁₁₁] et [(Me)₄As]⁺ [66]. Les cations de la famille azepanium forment quant à eux des liquides ioniques ayant une large fenêtre électrochimique mais particulièrement visqueux [65]. L'utilisation des liquides ioniques pour la séparation des terres rares sera détaillée ultérieurement mais on peut d'ores et déjà mentionner le fait que [P₂₂₂₅][NTf₂] est utilisé pour effectuer des dépôts de Nd ou Dy [67] et que [N₄₁₁₁][NTf₂] permettrait la réduction de La(III) en La(0) [61].

Pour la stabilité anodique des anions, on retrouve l'ordre suivant [14] : halogénures < chloroaluminates < BF_4^- < PF_6^- < CF_3SO_3^- < ions triflyl [$\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$]

Les liquides ioniques basés sur l'anion tris(pentafluoroéthyl)trifluotophosphate (FAP) assez peu employés pour l'instant, probablement à cause du coût et de la complexité de la synthèse, semblent avoir des fenêtres électrochimiques tout à fait intéressantes [32]. Il en est de même pour les anions perfluoroalkyltrifluoroborates [34]. Ces anions pourraient donc présenter des alternatives intéressantes à l'utilisation du tétrafluoroborate et de l'hexafluorophosphate.

Dans la série des ions sulfonylimidures [$\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})$] testés, c'est l'anion (fluorosulfonyl)(pentafluoroethanesulfonyl)imidure ($[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)]$) qui permet d'atteindre la meilleure stabilité anodique mais ceci en entraînant une diminution de la stabilité cathodique par rapport à NTf_2 [31]. L'anion NTf_2 semble être stable sur la plus large gamme de potentiels, ce qui justifie son utilisation courante. On s'aperçoit néanmoins que les liquides ioniques composés de l'anion bis(fluorosulfonyl)imidure (FSI) présentent des propriétés similaires [28]. D'autres déclinaisons plus complexes de cet anion, les (fluorosulfonyl)(polyfluorooxaalkanesulfonyl)imidures, permettent d'atteindre des limites anodiques particulièrement élevées [68]. À l'inverse, l'anion TSAC ($[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)]$) est moins stable électrochimiquement que NTf_2 [29]. De manière générale, la délocalisation de la charge négative de l'anion a tendance à accroître sa stabilité.

Il est à noter que dans le cas du dépôt d'indium dans un LI avec l'anion NTf_2 , Traore observe de nombreuses réactions parasites à la réaction de dépôt (5 couples de pics) [21]. En effet, des réactions de réduction de l'anion NTf_2 commenceraient vers -2,0 V vs Fc^+/Fc [50, 51]. Ces réactions dépendent fortement de la teneur en eau dans le liquide ionique et ont tendance à être facilitées lorsque de l'eau est présente. L'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure étant très répandu, il s'agit d'un point sur lequel il faudra être particulièrement vigilant. Malgré son utilisation fréquente, la dégradation de cet anion dans les liquides ioniques est peu rapportée et peu d'études de la structure des produits de dégradation après électrolyse ont été menées. Howlett *et al.* [51] proposent le mécanisme de dégradation suivant :



Mun *et al.* [69] ont également observé une décomposition de l'anion bistriflimidure par un dépôt d'espèces fluorées à la surface de l'électrode, formant ainsi un film résistif qui pourrait être à l'origine de phénomènes de passivation. Après une électrolyse menée en appliquant une différence

de potentiel de 8V durant 3h dans [BMPyr][NTf₂], Kroon *et al.* [70] sont parvenus à extraire les produits de dégradation dans du toluène et à les caractériser par GC-MS. Ils mettent en évidence la formation de trois ions radicaux différents qui réagissent alors entre eux pour former de la 1-méthylpyrrolidine (C₅H₁₁N), des octanes (C₈H₁₈), des octènes (C₈H₁₆), du 2-butanol (C₄H₁₀O), de la dibutylméthylamine (C₉H₂₁N) et de la 1-butylpyrrolidine (C₈H₁₇N). Quelques mécanismes de dégradation électrochimique de cations ou d'anions des liquides ioniques ont été proposés et sont résumés par De Vos *et al.* [52].

La figure 7 résume les fenêtres électrochimiques, les viscosités et les conductivités de quelques liquides ioniques d'intérêt. Elle permet de faciliter le choix du liquide ionique pour une application donnée. Par exemple, pour effectuer une électrolyse, un liquide ionique avec une bonne conductivité est nécessaire. Le liquide ionique [EMIm][NTf₂] sera donc intéressant si sa fenêtre électrochimique n'est pas limitante.

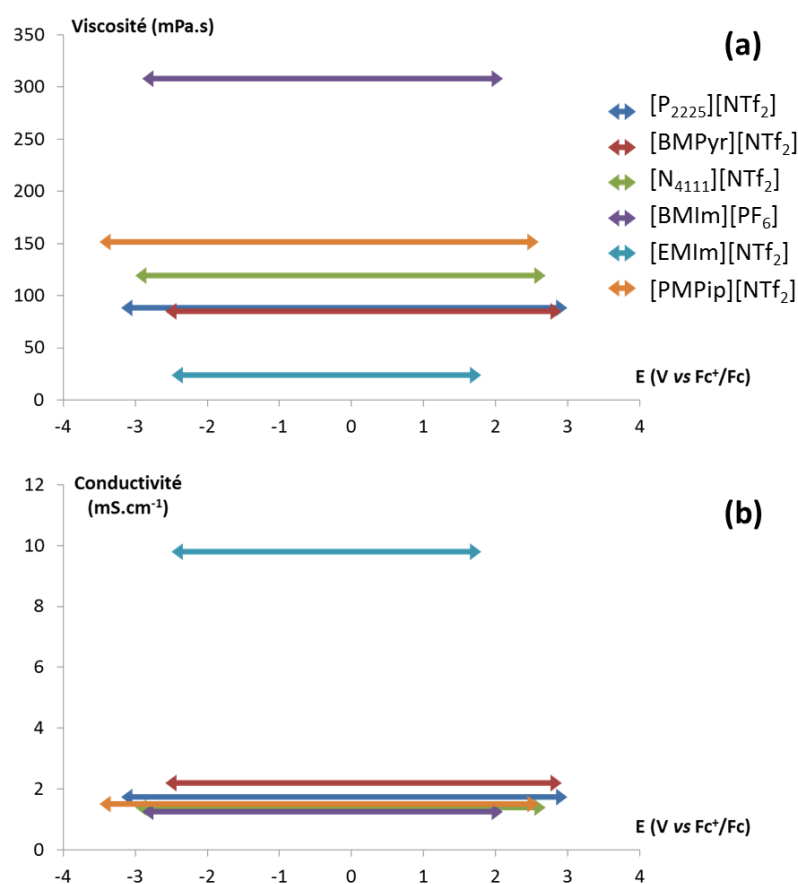
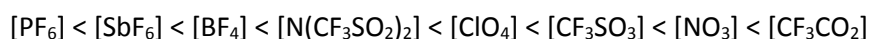


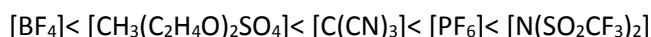
Figure 7 : Fenêtres électrochimiques, viscosités (a) et conductivités (b) de quelques liquides ioniques d'intérêt.

II.7. *Hygroscopie des liquides ioniques : interactions avec l'eau*

Ce sont les anions qui ont la plus forte influence sur la solubilité de l'eau dans les liquides ioniques via des liaisons hydrogène. Pour tenter de limiter la teneur en eau dans les liquides ioniques, les auteurs privilégient l'utilisation d'anions hydrophobes : FAP, NTf₂, PF₆, BF₄ [46, 71] et non des halogénures qui sont particulièrement hydrophiles. Les interactions de l'eau avec les ions du liquide ionique ont été étudiées par spectroscopie infrarouge. En particulier, les bandes ν_1 et ν_3 de l'eau en ATR-IR permettent de mettre en évidence des complexes symétriques de type anion---H-O-H---anion [71]. Dans certains cas, comme pour NTf₂, l'anion forme deux liaisons hydrogène avec une molécule d'eau [72]. Dans tous ces cas, on parle d'eau libre. Pour les anions les moins hydrophobes, on observe des bandes qui semblent indiquer la formation d'agrégats d'eau autour de l'anion. À de fortes concentrations d'eau, l'eau forme un réseau via des liaisons hydrogène : il s'agit d'eau liée. En étudiant le décalage entre les bandes IR correspondant à l'eau dans le liquide ionique et celles correspondant à la vapeur d'eau, la force des liaisons hydrogène a été évaluée selon la variation suivante :



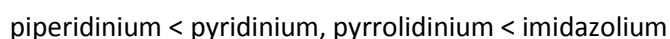
Après saturation du liquide ionique, on trouve un ordre légèrement différent [73] :



En effet, l'hydrophobie des anions ne dépend pas uniquement de la force des liaisons hydrogène qu'ils sont susceptibles de mettre en jeu avec les molécules d'eau. Il faut également prendre en compte la taille de l'anion ainsi que la répartition de la charge surfacique [74]. Quelques valeurs sont données dans le tableau 6.

On peut noter ici que la concentration d'eau dans le liquide ionique est exprimée à la fois en ppm et en mM. En effet, dans la littérature, c'est en ppm qu'on trouve le plus souvent les concentrations d'eau dans les liquides ioniques. Toutefois, cette pratique est trompeuse car elle laisse penser qu'il s'agit de quantités d'eau particulièrement faibles. Toutefois, lorsqu'elles sont exprimées en mol/L et ramenées à la concentration du liquide ionique lui-même (3,88 mol/L par exemple dans [EMIm][NTf₂]), elles ne sont pas négligeables.

En ce qui concerne l'influence du cation, qui est secondaire, la miscibilité de l'eau dans les liquides ioniques semble suivre l'ordre suivant :



De manière générale, l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles diminue la miscibilité de l'eau dans les liquides ioniques [73]. En effet, l'eau a plus d'affinité avec des ions qui possèdent une

charge de surface importante, c'est-à-dire une charge localisée sur un ion de petite taille qui ne présente pas de gêne stérique [74].

Tableau 6 : Teneur en eau de différents liquides ioniques non séchés déterminée par titrage de Karl Fischer (mesure faite immédiatement après synthèse sans tentative de séchage ou de purification) [53]

Liquide ionique	[H ₂ O] (ppm)	[H ₂ O] (mol/L)
[P _{14,6,6,6}][NTf ₂]	328	0,022
[BMPyr][NTf ₂]	406	0,032
[HMIm][FAP]	417	0,036
[BMIm][NTf ₂]	491	0,039
[BMMIm][NTf ₂]	504	0,040
[N ₆₂₂₂][NTf ₂]	1150	0,081
[BMIm][PF ₆]	2119	0,161
[EMIm][NTf ₂]	3385	0,288
[BMIm][BF ₄]	5083	0,342
[BMIm][I]	11349	0,940
[BMIm][OTf]	15227	1,100
[HMIm][Cl]	61049	3,561

Il faut bien différencier hydrophilie et hygroscopie. En effet, même les liquides ioniques composés d'anions hydrophobes présentent un caractère hygroscopique. Tran *et al.* [75] montrent grâce à un suivi par NIR-AOTF (*Near Infrared Spectroscopy with an Acoustico-Optic Tunable Filter*, c'est-à-dire, spectroscopie proche infrarouge à filtre acousto-optique réglable) que si [BMIm][BF₄] absorbe plus d'eau que [BMIm][NTf₂], l'absorption est malgré tout plus rapide pour [BMIm][NTf₂] (figure 8). En effet, la cinétique d'absorption de l'eau semble dépendre de la viscosité du liquide ionique et de la capacité des molécules d'eau à diffuser en son sein. Ainsi, ces cinétiques sont particulièrement complexes et ne répondent pas à une réaction d'ordre 1, de pseudo-ordre 1 ou d'ordre 2 puisque la viscosité évolue elle-même avec la teneur en eau.

Par ailleurs, comme le montre la figure 9, la teneur en eau du liquide ionique diminue avec la température et à température constante, la teneur en eau augmente avec l'addition de sels métalliques dans le liquide ionique, probablement du fait de l'hydratation des cations métalliques [76]. Ce phénomène est peu décrit dans la littérature alors que nous verrons qu'il détermine en grande partie la spéciation des solutés ajoutés dans le liquide ionique.

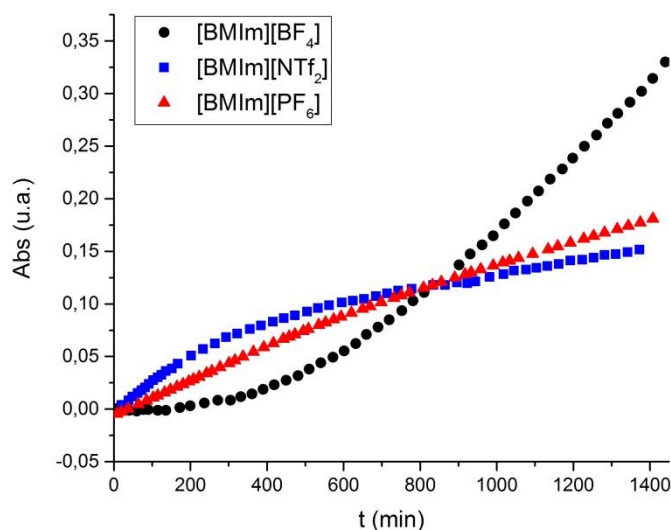


Figure 8 : Absorbance due aux liaisons O-H des molécules d'eau en fonction du temps d'exposition à l'air libre pour [BMIm][BF₄] (●), [BMIm][NTf₂] (■) et [BMIm][PF₆] (▲). Absorbance à 1921, 1919 et 1909 nm respectivement [75].

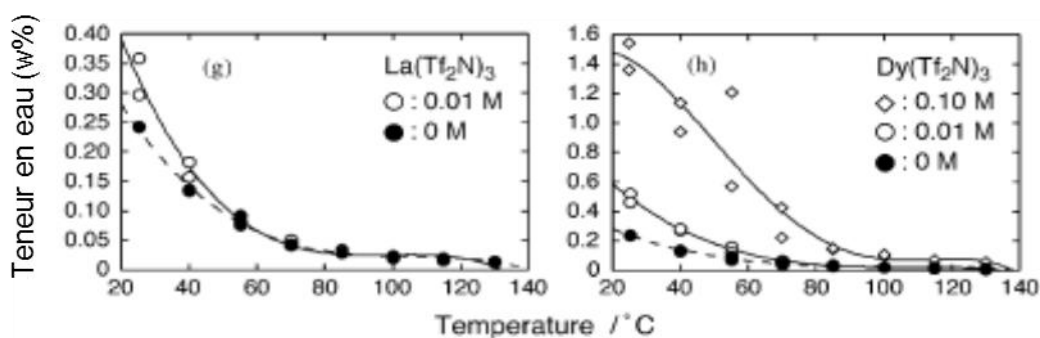


Figure 9 : Variation de la teneur en eau en fonction de la température dans [N₆₁₁₁][NTf₂] avec différentes concentrations de Ln(III) [76].

II.8. Influence des impuretés sur les propriétés physico-chimiques

Les impuretés issues de la synthèse ou de l'exposition à l'humidité de l'air ambiant peuvent avoir, même à l'état de traces, des conséquences notables sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. Parmi ces impuretés, l'eau occupe un rôle dominant de par l'hygroscopie de ces solvants.

II.8.1. Influence de l'eau

La présence d'eau dans les liquides ioniques a pour effet, comme dit précédemment, de diminuer la viscosité, d'augmenter la conductivité et de diminuer la fenêtre électrochimique [44, 53, 77]. La présence d'eau catalyse les réactions de dégradation des ions du liquide ionique [51]. Le tableau 7 montre la diminution de la fenêtre électrochimique sans étape de séchage. De plus, durant une

électrolyse la présence d'eau peut engendrer des réactions cathodiques parasites qui diminuent le rendement faradique [78]. Il s'agit donc d'un paramètre particulièrement important qu'il s'agira de mesurer avant et après chaque expérience pour vérifier que le liquide ionique n'a pas réabsorbé de l'eau durant l'expérience. Une fois séchés, la manipulation des liquides ioniques devra se faire dans une boîte-à-gants sous atmosphère contrôlée non-humide (Ar, N₂...) pour éviter tout contact avec l'humidité de l'air ambiant.

On peut noter ici que le liquide ionique [OMPyr][NTf₂] présente une faible hygroscopie qui permettrait d'électrodéposer du lanthane métallique sans avoir à manipuler sous atmosphère inerte [79].

Tableau 7 : Limites cathodiques et anodiques (en V vs Fc⁺/Fc) des fenêtres électrochimiques de 12 LIs séchés sous vide durant 90 minutes ou utilisés sans séchage ni purification pour une densité de courant de coupure de 5 mA.cm⁻² [53]

Liquide ionique	Séché sous vide			Sans séchage		
	E cathodique	E anodique	ΔE	E cathodique	E anodique	ΔE
[P _{14,6,6,6}][NTf ₂]	-2,8	+2,6	5,4	-1,9	+2,1	4,0
[BMPyrr][NTf ₂]	-3,2	+1,4	5,2	-2,0	+2,6	4,6
[HMIIm][FAP]	-2,4	+2,4	4,8	-1,7	+2,0	3,7
[BMIIm][NTf ₂]	-2,7	+2,3	5,0	-1,5	+2,0	3,5
[BMMIIm][NTf ₂]	-2,7	+2,5	5,2	-2,1	+2,3	4,4
[N ₆₂₂₂][NTf ₂]	-3,0	+2,4	5,4	-2,4	+2,2	4,6
[BMIIm][PF ₆]	-2,9	+2,1	5,0	-2,1	+2,4	4,5
[EMIIm][NTf ₂]	-2,4	+2,2	4,6	-2,0	+1,7	3,7
[BMIIm][BF ₄]	-2,8	+2,3	5,1	-2,0	+2,0	4,0
[BMIIm][I]	-2,1	+0,1	2,2	-2,0	+0,1	2,1
[BMIIm][OTf]	-2,8	+2,3	5,1	-2,6	+2,2	4,8
[HMIIm][Cl]	-2,7	+0,6	3,3	-2,7	+0,6	3,3

II.8.2. Influence de l'oxygène

L'oxygène doit être proscrit pour les applications électrochimiques car il se réduit en anion superoxyde à environ -1,2 V vs Fc⁺/Fc [80–82], engendrant ainsi des réactions chimiques et électrochimiques parasites. Cela justifie d'autant plus la manipulation en boîte-à-gants inertée ainsi que le bullage de gaz inerte comme l'argon préalablement aux mesures électrochimiques. Les réactions de réduction de l'oxygène dans les liquides ioniques seront discutées plus en détails dans la partie B.

II.8.3. Influence d'autres impuretés

Outre l'eau et l'oxygène, ce sont principalement les halogénures, introduits en général lors de la synthèse, qui sont susceptibles de perturber le signal en s'oxydant à l'anode [83]. Toutefois, dans le cas de procédés d'électrolyse, la présence de quantités stœchiométriques d'halogénures permet d'avoir une réaction d'anode compatible qui ne dégrade pas le liquide ionique lui-même.

La présence d'azote mène, quant à elle, à l'apparition de pics de réduction vers -2,5 V vs Ag⁺/Ag qui pourrait correspondre à la réduction de l'azote en nitrure [82]. Toutefois ces mêmes auteurs ont observé quelques pics dans la zone de potentiel de 0 à -1,5 V vs Ag⁺/Ag attribués à des impuretés inconnues, ce qui semble indiquer l'utilisation d'un liquide ionique non purifié.

Conclusion

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques leur valent souvent d'être classés parmi les solvants dits « verts ». De plus, leur fenêtre électrochimique pouvant atteindre une amplitude de plus de 6 V et leur bonne conductivité en font des candidats de choix pour le développement de procédés électrochimiques. Enfin, leur grande modularité permet, en théorie, de trouver un liquide ionique adéquat pour une utilisation donnée. Toutefois, ce nombre quasi-infini de combinaisons rend très difficile le choix d'un liquide ionique. En effet, la compréhension actuelle des interactions mises en jeu aussi bien entre les ions du liquide ionique eux-mêmes qu'entre le liquide ionique et un soluté ou encore entre le liquide ionique et un matériau d'électrode ne permet pas de prédire le comportement de ces solvants. Si quelques grandes tendances se dégagent qui permettent de sélectionner, pour une application donnée, quelques familles d'intérêt, une étude au cas par cas reste nécessaire pour pouvoir prendre en compte toutes les propriétés physico-chimiques et connaître leur variation en fonction des différents paramètres clefs (température, pression, hygrométrie...).

Dans le cas d'une utilisation dans des procédés électrochimiques, deux familles de cations sont privilégiées : imidazoliums et ammoniums quaternaires linéaires. Parmi ces familles, certaines ramifications et certains greffages de fonctions chimiques permettent d'atteindre des propriétés très satisfaisantes soit en termes de viscosité et conductivité, soit en termes de capacité de solubilisation des cations métalliques comme les terres rares. Les ammoniums quaternaires fonctionnalisés par des chaînes dialkoxy constituent, par exemple, des électrolytes intéressants [41]. Ainsi, le cation N₂₂₁₍₂₀₁₎ semble particulièrement indiqué pour des applications en électrochimie. De manière plus générale, le greffage de fonctions éthers a tendance à diminuer la viscosité tout en conservant l'étendue de la fenêtre électrochimique. Ces fonctionnalisations semblent donc bénéfiques pour les applications

électrochimiques. À la lecture de la littérature, d'autres familles pourraient s'avérer intéressantes pour des applications en électrochimie et en particulier les bistriflimidures de guanidiniums qui présentent des viscosités de l'ordre de 50 mPa.s et des fenêtres électrochimiques allant de -2,1 à +2,1 V vs Ag^l/Ag [84, 85].

L'anion le plus couramment utilisé en électrochimie est l'anion bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure. Il forme des liquides ioniques ayant une viscosité de 28 à 120 mPa.s, une conductivité de 1,4 à 9,2 mS.cm⁻¹ et une fenêtre électrochimique de 4,6 à 5,4 V. C'est cet anion qui sera retenu dans le cadre de ce travail. Il pourrait toutefois être intéressant d'explorer les propriétés des anions TSAC, FAP et DCA. Il s'agira alors dans certains cas de les synthétiser puisqu'ils ne sont pas tous disponibles commercialement.

Cette étude préliminaire met en exergue quelques points auxquels il faudra être particulièrement vigilant afin de manipuler au mieux les liquides ioniques et d'obtenir des résultats exploitables. Il a notamment été observé que la présence d'eau et d'oxygène dissous dans le liquide ionique réduisait nettement la fenêtre électrochimique. Il faudra garder à l'esprit la structure complexe de ces milieux lors de l'utilisation des techniques d'électrochimie analytiques classiques puisque les hypothèses qui commandent aux équations utilisées dans les solvants moléculaires classiques ne sont pas toujours vérifiées dans le cas des liquides ioniques. C'est la viscosité importante de ces milieux qui engendre le plus d'écart aux hypothèses simplificatrices. En effet, cette dernière a une influence sur tous les phénomènes de transport de masse et donc sur la diffusion des solutés du cœur de la solution jusqu'à l'électrode, le réarrangement de la double-couche électrochimique lors de la polarisation de l'électrode ou encore le réarrangement de la sphère de coordination lors du transfert électronique.

CHAPITRE A.2

MISE EN ŒUVRE EXPÉRIMENTALE DES ÉTUDES ÉLECTROCHIMIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DANS LES LIQUIDES IONIQUES

Introduction

La mise en œuvre des techniques électrochimiques dans des solvants non aqueux n'est pas triviale. Elle l'est encore moins dans le cas des liquides ioniques dont l'hygroscopicité et la viscosité nécessitent des conditions opératoires particulières. Ce chapitre résume donc le matériel et les méthodes employées dans cette étude. L'eau étant omniprésente dans les liquides ioniques, l'accent sera mis sur le séchage et le dosage de l'eau. Le montage utilisé pour les études d'électrochimie analytique sera ensuite détaillé, notamment le choix de l'électrode de référence. Enfin, quelques techniques spectroscopiques et leur mise en œuvre dans une boîte-à-gants sous atmosphère inerte seront décrites.

I. Manipulation des liquides ioniques

Les liquides ioniques utilisés sont tous fournis par Solvionic et la pureté garantie par le fabricant est de 99,9 %. Les liquides ioniques sont vendus conditionnés sous argon et dès réception ils sont stockés dans une boîte-à-gants sous atmosphère inerte d'argon ($[\text{H}_2\text{O}] < 10 \text{ ppm}$, $[\text{O}_2] < 10 \text{ ppm}$).

I.3. Séchage des liquides ioniques

Malgré le choix d'un liquide ionique possédant un anion fluoré hydrophobe, le liquide ionique reste très hygroscopique et a tendance à absorber rapidement l'eau présente dans l'atmosphère environnante. Ainsi, la concentration d'eau est dosée avant chaque expérience par la méthode de Karl Fischer qui sera détaillée dans le paragraphe suivant. Lorsque nécessaire ($[\text{H}_2\text{O}] > 50 \text{ ppm}$), le liquide ionique est séché dans un four BUCHI B-585 à 120 °C sous un vide d'environ 10^{-2} mbar (figure 10) durant 24 à 48h.



Figure 10 : Montage utilisé pour le séchage des liquides ioniques

Après séchage et fermeture de la vanne du four, on introduit le réacteur de séchage en boîte-à-gants sous atmosphère inerte d'argon. On procède alors à un dosage de l'eau pour vérifier que la concentration atteinte est acceptable. Il est à noter que même en séchant pendant plusieurs jours, de l'eau résiduelle est toujours présente dans le liquide ionique. On a en général une concentration de 20 à 30 ppm d'eau et l'échantillon le plus sec ayant été dosé est un échantillon de $[N_{4111}][NTf_2]$ qui en contenait 10 ppm, soit 0,8 mM. Après cette étape et sauf indication contraire, toutes les expériences sont menées en boîte-à-gants.

1.4. Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer coulométrique

La concentration d'eau dans les liquides ioniques a été systématiquement mesurée par titrage coulométrique Karl Fischer sur un appareil Metrohm 917 KF Coulometer en utilisant une cellule sans diaphragme contenant le réactif Hydranal Coulomat® AG (Fluka). Ce réactif contient du méthanol (solvant), de la diéthanolamine, du dioxyde de soufre, de l'imidazole (base) et de l'hydroiodure d'imidazolium (source d'iode). Le principe de cette méthode est détaillé dans l'Annexe 2.

En boîte-à-gants, on prélève à la seringue le liquide ionique. L'appareil étant situé hors boîte-à-gants, il faut alors sortir la seringue et la peser avant d'injecter l'échantillon. Après avoir démarré le titrage sur l'appareil, on injecte l'échantillon à travers le septum. On pèse alors de nouveau la seringue vide ce qui permet d'obtenir, par différence, la masse d'échantillon injecté. Il est à noter encore une fois que les liquides ioniques sont des solvants hygroscopiques et qu'il s'agit donc de minimiser le temps qui s'écoule entre la sortie de la seringue de la boîte-à-gants et l'injection de l'échantillon. Lorsque l'équivalence est atteinte, l'appareil calcule la masse d'eau présente dans l'échantillon (en μg) puis, grâce à la masse de l'échantillon qui lui est fournie, donne une valeur de concentration en ppm. Pour obtenir une valeur significative lors du titrage, il faut veiller à injecter des échantillons contenant au moins 50 μg d'eau. Etant donnée la concentration d'eau habituelle

dans les liquides ioniques utilisés, il est donc nécessaire de prélever 0,5 à 1 mL de liquide ionique pour faire la mesure. Dans la plupart des cas, du fait de la quantité limitée de liquide ionique disponible, il est donc impossible de répéter la mesure.

1.5. Solubilisation des lanthanides

Afin d'avoir une solubilité suffisante et de ne pas ajouter d'espèces étrangères, on utilise des sels de lanthanides possédant le même anion que l'anion du liquide ionique : NTf_2 . Les sels métalliques $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ (99,5 %) et $\text{Ce}(\text{NTf}_2)_3$ (99,5 %) fournis par Solvionic ont donc été utilisés. Les solutions sont préparées par dissolution directe des sels dans le liquide ionique et agitation durant plusieurs heures. Les sels sont, *a priori*, anhydres ($[\text{H}_2\text{O}] < 0,002$ %) et l'analyse thermo-gravimétrique des composés a été réalisée grâce à un appareil STA 409 PC Luxx®. Elle ne montre aucune perte de masse avant 300°C. Toutefois, ces sels sont particulièrement hygroscopiques. Il arrive donc que l'ajout de sel s'accompagne d'un ajout d'eau. On procède alors au séchage du liquide ionique par bullage d'argon sec (Air Liquide, ALPHAGAZ 2, $[\text{H}_2\text{O}] < 0,5$ ppm-mol et $\text{O}_2 < 0,1$ ppm-mol).

II. Electrochimie analytique

II.1. Potentiostat

Les expériences d'électrochimie analytique ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat BioLogic VSP piloté par le logiciel EC-Lab V11.01. Toutes les expériences étant réalisées en boîte-à-gants sous atmosphère d'argon et le potentiostat se trouvant à l'extérieur de la boîte-à-gants, la liaison entre ce dernier et la cellule électrochimique est assurée par un branchement étanche fourni par BioLogic et adapté au câble du potentiostat. Sauf indication contraire, les expériences de voltampérométrie cyclique sont démarrées au potentiel à circuit ouvert et le sens de balayage est indiqué par la flèche sur les voltampérogrammes.

II.2. Cellule électrochimique

Les techniques d'électrochimie analytique sont mises en œuvre dans une cellule électrochimique réalisée à façon sur le modèle des cellules *Tacussel* et adaptée au travail avec un faible volume réactionnel. Un schéma de la cellule est présenté figure 11. Elle possède une double-enveloppe qui permet de maintenir une température constante. Toutefois, la mise en place d'un système de circulation de fluide à travers les parois de la boîte-à-gants étant complexe, le contrôle de température est assurée par une plaque d'agitation chauffante reliée à un capteur de température PT1000 plongeant dans le bain d'huile silicone de la double-enveloppe. Grâce au

système de double agitation (dans la double-enveloppe et dans la cellule), on obtient une température homogène et stable à $\pm 2^\circ\text{C}$.

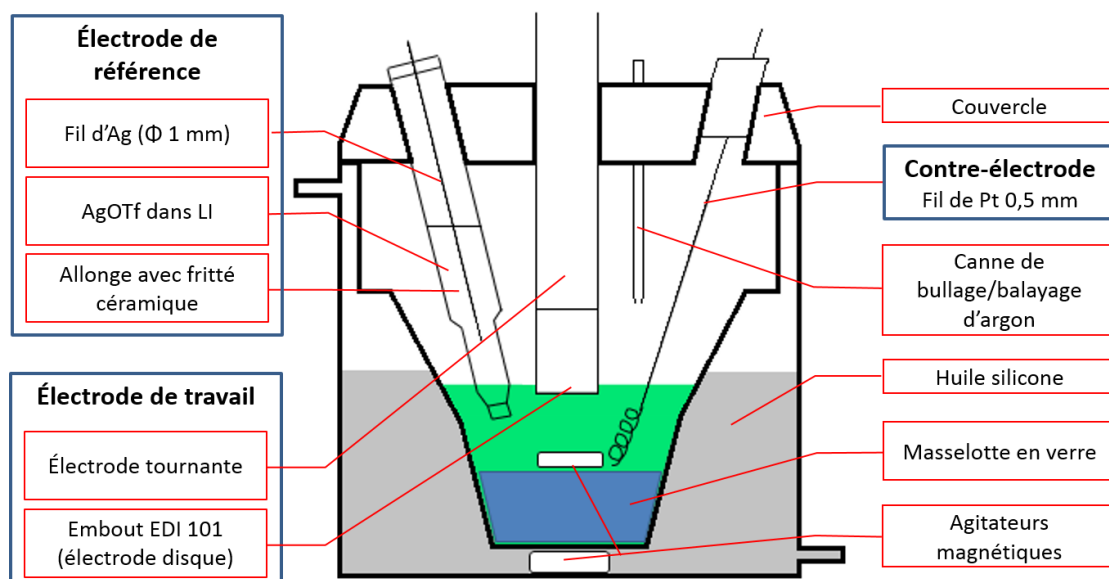


Figure 11 : Schéma de la cellule électrochimique.

II.2.1. Électrode de référence

De nombreuses électrodes de référence standards existent pour les milieux aqueux. Pour les liquides ioniques, il est plus compliqué de fabriquer une électrode dont le potentiel soit parfaitement stable dans le temps et valable pour différents liquides ioniques. Il existe toutefois deux possibilités rencontrées couramment dans la littérature [86] :

- Fabriquer une électrode de référence spécifique au liquide ionique utilisé
- Utiliser une quasi-référence et donner les potentiels par rapport à une référence interne

La première option a été choisie et une électrode qui sera notée Ag^1/Ag a été utilisée. Cette électrode est constituée d'un compartiment séparé de la solution par un fritté et dans lequel un fil d'Ag plonge dans une solution de 0,01 à 0,1 mol/L d'un sel d'argent dans le liquide ionique d'intérêt [62, 87]. L'anion du sel d'argent doit être, dans la mesure du possible, le même que celui du liquide ionique [44]. Dans le cas des liquides ioniques constitué de l'anion NTf_2 , le sel de triflate d'argent (AgOTf) est fréquemment utilisé car le sel AgNTf_2 est difficile à purifier.

Comme suggéré par l'IUPAC [88], pour calibrer cette électrode et afin de pouvoir confronter les résultats obtenus à ceux de la littérature, le voltampérogramme d'une solution de ferrocène dans le liquide ionique a été enregistré (figure 12). Les intensités des pics anodique et cathodique sont égales et l'évolution de ces intensités avec la racine carrée de la vitesse de balayage a montré un comportement linéaire. Ce couple est donc bien réversible dans le liquide ionique. Le potentiel

apparent du couple Fc^+/Fc est de $-0,42$ V par rapport à la référence contenant $0,017$ M d'AgOTf dans $[N_{4111}][NTf_2]$. Cette mesure est effectuée régulièrement et la référence ainsi fabriquée se trouve être stable à $\pm 0,01$ V durant plusieurs mois. La même électrode a été fabriquée à partir du liquide ionique $[EMIm][NTf_2]$ et le potentiel apparent du couple Fc^+/Fc est de $-0,38$ V par rapport à cette référence. Ces observations sont en bon accord avec Snook *et al.* [89] qui ont réalisé une électrode de référence constitué d'un fil d'Ag dans un compartiment séparé par un fritté plongeant dans du $[BMPy][NTf_2]$ contenant $0,1$ ou $0,01$ M d'AgOTf.

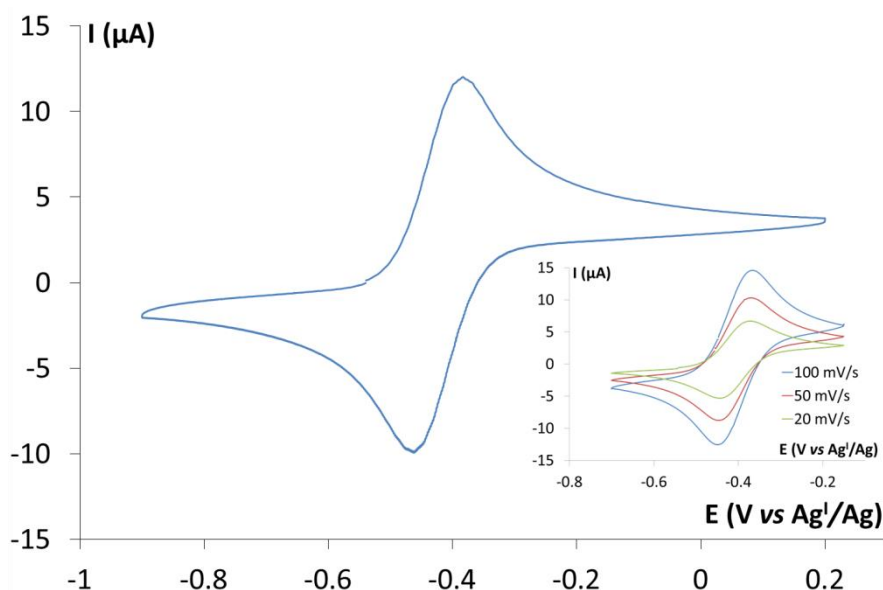


Figure 12 : Voltampérogramme d'une solution de ferrocène $0,03$ M dans $[N_{4111}][NTf_2]$ enregistré à une électrode de Pt disque ($A = 0,0314$ cm^2) à $40^\circ C$ et 100 mV/s par rapport à l'électrode de référence Ag^1/Ag .

Insert : Voltampérogrammes enregistrés dans les mêmes conditions à différentes vitesses de balayage.

II.2.1. Électrode de travail

Même si la majeure partie des expériences se déroule en régime de diffusion naturelle, on utilise comme électrode de travail une électrode tournante EDI101T sur laquelle on peut visser différents embouts fournis par Radiometer Analytical :

- Disque de platine de diamètre 2 mm
- Disque d'or de diamètre 2 mm
- Disque de carbone vitreux de diamètre 3 mm

Lorsque nécessaire, l'électrode est mise en rotation grâce au contrôleur CTV101T associé.

Les électrodes métalliques sont activées comme indiqué dans la littérature [90] par imposition de cycles de potentiels à 100 mV/s dans une solution aqueuse de H_2SO_4 $0,5$ M entre le potentiel de formation des oxydes métalliques et le potentiel d'adsorption/désorption des protons à la surface

du métal. Dans le cas du platine les cycles sont effectués entre -0,17 et 1,41 V vs AgCl/Ag et dans le cas de l'or, entre -0,20 et 1,65 V vs AgCl/Ag. On effectue autant de cycles que nécessaire jusqu'à obtenir des voltampérogrammes identiques à ceux de la littérature [91, 92]. Ce processus permet de renouveler la surface des électrodes en reconstituant les différents plans cristallins. Il est impératif de l'effectuer de manière systématique au début de chaque nouvelle expérience. Le comportement des électrodes métalliques en milieu sulfurique 0,5 M est développé plus en détails dans la partie B et les courbes d'activation y sont présentées (figure 22).

II.2.1. Contre-électrode ou électrode auxiliaire

Afin de ne pas modifier le potentiel électrochimique de l'électrode de référence, il est important de ne pas faire passer de courant à travers cette dernière. Pour ce faire, on utilise une contre-électrode (ou électrode auxiliaire) dont la surface doit être grande par rapport à celle de l'électrode de travail et qui va assurer la circulation du courant dans la cellule électrochimique. Dans cette étude, la contre-électrode est un fil de platine de 0,5 mm de diamètre entortillé sur lui-même sur une longueur de 1 cm afin d'en accroître la surface immergée.

II.2.2. Détermination de la surface de l'électrode de travail

Même après polissage, les électrodes présentent une certaine rugosité [93]. Leur surface active est alors supérieure à leur surface géométrique (aire).

Dans le cas du platine, il a été montré que dans H₂SO₄ 0,5 M, la charge associée à l'adsorption d'une monocouche d'atomes d'hydrogène sur une surface activée de platine polycristallin est de 210 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [91]. Ainsi, en intégrant, sur le voltampérogramme obtenu après activation, la charge correspondant à l'adsorption des atomes d'hydrogène, on peut calculer la surface active de l'électrode. La soustraction mathématique du courant résiduel et l'intégration du signal sont effectuées grâce aux fonctions du logiciel OriginPro 2017. Le choix relativement arbitraire d'une ligne de base permettant la soustraction du courant résiduel engendre une incertitude importante sur la mesure. L'intégration peut se faire sur le signal d'adsorption (en rouge sur la figure 13) ou sur le signal de désorption (en bleu sur la figure 13). On peut alors définir un facteur de rugosité qui correspond au rapport de la surface active sur la surface géométrique. Dans notre cas la surface ainsi déterminée expérimentalement est de $0,15 \pm 0,01 \text{ cm}^2$ ce qui correspond à un facteur de rugosité de $4,8 \pm 0,2$.

Dans le cas de l'or, il s'agit d'intégrer la charge correspondant à la réduction d'une monocouche d'oxygène [94]. D'après les auteurs, en solution aqueuse de H₂SO₄ 0,5 M, ce processus met en jeu une charge de 500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Toutefois, contrairement à l'adsorption de l'hydrogène, il est difficile de

s'assurer qu'une et une seule monocouche d'oxygène s'est bien formée à la surface de l'électrode. Par conséquent, dans le cas de l'or, si la soustraction du courant résiduel est plus précise, cette méthode reste moins précise. Pour l'électrode d'or utilisée, on trouve une surface de $0,16 \text{ cm}^2$, soit un facteur de rugosité de 5,1. Dans les deux cas, cette méthode s'appuie sur des phénomènes surfaciques et monocouches, s'affranchissant ainsi des problèmes liés à la diffusion des espèces. Elle donne donc accès à la véritable surface des électrodes, tenant compte de la rugosité même la plus fine.

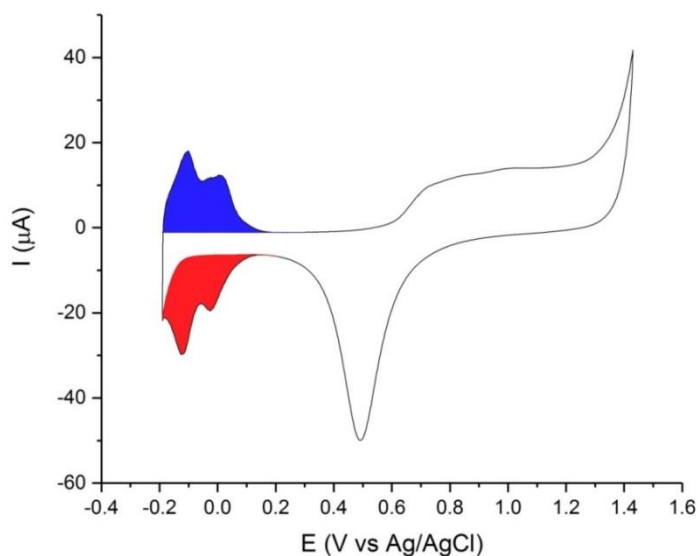


Figure 13 : Intégration des signaux d'adsorption et de désorption des atomes d'hydrogène à la surface du platine.

La deuxième méthode mise en œuvre au cours de ce travail consiste à suivre par voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie, ou chronopotentiométrie la réduction ou l'oxydation d'une espèce dont on connaît le coefficient de diffusion puis d'appliquer respectivement l'équation de Randles-Sevcik, de Cottrell ou de Sand (Annexe 3) pour calculer la surface de l'électrode. Comme dans le cas des électrodes de référence, le ferrocène, de par son comportement proche de l'idéalité, est souvent utilisé comme étalon dans les milieux organiques. Le coefficient de diffusion du ferrocène dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ étant selon les auteurs $D_{\text{Fc}} = 5,34 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [95] ou $D_{\text{Fc}} = 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [96], on en déduit par chronoampérométrie une surface active de $0,032 \pm 0,002 \text{ cm}^2$ pour l'électrode de platine, soit une rugosité de 1,0. Les expériences de chronopotentiométrie ainsi que celles de voltampérométrie cyclique confirment ce résultat.

On remarque que la surface ainsi déterminée est bien inférieure à celle déterminée suite à l'intégration du signal d'absorption des protons. Elle est très proche de la surface géométrique de l'électrode ($0,0314 \text{ cm}^2$). Une valeur similaire est calculée par la même méthode mise en œuvre

dans une solution de Fc 2 mM dans l'acétonitrile en utilisant le perchlorate de tributylammonium (TBAP) comme électrolyte support. Cette grande différence n'est donc pas liée à l'utilisation des liquides ioniques. Comme expliqué par Bard [93], il s'agit en fait d'un effet de l'épaisseur de la couche limite de diffusion par rapport à la taille caractéristique de la rugosité de l'électrode. En effet, lors d'un phénomène transitoire, l'épaisseur de la couche limite varie avec la racine carrée du temps selon l'équation :

$$\delta = \sqrt{2Dt} \quad \text{Équation 11}$$

Ainsi, pour des expériences ayant un temps caractéristique de l'ordre de 1 ms à 10 s, la couche limite de diffusion peut avoir une épaisseur allant de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres, bien supérieure à la rugosité moyenne d'une électrode normalement polie. Ainsi, à l'échelle de la couche de diffusion, l'électrode apparaît lisse pour les espèces électro-actives. Les surfaces iso-concentration sont des plans parallèles à la surface de l'électrode et la surface correspond à la surface géométrique. La figure 14 illustre ce phénomène de manière schématique.

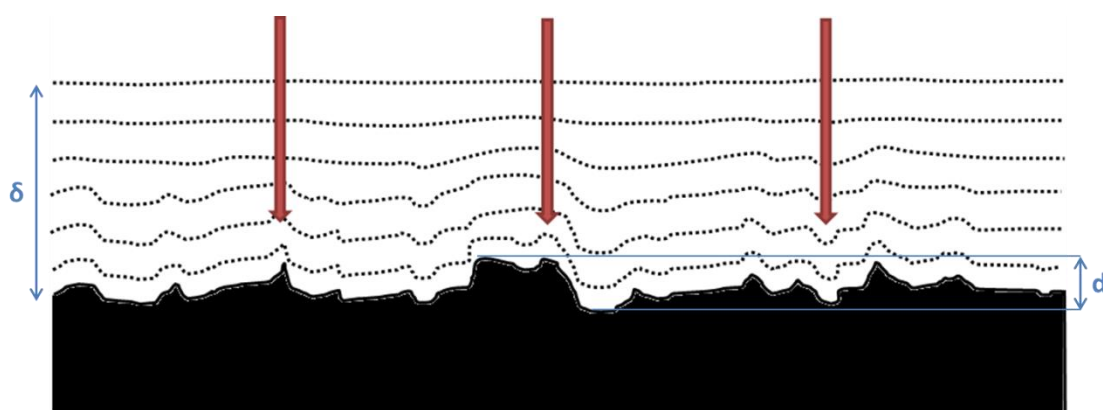


Figure 14 : Représentation schématique de l'effet de l'épaisseur de la couche de diffusion (δ) sur la surface électro-active de l'électrode présentant une certaine rugosité (d) (adapté de [93]).

En pratique, la surface géométrique (aire) est utilisée pour les expériences classiques d'électrochimie et la différence est faite dans le texte entre la surface réelle S , tenant compte de la rugosité et la surface géométrique ou aire A .

III. Techniques spectroscopiques

III.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary® 50. Les mesures devant être effectuées en partie dans le domaine de l'UV, des cuves en quartz Suprasil® QS ont été utilisées. Les mesures nécessitant de maintenir la cuve en boîte-à-gants ont été réalisées

grâce à un montage avec une interface optique ainsi qu'une paire de fibres optiques (Hellma Analytics, UVS 190-1110 nm, diamètre de cœur 600 μm , ouverture numérique 0,22, longueur 10 m, lentilles de collimation à chaque extrémité). Les fibres optiques traversent la paroi de la boîte-à-gants à travers une tôle équipée de presse-étoupes. Le montage expérimental mis en œuvre pour le suivi *in situ* de l'électrolyse des Ln(III) en Ln(II) ou Ln(IV) par spectroscopie UV-Vis est décrit dans le paragraphe iv.

III.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X

Les expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL qui possède une gamme d'énergie de 3,5 à 36 keV. Un détecteur solide HPGe à 13 canaux est utilisé pour enregistrer les données en fluorescence. Dans le cas de l'euprium, les spectres ont été enregistrés au seuil L_3 (6982,5 eV) ou L_2 (7622,5 eV) et l'étalonnage du monochromateur est fait sur le seuil K du fer (dérivée première à 7112 eV). Toutes les expériences de SAX sont réalisées à température ambiante. Les cellules utilisées pour l'acquisition des spectres sont des cellules à plusieurs compartiments avec des cadres en Téflon et des fenêtres en Kapton. Afin de conserver une atmosphère inerte et contrôlée durant toute la durée de l'expérience, les cellules de SAX sont préparées et scellées sous atmosphère inerte dans la boîte-à-gants de notre laboratoire au CEA Marcoule ou dans la boîte-à-gants mise à notre disposition au synchrotron SOLEIL. Les cellules sont ensuite transportées sur la ligne MARS du synchrotron. Les cellules ainsi que le montage expérimental utilisé pour le suivi *in situ* de l'électrolyse des Ln(III) en Ln(II) par spectroscopie d'absorption des rayons X sont décrits dans le paragraphe iv. Les spectres sont traités à l'aide du logiciel Athena et les ajustements des spectres EXAFS sont effectués avec le logiciel Artemis.

III.3. Spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT)

Le nombre d'hydratation de l'euprium a été déterminé grâce à la mesure du temps de vie de fluorescence (τ) par spectroscopie de luminescence résolue en temps. Lors d'une excitation laser pulsée, l'intensité de la fluorescence $I(t)$ décroît de manière exponentielle avec le temps selon la relation :

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Équation 12}$$

où I_0 correspond à l'intensité à l'origine. Afin d'enregistrer une courbe de déclin de fluorescence, des spectres sont enregistrés après un tir laser en augmentant à chaque spectre le temps t entre le tir laser et la mesure comme illustré sur la figure 15. Un temps de délai minimum (D) est fixé après chaque tir laser pour permettre le déclin de fluorescence rapide des composés organiques en

Mise en œuvre expérimentale des études électrochimiques et spectroscopiques dans les LI solution et ainsi n'enregistrer que la fluorescence de l'euprimum. On définit également une largeur de fenêtre (L) qui correspond au temps d'acquisition des données.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un montage comprenant un laser Minilite Nd:YAG d'une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm ainsi qu'une caméra CCD Princeton Instruments PI-Max 4. La fluorescence est détectée avec un angle de 90° par rapport à l'excitation. La longueur d'onde d'excitation choisie est de 532 nm, la fréquence des tirs est de 10 Hz et la durée d'un tir est de 3 à 5 ns. Pour l'enregistrement des courbes de décroissance, 200 spectres sont enregistrés, le délai minimum fixé est de $1 \mu\text{s}$ et la largeur de fenêtre est de $150 \mu\text{s}$. Le pas d'incrémentación varie selon la teneur en eau des solutions entre 5 et $75 \mu\text{s}$. Le gain et la puissance du laser sont, au besoin, ajustés afin de s'adapter à l'intensité de fluorescence initiale de l'échantillon.

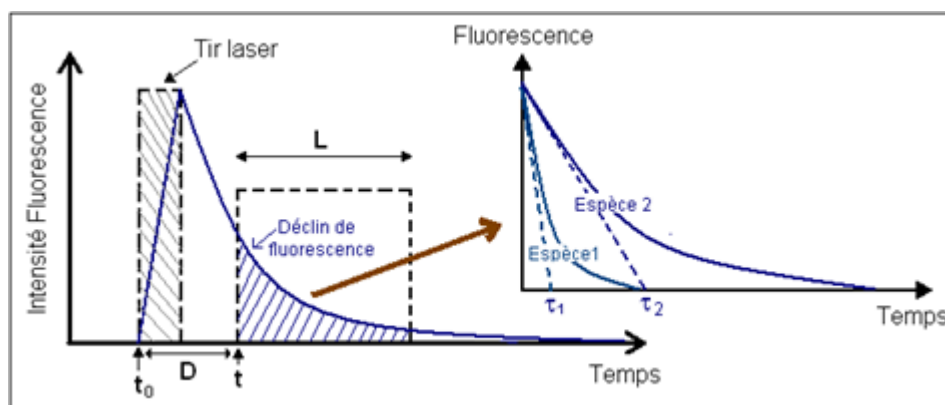


Figure 15 : Évolution de l'intensité de fluorescence après un tir laser lors d'une expérience de SLRT et différents paramètres de la mesure.

IV. *Électrolyse des Ln(III) et suivi in situ*

IV.1. *Suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible*

Pour pouvoir suivre en temps réel la formation des lanthanides au degré d'oxydation +II ou +IV par spectroscopie UV-Vis, l'électrolyse est réalisée dans une cellule spectro-électrochimique en PEEK. Il s'agit d'une cuve d'un volume de 3 mL possédant deux fenêtres en quartz de 2 mm d'épaisseur dont le trajet optique est de 1 cm. La figure 16 présente la photographie ainsi que le schéma de cette cellule. Elle sera dénommée au cours de cette étude : « cellule spectro-électrochimique UV-Vis ».

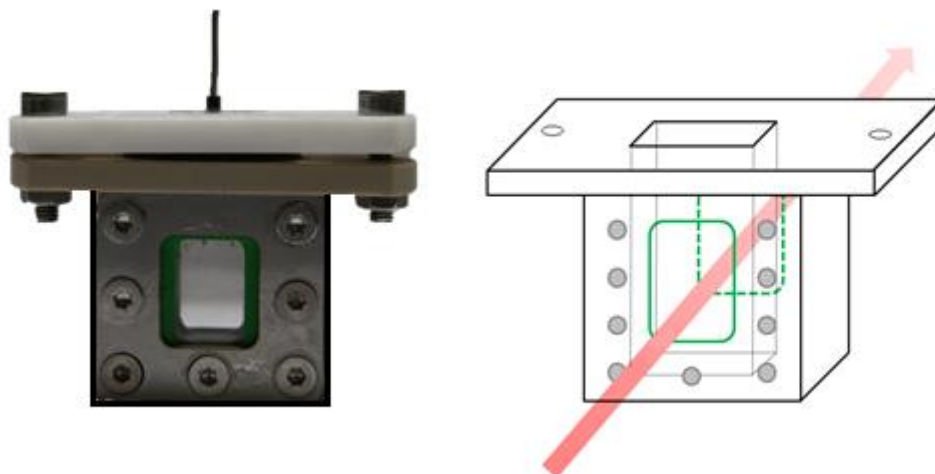


Figure 16 : Cellule spectro-électrochimique utilisée pour le suivi *in situ* des réactions d'électrolyse.

L'électrolyse à potentiel constant est réalisée grâce au potentiostat BioLogic VSP et à un montage à trois électrodes. Afin de réduire le temps d'électrolyse, on utilise une cathode en mousse de carbone vitreux. Cette mousse d'une porosité de 96,5 % et d'une densité de $0,05 \text{ g/cm}^3$ est fournie par Goodfellow (Carbon - Vitreous - 3000C Foam). L'électrode est fabriquée à partir d'un cube de mousse fixé sur un fil de Pt (diamètre 1 mm). L'espace inférieur de la cuve est laissé libre afin de ne pas obstruer le faisceau et de placer un barreau aimanté qui permet d'homogénéiser la solution au fur et à mesure de l'électrolyse. L'électrode de référence est une électrode miniaturisée (diamètre 1 mm) Ag/AgOTf 0,01 M dans [EMIm][NTf₂] fournie par la société RHD. On peut également fabriquer cette électrode à partir d'une allonge électrolytique Metrohm composée d'un tube de PTFE et d'une jonction poreuse en céramique (diamètre 3 mm). Une allonge électrolytique identique constitue le compartiment anodique. On remplit ce dernier du liquide ionique dans lequel plonge un cylindre de mousse de carbone vitreux fixé sur un fil de Pt de 0,5 mm de diamètre (figure 17).



Figure 17 : Compartiment anodique utilisé pour les électrolyses dans les cellules spectro-électrochimiques.

Lorsque l'absorbance détectée par le spectrophotomètre dépasse le seuil de saturation de l'appareil (3 à 4 unités d'absorbance), une cellule spectro-électrochimique commerciale fournie par la société ACS (modèle SEC-C) ayant un trajet optique de 1 mm est alors utilisée (figure 18). Cette cellule sera dénommée dans la présente étude « cellule spectro-électrochimique ACS ».

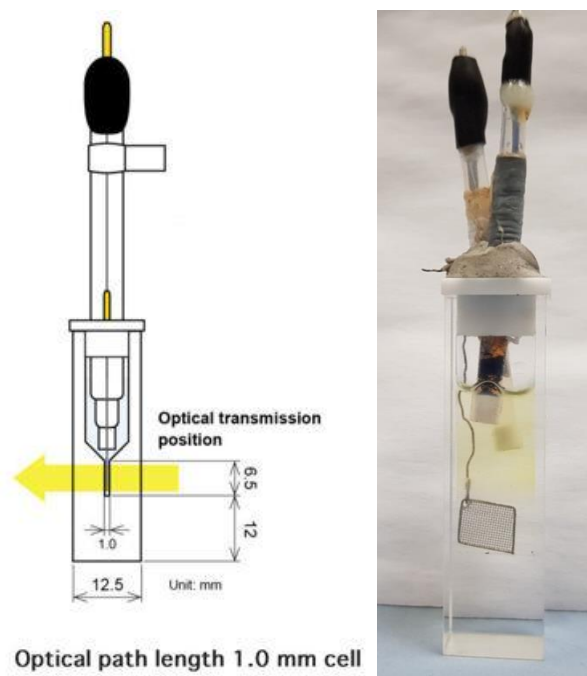


Figure 18 : Schéma et photographie de la cellule spectro-électrochimique commerciale (SEC-C Thin Layer Quartz Glass Spectroelectrochemical cell).

IV.2. *Suivi par spectroscopie d'absorption des rayons X*

IV.2.1. *Cellule spectro-électrochimique*

La mesure ayant lieu sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, il est nécessaire de sceller l'échantillon de manière étanche pour son transport. On utilise pour cela un système co-développé par les équipes de la ligne MARS et du CEA (Saclay et Marcoule) pour les mesures de spectro-électrochimie SAX sur des échantillons radioactifs. Le haut niveau de confinement nécessaire à la manipulation d'échantillons radioactifs est ici utilisé pour protéger l'échantillon de l'oxygène et de l'humidité présents dans l'air ambiant. La cellule complète est constituée de deux enceintes de confinement (figure 19). La cuve de 1^{ère} enceinte, en PEEK, a une géométrie similaire à celle de la cellule utilisée pour le suivi par spectroscopie UV-visible. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'avoir des fenêtres de quartz puisque le PEEK est relativement transparent aux rayons X. Cette cuve de 1^{ère} enceinte peut être fermée de manière étanche par un couvercle qui vient écraser un joint plat. Le couvercle est percé pour pouvoir y insérer les électrodes. Le jeu d'électrodes utilisé est le même que pour le suivi UV-visible. Toutefois, dans ce cas, la mousse de carbone vitreux étant transparente aux

Mise en œuvre expérimentale des études électrochimiques et spectroscopiques dans les LIs rayons X, l'électrode de travail peut occuper tout le volume de la cellule. Une fois fermée, la cuve de 1^{ère} enceinte vient se loger dans une 2^{ème} enceinte équipée de fenêtres en Kapton®. Le couvercle de cette deuxième enceinte est équipé des passages électriques permettant de brancher les câbles du potentiostat à l'extérieur et les électrodes à l'intérieur. La cuve est alors fermée de manière étanche grâce à un joint plat. Pour conserver une atmosphère la plus sèche possible tout au long de l'expérience, des billes de tamis moléculaire ou de gel de silice sont placées dans l'espace vide au fond de la cuve de 2^{ème} enceinte. La préparation des cellules se fait en boîte-à-gants sous atmosphère inerte dans notre laboratoire au CEA Marcoule. Les cellules sont ensuite transportées au dernier moment sur la ligne MARS et stockées en boîte-à-gants en attendant la mesure. Lors de la mesure, la cellule est placée sur la plateforme CX3 de la ligne MARS (figure 20). L'électrolyse à potentiel constant est réalisée grâce à un potentiostat Metrohm Autolab PGSTAT101.

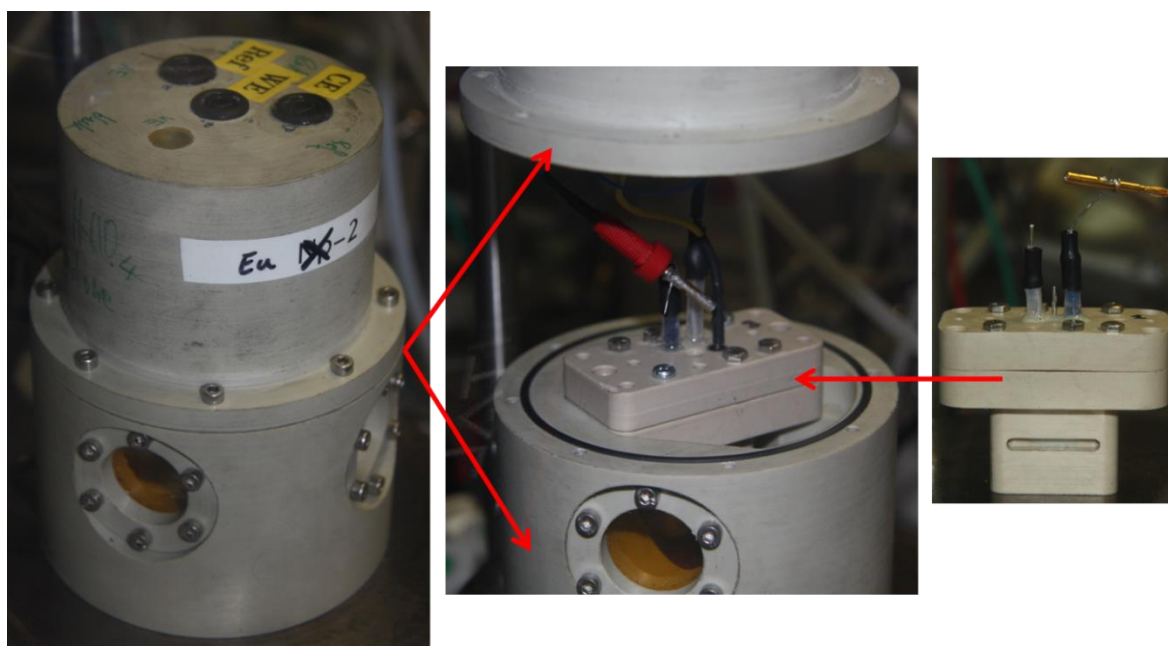


Figure 19 : Cellule de spectro-électrochimie SAX avec les deux cuves de confinement.



Figure 20 : Plateforme CX3 sur la ligne MARS du Synchrotron SOLEIL.

IV.2.2. Déconvolution des spectres

Comme il sera vu par la suite, il n'a pas été possible d'obtenir des solutions contenant moins de 15 % d'euprium au degré d'oxydation +III. Il a donc fallu traiter les spectres obtenus afin de séparer les contributions de Eu(III) et Eu(II). La méthode de déconvolution utilisée est présentée sur la figure 21. Tout d'abord, il faut noter qu'un spectre de référence de Eu(III) seul est enregistré dans une cellule standard. On note x_i la fraction molaire de Eu(III) en solution. La première étape est le calcul de la contribution de Eu(II) dans chaque spectre par soustraction du spectre de référence pondéré par la valeur de $1-x_i$. Afin de limiter le temps de calcul, les valeurs initiales de x_i sont déterminées par une méthode qui consiste à reproduire le seuil d'absorption avec une combinaison linéaire de fonctions lorentziennes et arctangentes [97–99]. Cette méthode est détaillée dans l'Annexe 4. On peut préciser ici qu'un paramètre noté « γ_i » a été, dans certains cas, ajouté pour corriger l'erreur de normalisation. Pour une proportion x_i de Eu(II), la proportion de Eu(III) correspondante est alors égale à $1-x_i+\gamma_i$. Une moyenne pondérée des contributions de Eu(II) ainsi déterminées est ensuite effectuée

afin de donner plus de poids aux spectres des solutions contenant plus de Eu(II). Cette moyenne génère un spectre XANES de référence pour Eu(II) seul. On tente alors de reproduire les spectres expérimentaux par combinaison linéaire des spectres de référence. La différence quadratique entre les spectres ainsi reproduits et les spectres expérimentaux est calculée. Cette dernière est pondérée par la valeur de l'absorbance afin de donner plus de poids dans chaque spectre aux seuils d'absorption. On utilise alors la fonction *solver* du logiciel Microsoft Excel afin de minimiser la valeur de cette erreur en jouant sur les valeurs de x_i et, le cas échéant, sur les valeurs de y_i .

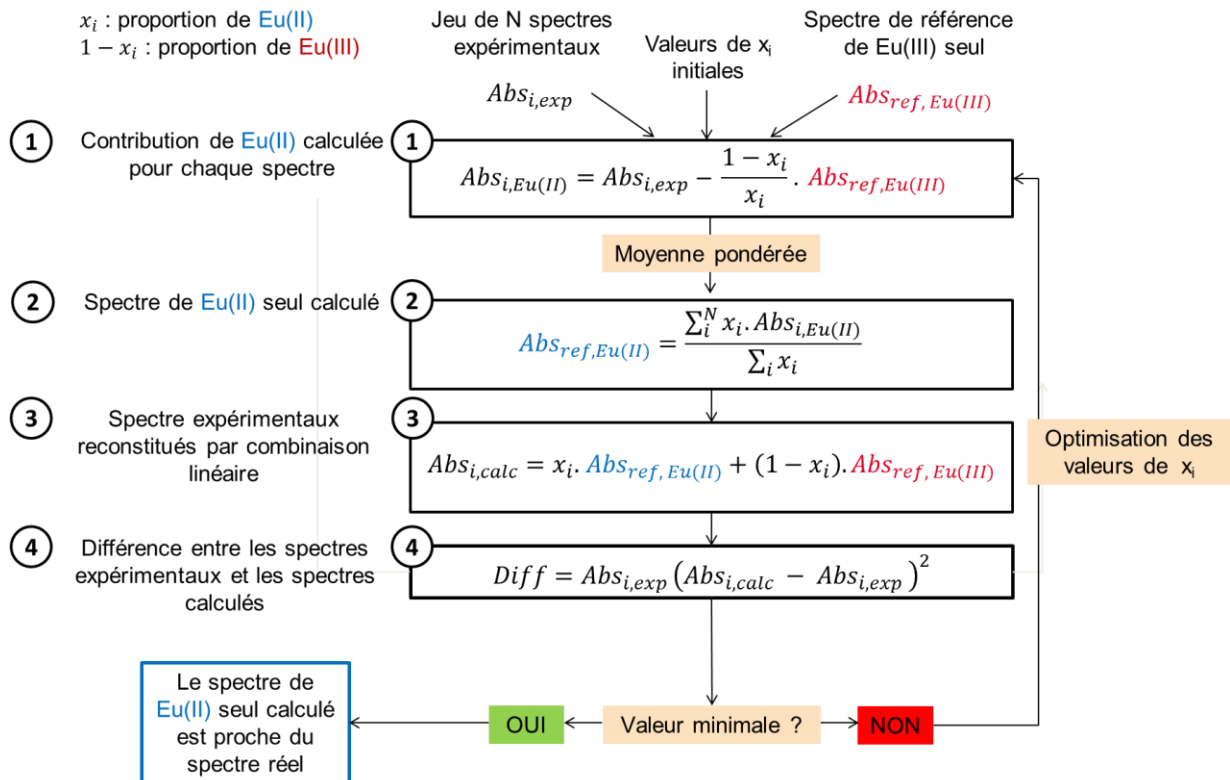


Figure 21 : Schéma bloc de l'algorithme utilisé pour la déconvolution des spectres.

Après optimisation, cette méthode permet d'obtenir, pour un jeu de spectres expérimentaux, les proportions de Eu(II) et donc de Eu(III) pour chaque spectre. De plus, si le jeu de données est assez important, on peut considérer que le spectre de référence de Eu(II) seul obtenu par calcul est une bonne reproduction du spectre réel qui n'est pas accessible.

Conclusion

L'étude de la littérature a permis de faire un choix éclairé quant au montage expérimental à utiliser. Une cellule électrochimique classique à trois électrodes a été fabriquée sur le modèle des cellules « Tacussel ». Elle est utilisée avec des électrodes disques de métaux nobles ou de carbone vitreux comme électrode de travail, un fil de platine comme contre-électrode et un fil d'argent plongeant dans une solution de triflate d'argent comme électrode de référence. Cette dernière a montré une stabilité à +/- 10 mV durant plusieurs mois.

Lorsque nécessaire, les liquides ioniques sont préalablement séchés et la concentration d'eau est déterminée par titrage de Karl Fischer coulométrique. Sauf indication contraire, toutes les expériences sont réalisées dans une boîte-à-gants en surpression et sous atmosphère inerte d'argon ($[\text{H}_2\text{O}] < 10 \text{ ppm}$ et $[\text{O}_2] < 10 \text{ ppm}$).

Les techniques électrochimiques mises en œuvre sont des techniques classiques d'électrochimie analytique telles que la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie et le chronopotentiométrie. Ces techniques sont détaillées dans l'Annexe 3. Étant donné les temps caractéristiques de ces mesures, la rugosité des électrodes est négligée et, au cours de l'étude, la surface de l'électrode de travail sera assimilée à son aire géométrique. Il est impératif d'effectuer l'activation électrochimique de l'électrode dans une solution aqueuse de H_2SO_4 0,5 M préalablement à chaque expérience.

Par ailleurs, des techniques spectroscopiques ont également été mises en œuvre : spectroscopie d'absorption UV-Visible, spectroscopie de luminescence résolue en temps et spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS et XANES). Le principal défi est de maintenir au plus bas la teneur en eau du liquide ionique durant ces analyses. Pour cela, les expériences sont menées soit *in situ* dans la boîte-à-gants grâce à un système de fibres optiques soit hors boîte-à-gants en prenant alors soin de confiner les échantillons.

CHAPITRE A.3

OBJECTIFS DE LA THÈSE

La lecture de la littérature a permis de sélectionner des familles de liquides ioniques pertinentes dans le cadre de l'étude du comportement électrochimique des lanthanides. Elle a également révélé certaines précautions expérimentales nécessaires telles que le contrôle systématique de la concentration d'eau dans le liquide ionique. Enfin, les dispositifs expérimentaux et les méthodes analytiques qui seront exploités au cours de ce travail ont été décrits. Les données manquantes dans la littérature ont été identifiées et, sur cette base, deux objectifs principaux ont été fixés pour la présente étude.

Dans un premier temps, il s'agira d'étudier de manière détaillée la fenêtre électrochimique des liquides ioniques sélectionnés. Même si les bornes du domaine d'électro-inactivité de ces solvants sont décrites dans la littérature, les interactions entre l'électrode et l'électrolyte au sein de cette fenêtre le sont moins. Cette étude préliminaire se propose donc non seulement de vérifier les bornes de la fenêtre électrochimique, mais également d'étudier le comportement électrochimique des matériaux communément utilisés comme électrodes de travail. En particulier, une étude des réactions électrochimiques interfaciales ayant lieu dans le liquide ionique en l'absence de soluté sera menée.

Une fois la fenêtre électrochimique du solvant définie, il s'agira d'évaluer la possibilité d'exploiter ladite fenêtre de potentiel pour l'étude des différents degrés d'oxydation des lanthanides. La réduction de ces éléments à l'état métallique ne sera pas négligée mais une plus grande importance sera donnée à l'étude des autres degrés d'oxydation accessibles. Après avoir déterminé les couples redox susceptibles d'être étudiés, une étude spectro-électrochimique de certains de ces couples sera conduite. L'objectif de cette étude sera alors d'obtenir des données thermodynamiques, cinétiques et structurales qui viendront s'ajouter à celles déjà disponibles dans la littérature.

L'ensemble de ces données devrait alors permettre d'évaluer le bien-fondé de l'utilisation des liquides ioniques pour le recyclage des lanthanides.

PARTIE B :
COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE À
L'INTERFACE ÉLECTRODE/LIQUIDE IONIQUE

Introduction

Trois matériaux sont couramment employés pour constituer des électrodes de travail dites « inertes » dans les liquides ioniques : le platine, l'or et le carbone vitreux. Le choix de ce matériau peut avoir une influence sur la fenêtre électrochimique du solvant et sur la cinétique des transferts d'électrons pour certains couples électrochimiques [93]. Dans les liquides ioniques, il est communément admis que la fenêtre électrochimique du solvant est délimitée en réduction par la réduction du cation et en oxydation par l'oxydation de l'anion [100]. Toutefois, même en restant dans cette fenêtre de potentiel, le comportement de ces matériaux, généralement considérés comme inertes, n'est pas aussi trivial qu'attendu. En effet, sur les électrodes d'or et de platine, par exemple, des signaux de faibles intensités mais non négligeables sont observés avant l'oxydation de l'anion [101–104]. Dans la littérature, ces derniers sont souvent passés sous silence ou simplement mis en évidence sans autre explication. Avant de procéder à des études électrochimiques et afin de pouvoir en interpréter les résultats de manière pertinente, il est indispensable de connaître et de comprendre les phénomènes électrochimiques qui peuvent être liés au comportement du matériau d'électrode dans le liquide ionique.

Afin de mener à bien cette étude, un état des connaissances concernant le comportement interfacial du platine et de l'or en milieu liquide ionique a, dans un premier temps, été dressé. Il a ensuite été choisi de travailler dans le liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de N,N-triméthylbutylammonium ($[N_{4111}][NTf_2]$) qui a l'avantage de posséder une fenêtre électrochimique assez étendue (de -3,0 à +2,7 V vs Fc^+/Fc [61]). Le comportement des différentes électrodes a été étudié par voltampérométrie cyclique. Dans le cas de l'or et du platine, une étude approfondie a été menée en faisant varier notamment la concentration d'eau et de protons dans le liquide ionique afin de mettre en évidence la nature et le comportement des différentes espèces impliquées dans les signaux observés. Le rôle central de la formation d'oxyde métallique puis de la réduction de ces oxydes lors du balayage retour a notamment été mis en évidence.

CHAPITRE B.1

COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE À L'INTERFACE DU PLATINE ET DE L'OR : ÉTAT DE L'ART

Introduction

Ce chapitre est une revue des connaissances concernant les réactions électrochimiques interfaciales ayant lieu à la surface des électrodes de platine et d'or lors des expériences de voltampérométrie. Les réactions observées sont des réactions de formation d'oxyde ainsi que des réactions d'adsorption et de désorption des protons. Elles ont été largement étudiées en solution aqueuse mais assez peu en milieu liquide ionique. Les données rassemblées dans ce chapitre seront indispensables à la bonne compréhension des expériences de voltampérométrie qui seront ensuite réalisées en milieu liquide ionique avec ou sans soluté.

I. Comportement des électrodes d'or et de platine dans une solution aqueuse de H_2SO_4 0,5 M

Le comportement des électrodes de métaux nobles dans H_2SO_4 0,5 M a été très largement étudié. Comme le montrent les voltampérogrammes obtenus sur la figure 22, ces électrodes sont le siège de différents processus sur la plage de potentiel correspondant pourtant à la fenêtre électrochimique du solvant.

Les voltampérogrammes montrent trois zones distinctes correspondant à :

- L'adsorption d'oxygène à la surface de l'électrode et la formation d'oxydes d'or ou de platine (zone I)
- La réduction de l'oxyde précédemment formé (zone II)
- L'électrosorption de l'hydrogène à la surface de l'électrode, ce dernier phénomène étant peu visible sur or (zone III)

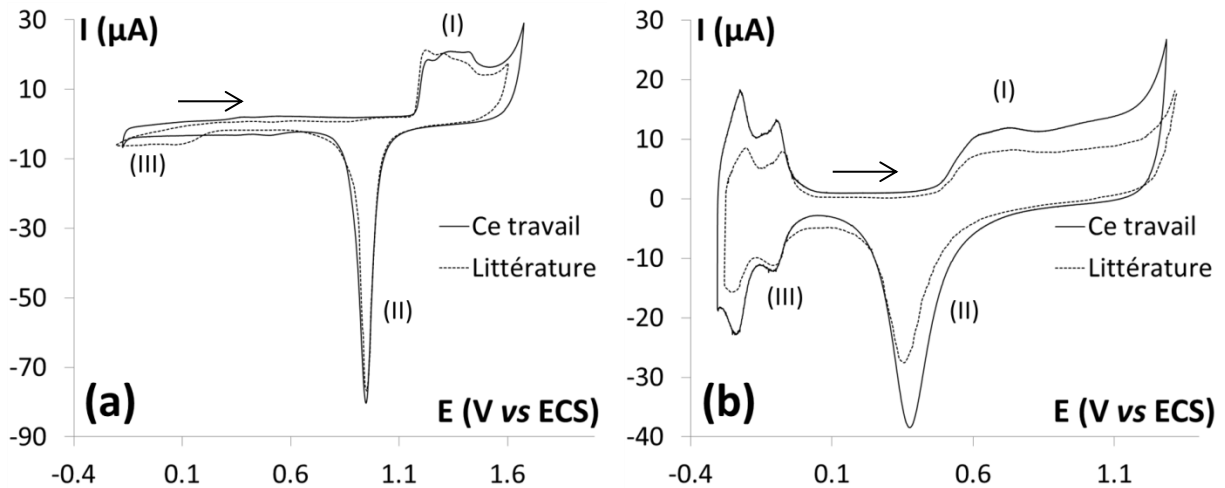


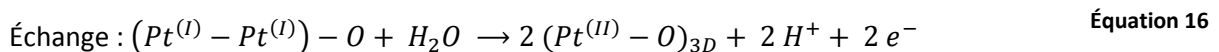
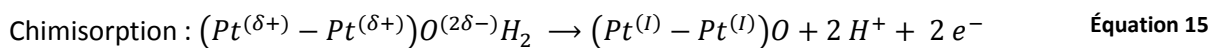
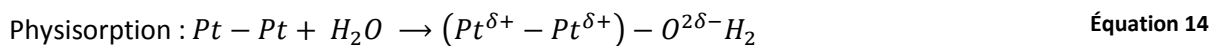
Figure 22 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode d'or (a) et de platine (b) ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en solution aqueuse de H_2SO_4 0,5 M à 100 mV/s et à température ambiante comparés à ceux de la littérature [91, 92].

1.1. Cas du platine

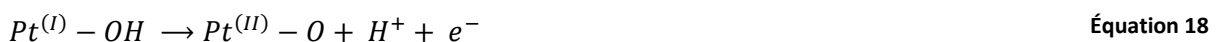
Le comportement électrochimique interfacial d'une électrode de platine dans une solution aqueuse de H_2SO_4 0,5 M a été étudié de manière très détaillée [105–107]. Lorsqu'on polarise l'électrode à des potentiels anodiques, des atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau viennent s'adsorber à la surface de l'électrode pour former une couche de Pt(I). La nature exacte de cette couche, PtOH ou (Pt-Pt)-O, est sujette à discussion. Dans les deux cas, sa formation est accompagnée du dégagement d'un proton par une molécule d'eau. Un mécanisme d'échange entre les atomes de platine et ceux de la monocouche d'oxygène mène alors à la formation d'un film compact et tridimensionnel d'oxyde de platine Pt-O. L'équation bilan de cette oxydation est donnée dans l'équation 13 et les deux mécanismes proposés sont détaillés dans les équations 14 à 18.



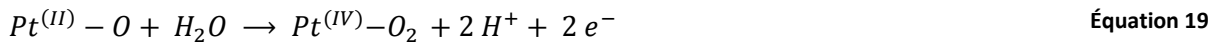
Mécanisme a [105]



Mécanisme b [106]



L'adsorption des atomes d'oxygène lors de la première étape est progressive et dans le mécanisme b, cette dernière se fait en trois étapes distinctes par la formation successive de Pt₄OH, Pt₂OH et finalement PtOH. Il est communément admis que la couche de PtO peut croître jusqu'à deux monocouches. Dans des conditions fortement oxydantes, il est alors possible d'oxyder le Pt(II) en Pt(IV) pour former de l'oxyde de Pt(IV), PtO₂, recouvrant le film de PtO [107] :



Durant le balayage inverse, les couches d'oxydes de platine sont réduites en une étape selon les équations 20 et 21 :



Au cours de ces cycles d'oxydation puis de réduction du platine, la surface de l'électrode se réarrange et les différents plans cristallographiques se reforment de manière homogène. Lorsque l'électrode est ensuite polarisée à des potentiels cathodiques, l'adsorption plus ou moins forte et la désorption des protons (équation 22) sur les différents sites cristallographiques possède alors une signature très particulière. Comme cela a été détaillé dans le chapitre A.2, c'est ce phénomène qu'on utilise préalablement aux expériences d'électrochimie pour obtenir un état de surface propre et reproductible [90].



1.2. Cas de l'or

Comme le montre la figure 22b, le comportement de l'or en solution aqueuse de H₂SO₄ est similaire. Toutefois, dans ce cas, l'oxydation de l'or est observée à un potentiel supérieur de 0,7 V par rapport à celle du platine. De plus, comme indiqué dans la littérature, l'activité catalytique de l'or vis-à-vis de l'adsorption réductrice des protons est moindre comparée à celle du platine. C'est d'ailleurs cette propriété qui vaut au platine son utilisation dans des dispositifs tels que les piles à combustible [108].

Si le comportement électrochimique interfacial des électrodes d'or et de platine est bien connu en solutions aqueuses, il n'est, à l'inverse, que très peu décrit dans les liquides ioniques, ce qui justifie l'étude qui suit.

II. Comportement électrochimique des électrodes usuelles en milieu liquide ionique : quelques données bibliographiques

Quelques auteurs font état de signaux observés entre les bornes de la fenêtre électrochimique du liquide ionique. En particulier, après ajout de 15 mM de HNTf₂, Aldous *et al.* [101] observent dans le liquide ionique un couple électrochimique quasi-réversible vers 0 V vs Ag⁺/Ag. Un couple irréversible est également observé dont le pic d'oxydation est situé vers 1,7 V vs Ag⁺/Ag sur platine comme sur or et le pic de réduction vers 0,5 V vs Ag⁺/Ag sur platine et 1,0 V vs Ag⁺/Ag sur or. Dans le cas du platine, une étude de la variation des pics situés vers 0 V en fonction de la concentration d'acide, ajouté sous forme de HNTf₂, et en fonction de la concentration de H₂ a été menée [101, 102]. Cette dernière semble indiquer que, comme en solution aqueuse d'acide sulfurique, ces pics sont liés à l'adsorption des protons sur la surface de platine. Dans le cas de fortes concentrations de protons, la réduction des protons en dihydrogène accompagnée d'un dégagement gazeux est observée par les auteurs. Au balayage retour, l'hydrogène est oxydé et les protons désorbés. Toutefois, ces signaux sont également visibles lorsque qu'aucun acide n'est ajouté et la provenance des protons n'est alors pas clairement établie. Il semble qu'un lien existe entre ces signaux et ceux observés à 1,0 V qui sont attribués par Compton *et al.* [101] à l'oxydation de l'anion du liquide ionique puis à la réduction d'un des produits de dégradation lors du balayage retour. Cependant ces espèces n'ont pas pu être formellement observées et rien ne permet d'étayer cette hypothèse.

En présence d'eau, et sur électrode d'or, Droessler *et al.* [109] observent l'augmentation de l'intensité du signal après 1,7 V et l'augmentation en intensité ainsi que le décalage en potentiel du pic vers 1,0 V vs Ag⁺/Ag. Ces signaux sont respectivement attribués à la formation, en deux étapes, d'une couche d'oxyde d'or et à la réduction de cette couche d'oxyde. Les équations associées sont :



Une réaction parallèle de dégradation de l'anion du liquide ionique n'est cependant pas exclue par les auteurs.

Conclusion

Le comportement des électrodes métalliques « inertes » a été très largement étudié dans des solutions aqueuses et en particulier dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique à 0,5 M. Il a été remarqué que l'or et le platine ont, dans ces conditions, des comportements similaires. Lors de la polarisation de l'électrode à des potentiels anodiques supérieurs à 0,6 V vs ECS mais inférieurs à celui de l'oxydation de l'eau en dioxygène, la formation d'une couche d'oxyde métallique est observée. Cette couche est réduite lors du balayage retour pour reformer le métal. Après régénération de la surface de platine, l'électrode est ainsi activée et l'adsorption des protons ainsi que la désorption de H_{ads} sont alors observées vers 0 V vs ECS, juste avant la réaction de réduction de l'eau en dihydrogène. Ces derniers signaux ne sont pas observés sur électrode d'or, ou alors dans une moindre mesure, puisque l'or ne présente pas les mêmes propriétés catalytiques vis-à-vis de la réduction des protons.

Dans les liquides ioniques, un comportement semblable est observé mais la nature des réactions associées reste sujette à discussion. Les résultats présentés dans le chapitre suivant visent donc une meilleure compréhension de ces phénomènes apparemment liés à des réactions électrochimiques interfaciales dans les liquides ioniques.

CHAPITRE B.2

COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES ÉLECTRODES USUELLES DANS LE LIQUIDE IONIQUE $[N_{4111}][NTf_2]$

Introduction

Les résultats obtenus au cours de ce travail visent à comprendre la nature des signaux observés dans le liquide ionique (LI) sans soluté ainsi que l'influence de différents paramètres sur les phénomènes qui les régissent. Dans un premier temps, le comportement des trois matériaux dans le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de N,N-triméthylbutylammonium ($[N_{4111}][NTf_2]$) préalablement séché ($[H_2O] < 50$ ppm i.e. 3,9 mM) est étudié. Au cours de ce chapitre, les concentrations d'eau seront données, dans la mesure du possible, en ppm et en mM. Étant donné la densité du liquide ionique $[N_{4111}][NTf_2]$ qui est de 1,41 à température ambiante et en négligeant la variation de densité du liquide ionique lorsque ce dernier se charge en eau, la conversion de l'une à l'autre de ces unités peut se faire ainsi : 1 ppm = 0,078 mM.

I. Comportement électrochimique des électrodes usuelles dans le liquide ionique $[N_{4111}][NTf_2]$ sec

I.1. Cas du platine

La fenêtre électrochimique du liquide ionique sec ($[H_2O] = 9$ ppm i.e. 0,7 mM) à une électrode de platine a été enregistrée (figure 23).

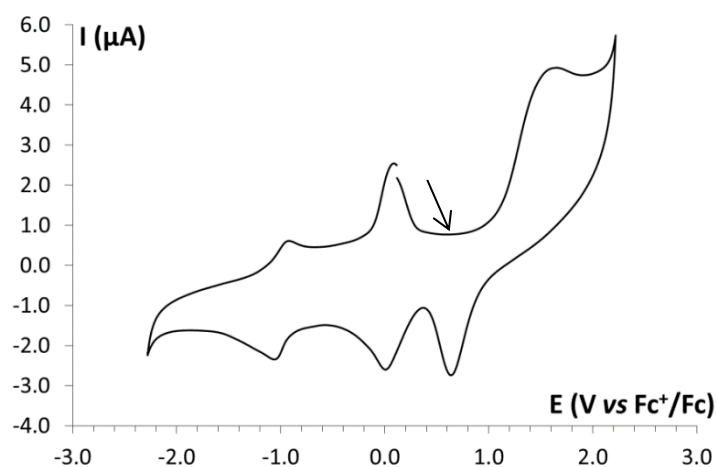


Figure 23 : Voltampérogramme de $[N_{4111}][NTf_2]$ sec ($[H_2O] = 9$ ppm, i.e. 0,7 mM) enregistré à une électrode disque de platine ($A = 0,0314$ cm²) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s

Elle s'étend de $-2,4$ à $+2,4$ V vs Fc^+/Fc , pour un courant de coupure de 1 mA/cm^2 . Il est généralement admis que ce domaine d'électroactivité est délimité par l'oxydation de l'anion NTf_2 et par la réduction du cation N_{4111} [52]. Il apparaît ensuite sur la figure 23 que trois couples peuvent être mis en évidence par le voltampérogramme du LI à une électrode de platine. Le couple vers $-1,0$ V vs Fc^+/Fc est attribué aux traces d'oxygène dissous dans le liquide ionique, et ce malgré la manipulation sous atmosphère d'argon [80]. L'intensité des pics anodique et cathodique peut d'ailleurs être atténuée par un bullage préalable et prolongé d'argon sec dans la cellule.

La figure 24 montre une série de voltampérogrammes enregistrés en augmentant la valeur du potentiel de renversement anodique (E_a). La concentration d'eau résiduelle dans ce liquide ionique est de 20 ppm i.e. 1,6 mM. Le premier balayage correspond au domaine de $-0,4$ V à $+0,9$ V vs Fc^+/Fc (courbe rouge foncé) puis on augmente peu à peu jusqu'à balayer de $-0,4$ V à $+2,3$ V vs Fc^+/Fc (courbe noire). Le sens de balayage des potentiels est orienté dans le sens cathodique à partir du potentiel à circuit ouvert ($E_{oc} = 0,2$ V). Lorsque $E_a = 0,9$ V vs Fc^+/Fc , le voltampérogramme est relativement plat et on peut juste discerner les signaux (3a) et (4a) vers 0,0 V. Lorsqu'on augmente E_a , le pic (1a) apparaît vers 1,0 V. Ce dernier pic atteint un maximum à 1,7 V. L'augmentation de E_a de 0,9 à 1,7 V s'accompagne d'une augmentation de l'intensité des pics (3a) et (4a) qui semblent donc être liés à l'oxydation (1a). Pour $E_a \geq 1,7$ V, un pic de réduction noté (2) apparaît vers 0,6 V dont l'intensité augmente avec E_a . Ces observations sont en bon accord avec celles trouvées dans la littérature pour des liquides ioniques de la même famille [101–103, 110].

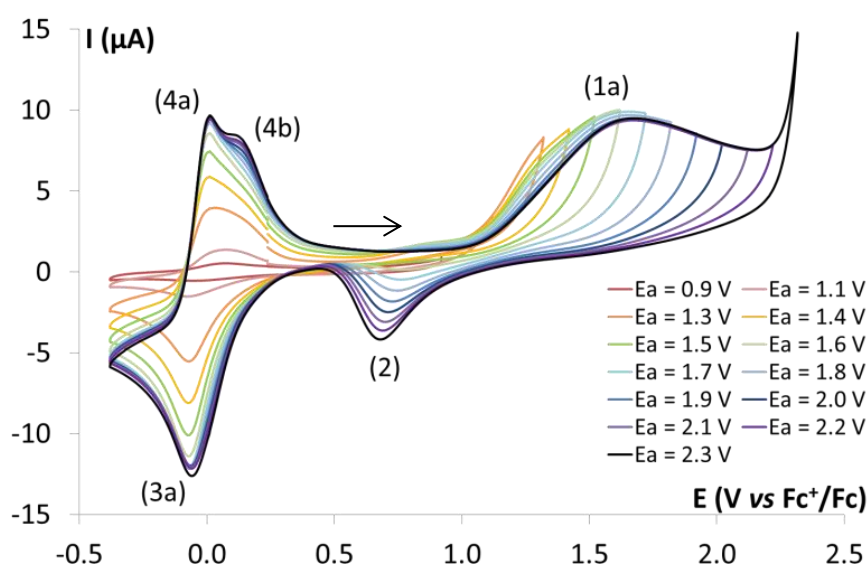


Figure 24 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ ($[H_2O] = 20$ ppm, i.e. 1,6 mM) à une électrode de Pt disque ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes valeurs de potentiel de renversement anodique E_a .

Comme indiqué dans la partie précédente, le comportement du platine dans des solutions aqueuses de H₂SO₄ a été largement étudié et montre de nombreuses similitudes avec le comportement observé dans le liquide ionique [N₄₁₁₁][NTf₂]. Par analogie, on peut donc attribuer le pic (1a) à l'oxydation du platine et le pic (2) à la réduction de l'oxyde de platine ainsi formé. Motobayashi *et al.* [111] ont montré grâce à la spectroscopie d'absorption infrarouge amplifiée de surface (SEIRAS) que lorsqu'une électrode d'or était polarisée positivement dans le liquide ionique [BMIm][NTf₂], les molécules d'eau résiduelles du liquide ionique avaient tendance à se condenser à la surface de l'électrode. Ainsi, même avec une concentration d'eau relativement faible, la concentration locale au voisinage de l'électrode peut permettre la dissociation des molécules d'eau pour former une monocouche d'oxygène à la surface (équations 14 et 15 ou équation 17) puis la formation d'une couche d'oxyde de platine (équation 16 ou 18). Le pic (1a) pourrait donc correspondre à ce phénomène. Toutefois, le pic (2) n'apparaît que lorsque le potentiel de renversement cathodique est supérieur à 1,7 V vs Fc⁺/Fc. Il semblerait donc que le pic (1a) corresponde en fait à deux phénomènes distincts mais confondus sur le voltampérogramme. En s'appuyant sur les études menées sur l'oxydation du platine dans H₂SO₄, il s'agit probablement d'un mécanisme d'oxydation en deux étapes débutant avec la formation d'une monocouche d'oxyde à la surface de l'électrode (équations 14 et 15) suivie de la formation d'un réseau tri-dimensionnel d'oxyde de platine PtO (équation 16) et/ou PtO₂ (équation 19) qui sont réduits à 0,6 V lors du balayage retour (équations 20 et 21).

1.1.1. Cinétique de formation de la couche d'oxyde : influence du temps de polarisation

La cinétique de la réaction d'oxydation du platine a été étudiée en appliquant un potentiel de +2,3 V vs Fc⁺/Fc à l'électrode de travail pendant différentes durées avant de procéder à un balayage en potentiel de +2,3 V à -0,9 V. Comme le montre la figure 25, la charge intégrée sous le pic de réduction (2) varie de manière logarithmique avec le temps d'électrolyse à +2,3 V. Ce comportement est en accord avec celui observé pour l'oxydation et la réduction de l'oxyde de platine [112]. Le même comportement est observé par Walsh *et al.* [104] dans le liquide ionique trifluoromethanesulfonate de diéthylméthylammonium ([dema][OTf]).

Par ailleurs, il peut être remarqué sur les voltampérogrammes de la figure 24 que la charge intégrée sous le pic de réduction à 0,6 V est bien inférieure à la charge intégrée sous le pic d'oxydation. Toutefois, le choix de la ligne de base pour l'intégration du signal en oxydation étant arbitraire il est difficile de donner une analyse quantitative de ces charges avec une erreur raisonnable. Néanmoins, la charge intégrée en oxydation est systématiquement supérieure à celle

intégrée en réduction. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette différence. Soit l'une des étapes de formation de l'oxyde de platine est irréversible, soit une autre réaction d'oxydation entre en compétition avec la formation de l'oxyde de platine. Or, la réduction incomplète de la couche d'oxyde formée devrait mener à la croissance d'un film d'oxyde et à la passivation progressive de l'électrode au fur et à mesure des cycles qui n'est pas observée. Ainsi cette différence de charge est attribuée à l'oxydation de l'eau en dioxygène (équation 26) en compétition avec la formation de l'oxyde de platine :



L'oxygène formé lors de cette réaction n'est pas réduit lors du balayage retour entre +2,3 et -0,5 V vs Fc⁺/Fc, ce qui n'est pas surprenant puisque la réduction de l'oxygène en ion superoxyde a été étudié en milieu liquide ionique et intervient vers -1,2 V vs Fc⁺/Fc [80, 113]. La formation de l'oxygène et celle de l'oxyde de platine ayant lieu sur la même plage de potentiel, il est difficile de préciser si la réaction d'oxydation de l'eau a lieu sur la surface de platine ou sur une couche d'oxyde conductrice.

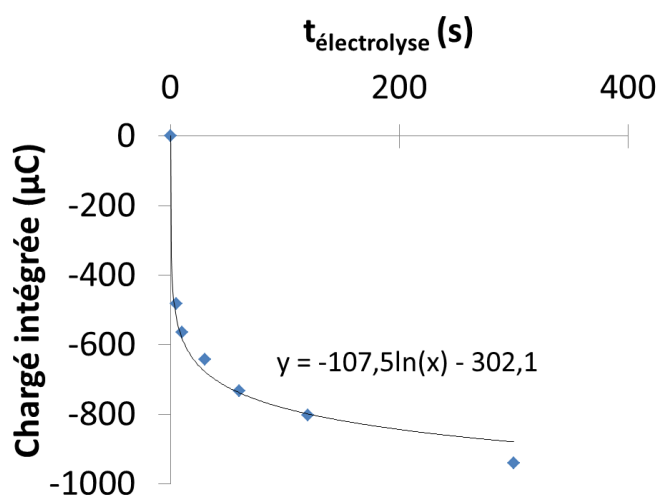


Figure 25 : Charge intégrée sous le pic (2) en fonction du temps d'électrolyse à 2,3 V vs Fc⁺/Fc (balayage en potentiel à 100 mV/s de 2,3 V à -0,9 V après électrolyse). Données enregistrées à une électrode de platine disque (A = 0,0314 cm²) à 40°C.

On remarque également une corrélation entre la vague d'oxydation (1a) et l'apparition des pics (3a) et (4a) situés à 0 V vs Fc⁺/Fc. Par analogie avec les études menées sur électrode de platine en milieu H₂SO₄ aqueux, ces pics sont attribués respectivement à l'adsorption et la désorption des protons sur la surface de platine [102, 103]. Cette interprétation est cohérente avec les réactions proposées précédemment. En effet, lorsque l'électrode est polarisée positivement, des molécules d'eau se concentrent à l'interface électrode/électrolyte. La formation d'oxyde de platine et l'oxydation directe des molécules d'eau en dioxygène vont former des protons susceptibles de

s'accumuler dans la couche de diffusion et donc d'interagir avec la surface de platine. Comme dans le cas de l'acide sulfurique, l'observation de ces signaux est aussi la conséquence de l'activation de l'électrode de platine par l'application de cycles successifs d'oxydation et de réduction qui permettent de former une surface de platine renouvelée et homogène. Dans H₂SO₄ 0,5 M, on observe différents pics d'adsorption et de désorption liés à des protons plus ou moins fortement adsorbés sur la surface de platine [114]. Clavilier *et al.* attribuent également ces différents pics l'adsorption de protons sur différents sites cristallographiques du platine [90, 115, 116]. Dans le cas présent, pour un potentiel de renversement anodique E_a supérieur à 1,7 V vs Fc⁺/Fc, un épaulement noté (4b) apparaît et son intensité augmente à mesure qu'on augmente E_a. Cet épaulement peut donc être attribué à la désorption (équations 28 et 29) de protons faiblement ($H_{ads, w}^{\bullet}$) ou fortement ($H_{ads, s}^{\bullet}$) adsorbés, selon l'équation 27, sur la surface de platine :



Il est à noter que dans ces conditions, on ne discerne pas les deux types de protons sur le signal d'adsorption. Lorsque le balayage en potentiel est limité à +1,0 V vs Fc⁺/Fc, ces signaux disparaissent peu à peu puisque la formation de protons lors de l'oxydation de l'eau n'a plus lieu. De plus, l'électrode est susceptible de se désactiver, par exemple par adsorption d'un cation du liquide ionique à sa surface.

1.2. Cas de l'or

La figure 26 montre les voltampérogrammes enregistrés à une électrode d'or en augmentant le potentiel de renversement anodique E_a. On remarque de nombreuses similitudes avec les observations faites à une électrode de platine. On attribue les pics (1a') et (2') respectivement à la formation d'oxyde d'or et à sa réduction. Comme pour le platine, l'intensité du pic (2') augmente lorsqu'on augmente E_a au-delà de 1,7 V vs Fc⁺/Fc, confirmant ainsi la formation progressive d'une couche d'oxyde d'or à ces potentiels. Malgré l'absence de propriétés catalytiques de l'or vis-à-vis de la réduction des protons et de l'oxydation de l'hydrogène, on remarque tout de même l'apparition des signaux (3') et (4') respectivement à -0,35 et +0,04 V vs Fc⁺/Fc pour les valeurs de E_a supérieures à 1,7 V vs Fc⁺/Fc. Ils sont toutefois moins intenses et le couple n'est pas réversible comme sur platine. Il est intéressant de remarquer que les similitudes entre les comportements électrochimiques de ces deux matériaux d'électrode sont plus importantes dans [N₄₁₁₁][NTf₂] qu'en solution aqueuse d'acide sulfurique (figure 22). Le tableau 9 récapitule, à la fin de ce chapitre, toutes les valeurs relevées en voltampérométrie cyclique pour l'or et le platine.

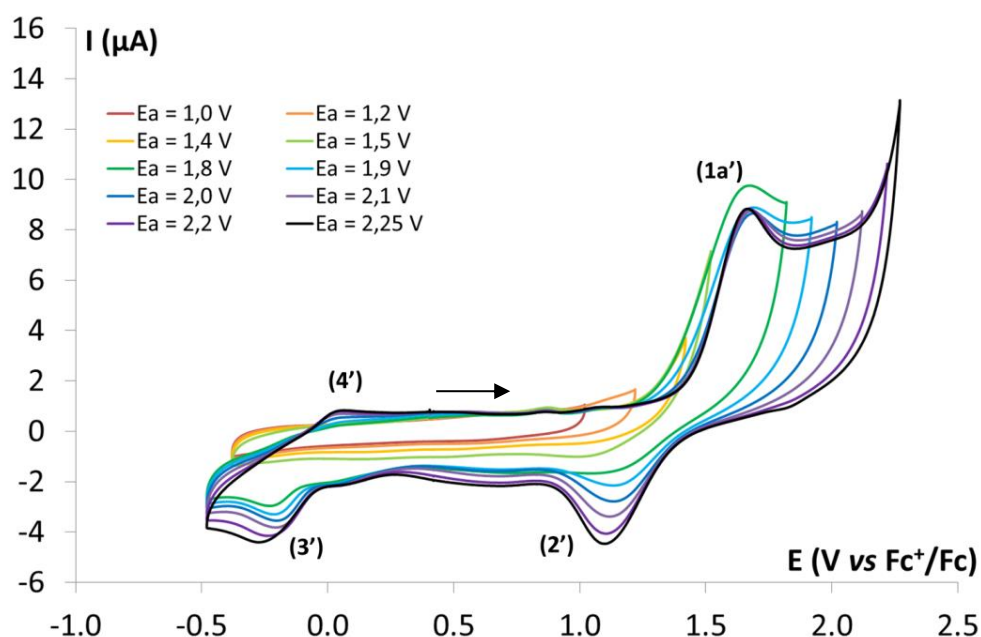


Figure 26 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ ($[H_2O] = 15 \text{ ppm}$, i.e. $1,2 \text{ mM}$) à une électrode de Au ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes valeurs de potentiel de renversement anodique E_a .

1.3. Cas du carbone vitreux

Afin de confirmer la nature des signaux observés, des voltampérogrammes cycliques ont également été enregistrés sur un matériau d'électrode inerte et non métallique : le carbone vitreux. La figure 27 montre qu'excepté une forte composante capacitive, aucun signal significatif n'est visible sur le voltampérogramme enregistré à une électrode de carbone vitreux. Cette observation confirme que les signaux observés sur platine et sur or sont liés à la nature métallique des électrodes capables de former des oxydes et non à des impuretés du liquide ionique. Il est à noter que l'aire de l'électrode de carbone vitreux est plus importante que celle des électrodes d'or et de platine ($0,0707 \text{ cm}^2$ contre $0,0314 \text{ cm}^2$) et qu'il faut donc comparer les densités de courant avec les expériences précédentes. L'insert de la figure 27 représente la densité de courant lors des expériences de voltampérométrie et permet donc de comparer les 3 électrodes.

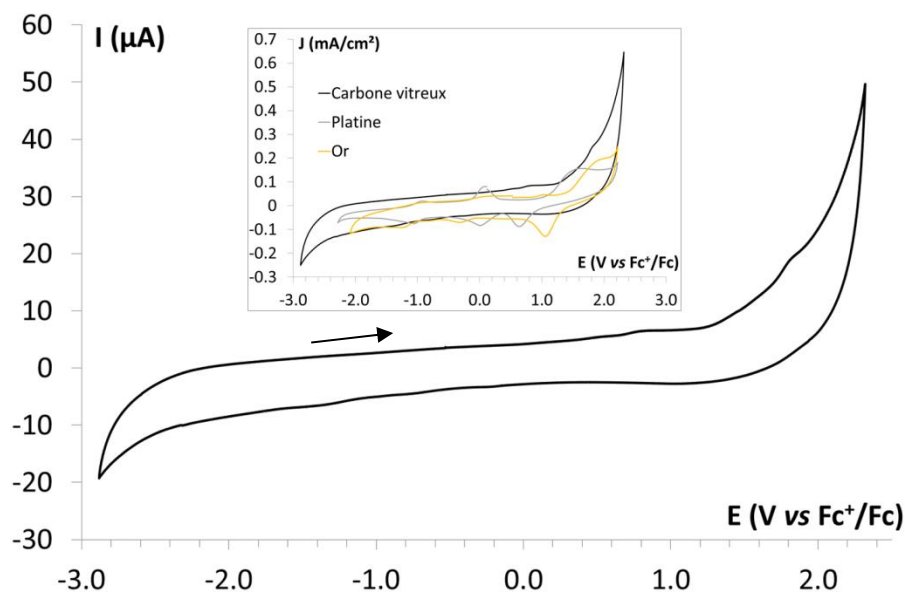


Figure 27 : Voltampérogramme enregistré dans $[N_{4111}][NTf_2]$ ($[H_2O] = 15$ ppm, i.e. 1,2 mM) à une électrode de carbone vitreux ($A = 0,0707$ cm²) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s.

Insert : Comparaison (en densité de courant) avec les électrodes de Pt et Au.

II. Influence de la concentration d'eau dans le liquide ionique

II.1. Cas du platine

La figure 28 montre les voltampérogrammes enregistrés sur platine pour des concentrations croissantes d'eau par ajout d'un liquide ionique contenant une concentration d'eau importante ($[H_2O] = 4500$ ppm, i.e. 350 mM). Après 1,0 V vs Fc^+/Fc , deux phénomènes sont désormais clairement visibles en oxydation : un premier signal (1a) de faible intensité entre 1,0 et 1,7 V vs Fc^+/Fc et un second signal (1b) dont l'intensité est 10 fois supérieure à celle du pic observé dans le liquide ionique sec. Le zoom présenté sur la figure 28b permet de suivre la variation du signal (1a). On y observe que le maximum du pic se décale vers des potentiels plus cathodiques de $E_p = 1,7$ V vs Fc^+/Fc pour $[H_2O] = 48$ ppm jusqu'à $E_p = 1,1$ V vs Fc^+/Fc pour $[H_2O] = 4500$ ppm. Cependant, l'intensité et la charge intégrée restent relativement constantes sur cette large gamme de concentrations d'eau. Ainsi, le facteur limitant ce signal semble être la surface de l'électrode et non la concentration d'eau dans le liquide ionique. Le pic (1b) se décale quant à lui vers des potentiels plus anodiques ($E_p = 2,3$ V vs Fc^+/Fc pour $[H_2O] = 4500$ ppm) et son intensité augmente de manière significative avec la concentration d'eau dans le liquide ionique. Quelques valeurs d'intensité et de potentiels sont réunies dans le tableau 9, à la fin de ce chapitre.

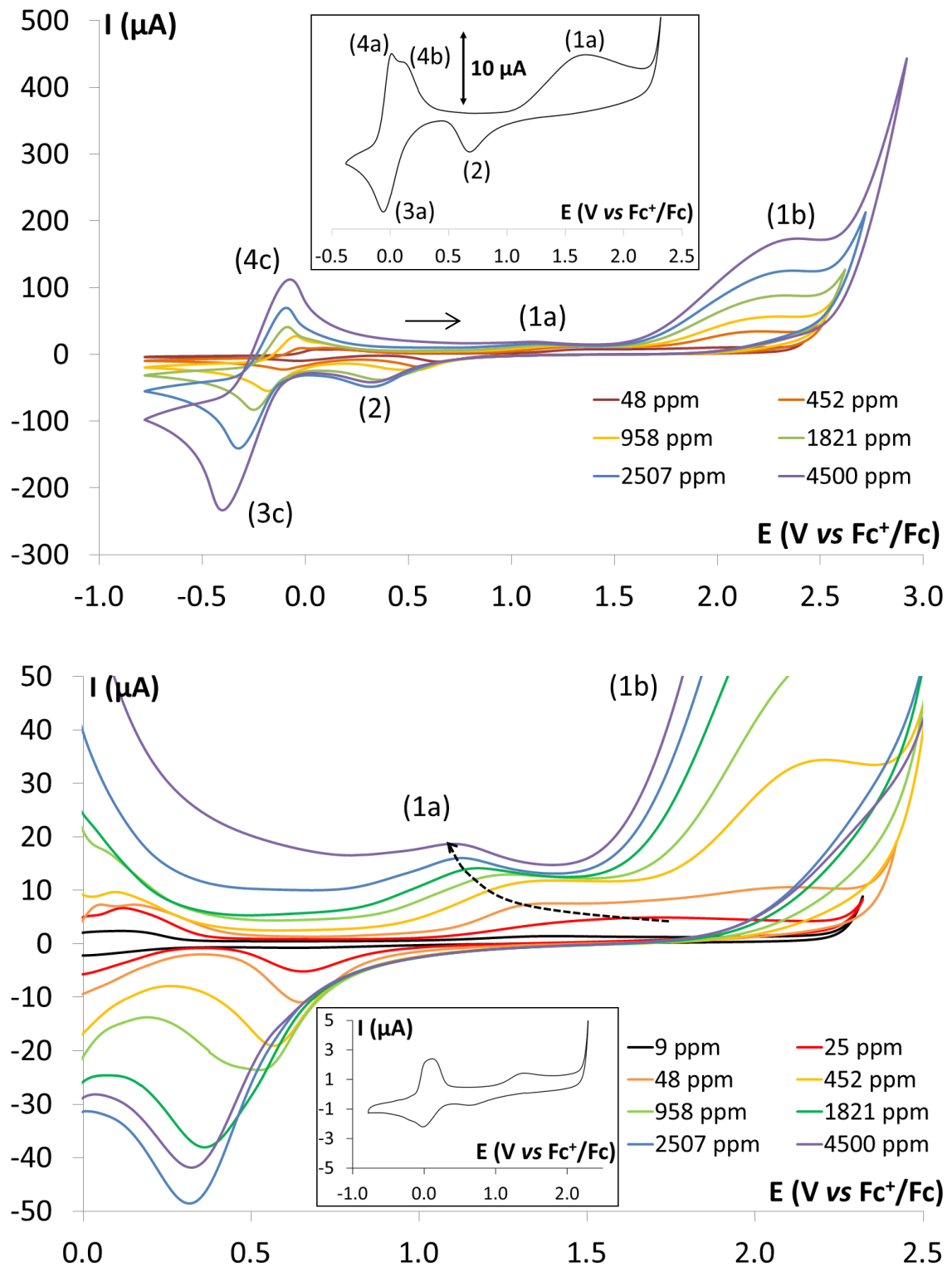


Figure 28 : (a) Voltampérommes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations d'eau dans le liquide ionique.

Insert : Voltampéromme enregistré dans le liquide ionique avec $[\text{H}_2\text{O}] = 20 \text{ ppm}$.

(b) Zoom sur le pic (1a).

Insert : Voltampéromme enregistré dans le liquide ionique avec $[\text{H}_2\text{O}] = 9 \text{ ppm}$.

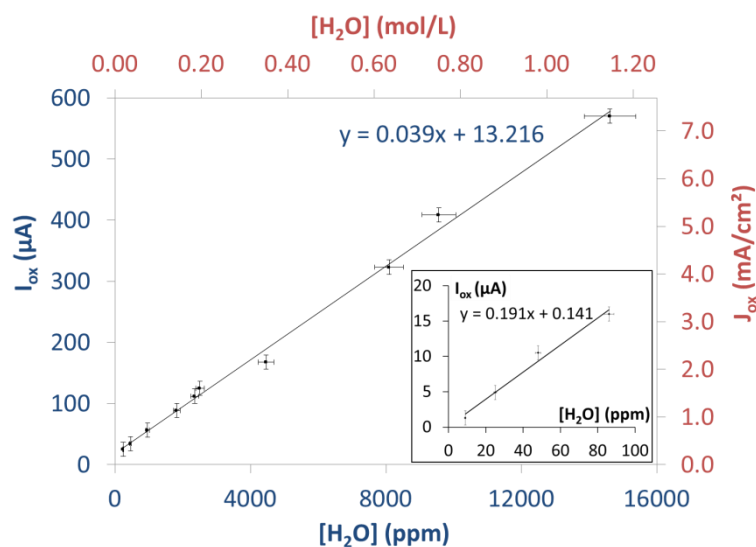


Figure 29 : Variation de l'intensité du pic (1b) en fonction de la concentration d'eau dans le liquide ionique (en ppm ou en mol/L) dans la gamme 200 – 15000 ppm. Aucune soustraction du courant résiduel n'a été effectuée.

Insert : Mêmes données dans la gamme de 0 à 100 ppm.

La figure 29 montre que l'intensité du pic (1b) évolue de manière linéaire avec la concentration d'eau. Ceci semble confirmer l'hypothèse formulée précédemment d'une réaction directement liée à l'eau et ce pic peut donc être attribué à l'oxydation directe de l'eau en dioxygène selon l'équation 26. Par ailleurs, on peut noter une rupture de pente entre 100 et 200 ppm (insert de la figure 29). En effet, dans la gamme 0 – 100 ppm, la pente est de 0,191 $\mu A/ppm$ contre 0,039 $\mu A/ppm$ dans la gamme 200 – 15000 ppm. Ce changement de pente pourrait correspondre à une concentration critique au-dessus de laquelle l'eau forme des agrégats dans le liquide ionique [71, 117, 118], ce qui modifie les propriétés électrochimiques et de transport. Quoi qu'il en soit, deux phénomènes distincts sont en présence : le premier, noté (1a), est un phénomène électrochimique interfacial contrôlé par la surface de l'électrode alors que le deuxième, noté (1b), est contrôlé par la diffusion de molécules d'eau depuis le *bulk*. À partir d'une certaine concentration d'eau, le premier phénomène devient négligeable devant le second. Il est à noter que la mesure de l'intensité du pic (1b) permet ainsi un dosage en première approximation de la concentration d'eau dans le liquide ionique sans faire appel à la méthode de Karl Fischer (figure 29).

La figure 28 montre également la variation du pic de réduction (2) dont le maximum se décale de 0,7 V à 0,3 V vs Fc^+/Fc lorsque la concentration d'eau augmente de 25 à 4500 ppm. Son intensité augmente et le signal s'élargit. En effet, pour le liquide ionique sec ($[H_2O] = 25$ ppm), le pic de réduction s'étend sur une gamme de 0,6 V d'amplitude (de 1,0 à 0,4 V vs Fc^+/Fc). Pour une concentration d'eau de 4500 ppm, le pic de réduction existe sur une large gamme de potentiel (de

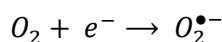
1,0 à 0,0 V vs Fc⁺/Fc). La littérature mentionne l'existence de deux formes différentes de l'oxyde de platine : un oxyde hydraté et poreux (oxyde β) est observé lors de l'oxydation du Pt dans H₂SO₄ à des potentiels supérieurs à 1,6 V vs ERH [119]. Cet oxyde est réduit à un potentiel plus cathodique que l'oxyde compact (oxyde α). Cela pourrait expliquer le déplacement et l'élargissement du pic lors de l'augmentation de la concentration d'eau. À la réduction d'une couche compacte d'oxyde α, on ajoute progressivement la réduction d'une couche poreuse et hydratée d'oxyde β. Le caractère poreux de cette couche pourrait alors permettre la diffusion des molécules d'eau jusqu'à l'électrode et la croissance des couches, ce qui peut expliquer l'augmentation de l'intensité du pic de réduction (2). La présence de deux pics distincts lors de la réduction de la couche d'oxyde de platine peut également avoir une autre explication. En effet, Le Naour [91] a observé en solution aqueuse de NaClO₄ que le potentiel et l'intensité du pic de réduction de l'oxyde dépendent fortement du pH de la solution. Plus précisément, on observe deux pics de réduction : le premier est prédominant pour des pH neutres et le deuxième est prédominant à pH acide. Dans le cas présent, l'oxydation directe de l'eau lors de la polarisation anodique de l'électrode génère des protons capables de modifier localement le pH de la couche de diffusion de l'électrode. Ce changement de pH pourrait alors faire varier le potentiel de la réaction de réduction. Cette explication n'est pas incompatible avec la précédente et le pH de la solution de NaClO₄ est également susceptible de favoriser la formation préférentielle d'oxyde α ou β.

Si la charge intégrée sous le pic de réduction (2) augmente avec la concentration d'eau, cette dernière semble atteindre un palier. L'intensité de ce pic pour [H₂O] = 2507 ppm est même supérieure à l'intensité du pic pour [H₂O] = 4500 ppm. De plus, cette augmentation n'est en rien comparable avec celle de la charge intégrée sous le pic d'oxydation (1b). Cette observation confirme que le signal (1b) est la résultante de deux phénomènes : la croissance de la couche d'oxyde et l'oxydation directe de l'eau. Sur la base de ces observations et des mécanismes proposés dans la littérature en solutions aqueuses [105, 106] on peut donc associer les réactions suivantes aux différents signaux observés :



Si la formation d'O₂ n'a pas pu être formellement détectée par spectrométrie de masse, probablement du fait de la solubilité du dioxygène dans le liquide ionique, on observe cependant la formation de bulles lors de l'électrolyse à 1,9 V vs Fc⁺/Fc d'une solution saturée en O₂. La formation

de dioxygène a été mise en évidence par voltammétrie : la figure 30 montre les voltampérogrammes linéaires réalisés entre -0,6 et -1,6 V vs Fc⁺/Fc après différents temps de pré-électrolyse à 1,9 V vs Fc⁺/Fc. On y observe clairement une augmentation du pic de réduction à -1,2 V vs Fc⁺/Fc avec le temps de pré-électrolyse. Or, ce pic est attribué à la réduction du dioxygène. En effet, la littérature indique que la réduction de dioxygène en ion superoxyde a lieu dans des liquides ioniques similaires [80, 113] entre -1,1 et -1,3 V vs Fc⁺/Fc selon l'équation 30 :



Équation 30

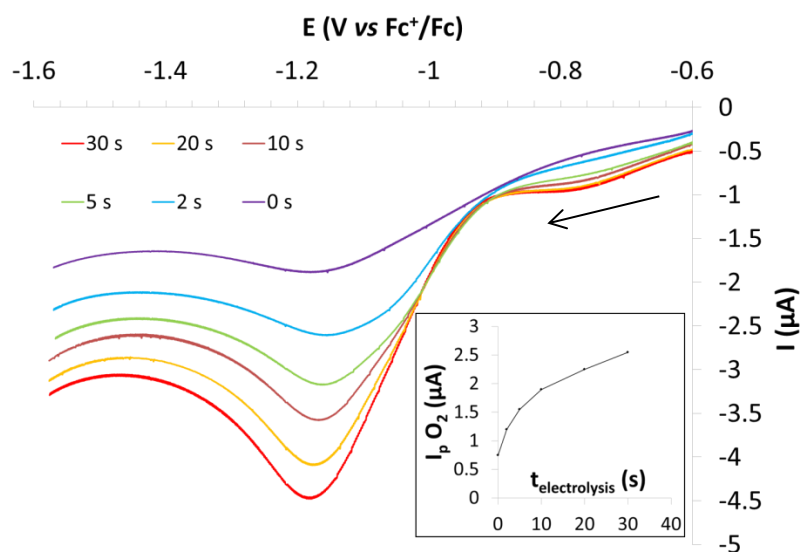


Figure 30 : Voltampérogrammes linéaires enregistrés à une électrode de platine ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) dans [N₄₁₁₁][NTf₂] humide ($[\text{H}_2\text{O}] = 1750 \text{ ppm}$) de -0,6 V à -1,6 V vs Fc⁺/Fc après différents temps d'électrolyse à 1,9 V vs Fc⁺/Fc et réduction des protons à -0,6 V vs Fc⁺/Fc durant 1 minute.

Insert : Intensité du pic de réduction en fonction du temps de pré-conditionnement à 1,9 V vs Fc⁺/Fc.

Il faut toutefois noter qu'entre la phase de pré-électrolyse et la voltampérométrie linéaire, le potentiel est fixé à -0,6 V vs Fc⁺/Fc durant 1 minute afin de permettre la réduction des protons évitant ainsi la superposition des deux signaux de réduction en ne gardant que la contribution de l'oxygène. On peut également ajouter que le rapport entre les intensités liées à la réduction des protons à -0,6 V et la réduction de l'oxygène à -1,2 V vs Fc⁺/Fc reste constant quel que soit le temps d'électrolyse. Cela tend à confirmer la nature de la réaction de formation de l'oxygène qui produit à la fois de l'oxygène et des protons. En revanche, ces résultats ne permettent pas de préciser si l'oxydation de l'eau a lieu sur l'électrode de platine par diffusion à travers la couche d'oxyde ou si cette réaction a lieu directement sur l'oxyde de platine.

Les intensités du couple de pics (3c) et (4c) augmentent également de manière significative avec la concentration d'eau, ce qui est cohérent avec la formation de protons par oxydation directe de

l'eau. On peut également noter que pour des concentrations d'eau élevées ([H₂O] > 200 ppm), l'épaulement au pic d'oxydation (4b) (figure 24) n'est plus visible. C'est encore une fois une indication que les réactions interfaciales d'adsorption et de désorption des protons sont masquées par les phénomènes diffusifs. On observe ainsi la réduction des protons en hydrogène :



II.2. Cas de l'or

La figure 31 souligne la grande similitude entre le comportement électrochimique des électrodes de platine et d'or dans les liquides ioniques. En effet, lorsque la concentration d'eau dans le liquide ionique augmente, on y remarque un décalage du pic d'oxydation (1a') vers des potentiels plus cathodiques et une légère augmentation de son intensité. De même, le maximum du pic de réduction (2') se décale de 1,1 V vs Fc⁺/Fc pour [H₂O] = 15 ppm à 0,9 V vs Fc⁺/Fc pour [H₂O] = 1840 ppm. Ces résultats sont en bon accord avec ceux publiés par Droessler *et al.* [109]. La figure 31 semble indiquer que la borne anodique du solvant décroît à mesure qu'on ajoute de l'eau. On voit toutefois sur la figure 32 que le signal (1b') correspond à un pic d'oxydation dont le potentiel est très proche de la borne anodique du liquide ionique. Malgré la proximité de ces deux processus, il semble que le signal (1b') corresponde à la deuxième étape de formation de l'oxyde d'or Au₂O₃ (équation 24). Par ailleurs, on remarque que la charge intégrée sous le pic d'oxydation (1b') est nettement supérieure à celle intégrée sous le pic (2). De plus, les pics (3a') et (3c') correspondant à l'adsorption et à la réduction des protons en dihydrogène voient également leur intensité augmenter de manière significative avec l'augmentation de la concentration d'eau dans le liquide ionique. On peut donc en déduire que, comme sur électrode de platine, le pic d'oxydation (1b') ne correspond pas seulement à la deuxième étape de formation de l'oxyde d'or mais également à l'oxydation directe de l'eau qui génère des protons.

Comme attendu, sur électrode d'or, l'oxydation de l'hydrogène lors du balayage retour n'est pas observée. L'insert sur la figure 32 montre les charges intégrées sous les pics (1b') et (3c') en fonction de la concentration d'eau. Les deux courbes se superposent assez bien jusqu'à une concentration d'eau de 2000 ppm. Il semblerait que la formation d'oxyde soit limitée à quelques couches. Le courant qui circule entre 2,0 et 2,7 V vs Fc⁺/Fc correspondrait donc majoritairement à l'oxydation de l'eau en dioxygène. Pour des concentrations d'eau supérieures à 2000 ppm, la formation de bulles de gaz est d'ailleurs visible lors de l'électrolyse à des potentiels supérieurs à 2,0 V vs Fc⁺/Fc.

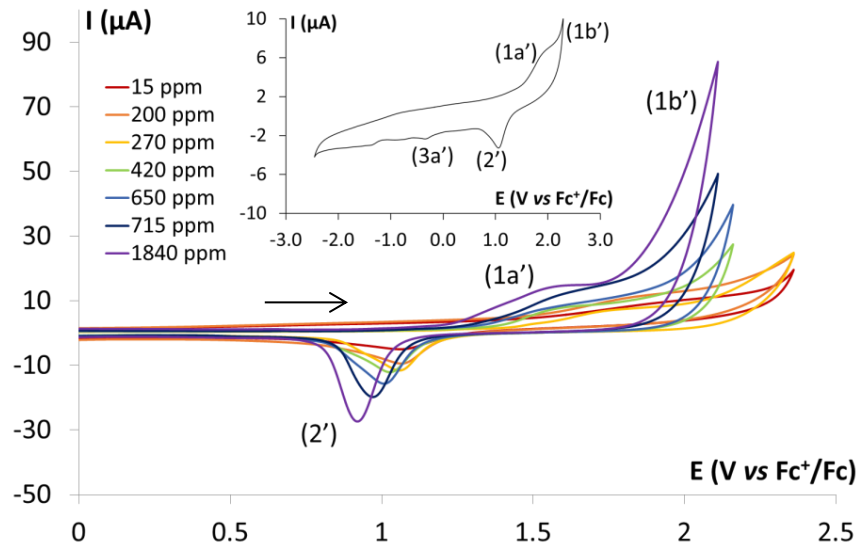


Figure 31 : Voltampérométrie enregistrée dans $[N_{4111}][NTf_2]$ à une électrode d'or ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations d'eau dans le liquide ionique.

Insert : Voltampérométrie enregistrée pour $[\text{H}_2\text{O}] = 15 \text{ ppm}$ (i.e. $1,2 \text{ mM}$)

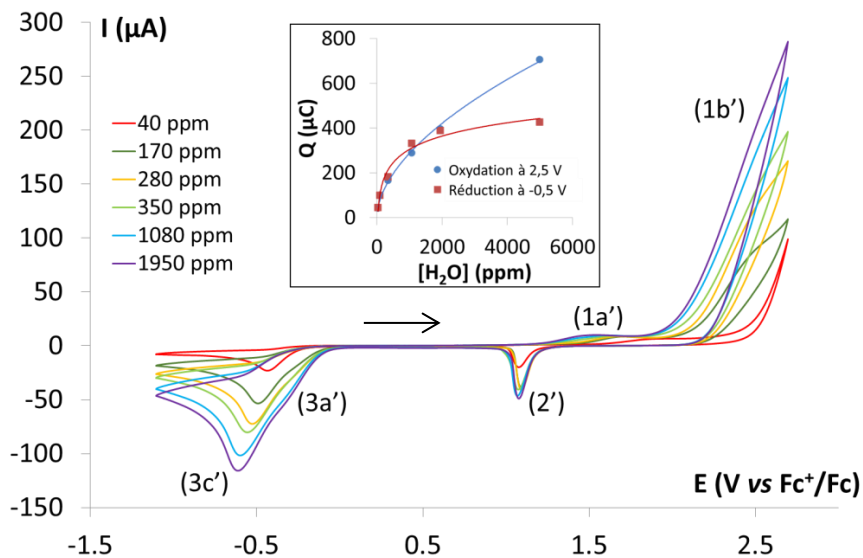
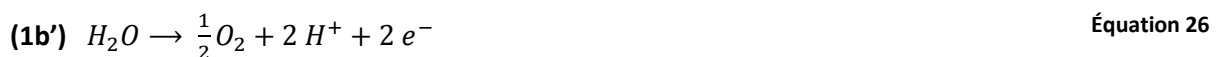
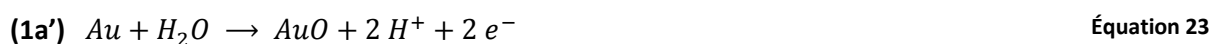


Figure 32 : Voltampérométrie enregistrée dans $[N_{4111}][NTf_2]$ à une électrode d'or ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations d'eau dans le liquide ionique et des potentiels de renversement anodique jusqu'à $2,7 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$.

Toutes ces observations permettent de compléter le mécanisme proposé par Droessler [109] :



II.3. Cas du carbone vitreux

Comme le montre la figure 33, la présence d'eau en faibles concentrations n'est pas détectable par voltampérométrie cyclique à une électrode de carbone vitreux. L'augmentation de l'intensité entre 1,0 et 2,5 V vs Fc⁺/Fc n'intervient qu'à partir d'une concentration d'eau de 400 ppm. Pour [H₂O] = 2000 ppm, l'intensité du pic à 2,4 V vs Fc⁺/Fc n'est que d'environ 0,42 mA/cm² contre 2,8 mA/cm² sur platine pour une concentration d'eau de 1821 ppm.

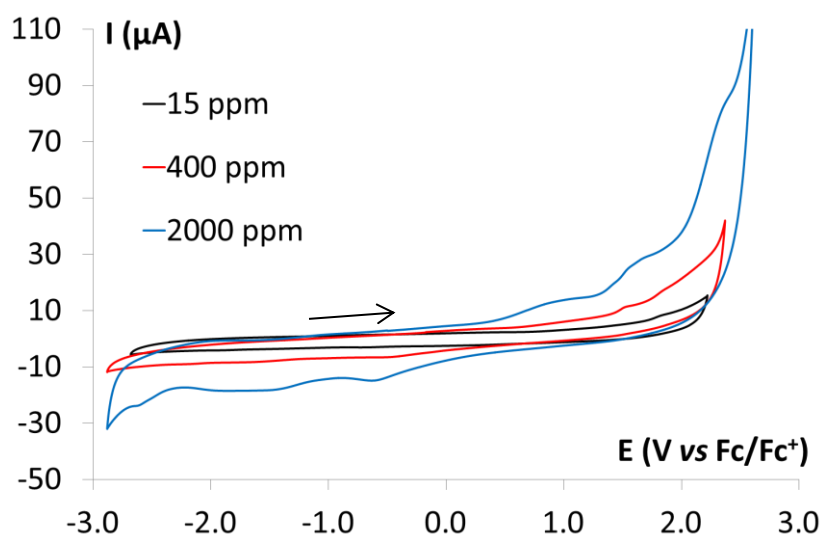
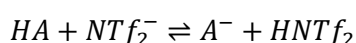


Figure 33 : Voltampérogrammes enregistrés dans [N₄₁₁₁][NTf₂] à une électrode de carbone vitreux (A = 0,0707 cm²) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations d'eau dans le liquide ionique

III. Influence des protons ajoutés dans le liquide ionique sur le comportement électrochimique des électrodes

Afin de décrire au mieux le rôle de l'eau sur les signaux attribués à l'activité des protons sur platine (vers 0 V vs Fc⁺/Fc), une des voies est de s'intéresser aux propriétés acido-basiques de l'eau dans les liquides ioniques. En effet, la notion d'acidité définie par Brønsted n'a pas de sens en milieu liquide ionique. Les acidités relatives de quelques acides ou bases faibles ont donc été étudiées par différents groupes dans le but de construire une échelle d'acidité dans les liquides ioniques [120, 121]. Ils utilisent pour ce faire la différence entre les potentiels standards apparents des couples H⁺/H₂ pour des protons totalement dissociés, et donc solvatés par le liquide ionique, et pour des protons ajoutés sous forme d'acide faible HA. En effet, dans les liquides ioniques composés de l'anion NTf₂⁻, il est communément accepté que la forme solvatée des protons est HNTf₂ [120, 121]. L'équilibre qui permettra de définir l'acidité d'un acide faible HA dans ce milieu est donc :



Équation 32

Si l'on assimile l'activité des différents solutés à leur concentration molaire, on peut alors définir la constante d'acidité comme étant :

$$K_a = \frac{[HNTf_2] \cdot [A^-]}{[HA] \cdot [NTf_2^-]} \quad \text{Équation 33}$$

Lorsque l'électrode est polarisée négativement, deux réactions peuvent avoir lieu à des potentiels différents :



En appliquant la loi de Nernst à ces équilibres, on en déduit donc que :

$$E_1 = E_2 \approx E_1^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[HNTf_2]}{[NTf_2^-] \cdot P_{H_2}^{1/2}} \approx E_2^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[HA]}{[A^-] \cdot P_{H_2}^{1/2}} \quad \text{Équation 36}$$

et

$$E_2^0 - E_1^0 \approx \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[HNTf_2][A^-]}{[HA][NTf_2^-]} = \frac{2,3RT}{\mathcal{F}} \log K_a = -\frac{2,3RT}{\mathcal{F}} pK_a \quad \text{Équation 37}$$

Aucun signal lié à la réduction des protons de l'eau n'est observé dans la fenêtre électrochimique du solvant. Ainsi l'écart entre E_1^0 et E_2^0 est supérieur à 2 V qui est la différence de potentiel entre les signaux attribués aux protons solvatés et la borne cathodique du solvant. Dans les conditions de cette étude (T = 40°C), cela semble donc indiquer une valeur de pKa supérieure à 32, ce qui est cohérent avec les travaux de Bordwell qui propose une valeur de pKa de 32 pour le couple H₂O/HO⁻ en milieu aprotique diméthylsulfoxyde [122]. On peut donc supposer que dans les bornes de potentiel du liquide ionique étudié, l'eau est un acide très faible et n'agira pas comme une source de protons. Les protons présents en solution semblent donc apportés par l'oxydation de l'eau et la formation de l'oxyde de platine. Par ailleurs, il faut souligner le fait que l'ajout d'acide HNTf₂ dans le liquide ionique équivaut à l'ajout d'un acide fort dans l'eau. Cependant, on peut toujours s'interroger sur la capacité des molécules d'eau, lorsqu'elles sont présentes en quantité suffisante au sein du liquide ionique, à entrer en compétition avec l'anion NTf₂⁻ pour la solvation des protons.

Il faut noter que pour les expériences décrites dans cette partie, HNTf₂ a été ajouté sous la forme d'un solide particulièrement hygroscopique et difficile à sécher contenant environ 30 % mol. d'eau. Toutefois, après un bullage prolongé d'argon sec dans la solution, on parvient à diminuer la concentration d'eau à une valeur comparable à celles du LI avant l'ajout de HNTf₂ (environ 25 ppm, i.e. 2 mM).

III.1. Cas du platine

La figure 34 montre l'influence de l'ajout de $HNTf_2$ sur l'allure des voltampérogrammes (courbes noires) et permet de les comparer à ceux obtenus dans le liquide ionique seul (courbes rouges).

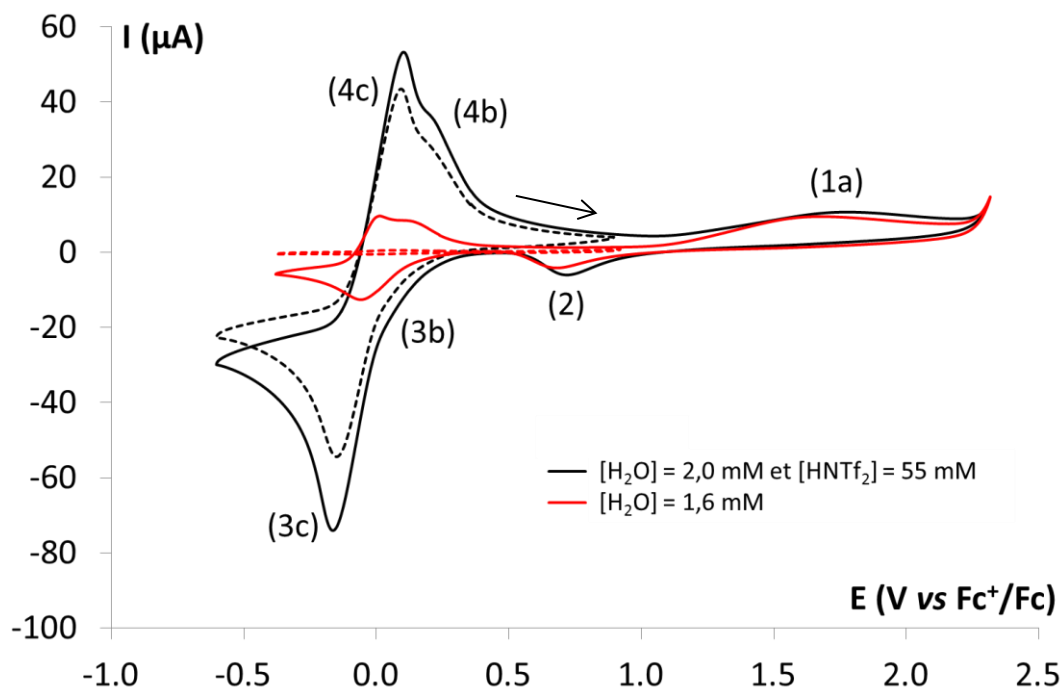


Figure 34 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ à une électrode de Pt ($A = 0,0314$ cm²) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s avec $[H_2O] = 20$ ppm i.e. 1,6 mM (lignes rouges) ou $[HNTf_2] = 55$ mM et $[H_2O] = 25$ ppm i.e. 2,0 mM (lignes noires). Les potentiels de renversement anodiques sont de 2,3 V vs Fc^+/Fc (courbes pleines) et de 0,9 V vs Fc^+/Fc (courbes pointillées).

La première observation est qu'en présence de 55 mM de $HNTf_2$, le couple de pics (3c)/(4c) aux alentours de 0 V vs Fc^+/Fc est observé même sans polarisation préalable de l'électrode à des potentiels anodiques. Cela confirme une nouvelle fois le rôle des protons dans l'apparition de ce signal. L'intensité des pics de réduction et d'oxydation est bien supérieure à celle relevée dans le cas où les protons sont générés par l'oxydation de l'eau résiduelle. Lorsque l'électrode est polarisée jusqu'à 2,3 V vs Fc^+/Fc en présence de 55 mM de $HNTf_2$, cette intensité augmente encore, l'épaule (4b) du pic d'oxydation est plus important et on remarque l'apparition d'un épaule (3b) sur le pic de réduction. C'est donc bien le couple H^+_{il}/H^+_{ads} qui est observé sur une surface de platine activée. Le tableau 8 réunit les valeurs d'intensités mesurées pour les pics de réduction en présence ou en absence de $HNTf_2$.

Tableau 8 : Effets de l'ajout de $HNTf_2$ et de la polarisation de l'électrode de platine ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à $2,3 \text{ V vs Fc}^+/Fc$ sur l'intensité du pic de réduction des protons

$[H_2O]$ (mM)	$[HNTf_2]$ (mM)	Polarisation à $2,3 \text{ V vs Fc}^+/Fc$	I_p (μA)
1,6	0	Oui	- 13
2,0	55	Non	- 54
2,0	55	Oui	-74

Par proportionnalité, la contribution au pic de réduction (3c) des protons générés par l'oxydation de l'eau dans une solution contenant 25 mM d'eau est estimée à $-16,25 \mu A$. En les ajoutant à la contribution de $-54 \mu A$ correspondant aux 55 mM de protons libres déjà présents en solution, on obtient alors un total de $70,25 \mu A$. En considérant une marge d'erreur de 5 %, on retrouve donc la valeur de $-74 \mu A$ mesurée. Le pic observé après polarisation dans le liquide ionique contenant 55 mM de $HNTf_2$ est donc bien la somme de deux contributions qu'il est possible de discriminer : les protons apportés directement par l'ajout d'acide fort en solution et les protons générés dans la couche de diffusion par l'oxydation de l'eau selon l'équation 26. Pour les protons déjà présents en solution, on mesure une contribution d'environ $1 \mu A/mM$ de $HNTf_2$. Pour les protons générés par oxydation de l'eau, on mesure une contribution de $8,3 \mu A/mM$ d'eau. Ainsi, même en prenant en compte le fait que chaque molécule d'eau peut libérer deux protons, la contribution de l'eau reste bien plus forte. Cette différence est attribuée à des effets de concentration locale dans la couche de diffusion. En effet, les 55 mM d'acide sont présents de manière homogène dans le cœur de la solution. Les protons générés par oxydation de l'eau sont quant à eux générés directement au voisinage de l'électrode et sont susceptibles d'y rester jusqu'au balayage retour du fait de la faible vitesse de diffusion des espèces en milieu liquide ionique. Comme indiqué dans le paragraphe III.1., lors de la polarisation de l'électrode, une concentration des molécules d'eau à la surface de l'électrode a lieu. Il y a donc là deux phénomènes distincts, l'un interfacial et l'autre diffusif, apportant chacun leur contribution à une même réaction.

La comparaison des deux courbes pleines noires et rouges dans la zone de potentiel de 0,5 à 2,3 V vs Fc^+/Fc semble indiquer que la présence d'acide n'a pas ou peu d'influence sur la formation de la couche d'oxyde de platine et sa réduction. En effet, les pics (1a) et (2) se superposent en grande partie. La seule différence est un faible décalage des pics vers des potentiels plus anodiques et une faible augmentation d'intensité en présence de $HNTf_2$. L'augmentation de l'intensité peut s'expliquer (paragraphe II.I), par la faible augmentation de la concentration d'eau.

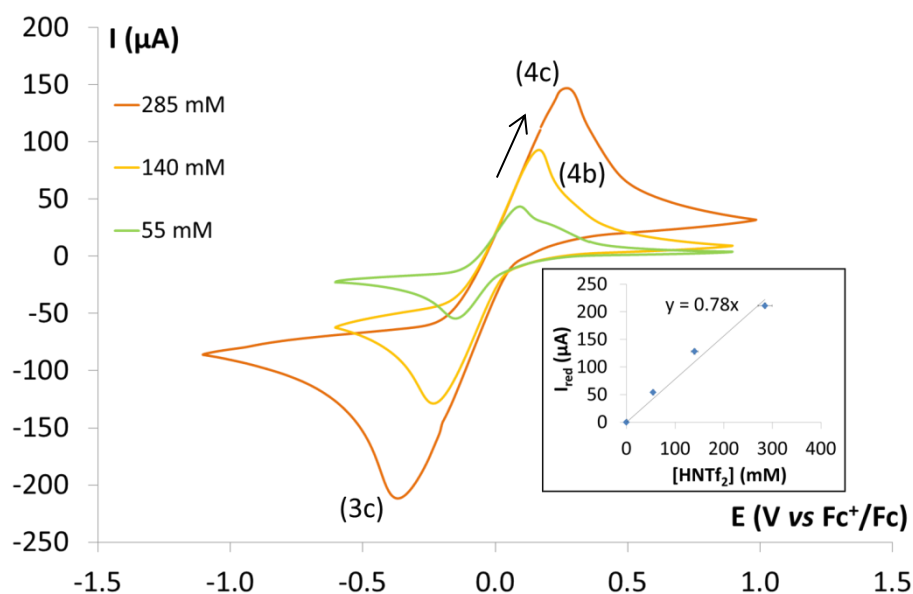


Figure 35 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations de HNTf₂ ajoutées. Les concentrations d'acide et d'eau sont respectivement (285 mM ; 110 ppm), (140 mM ; 40 ppm) et (55 mM ; 25 ppm), i.e (285 mM ; 8.6 mM), (140 mM ; 3.1 mM) et (55 mM ; 2.0 mM).

Insert : Intensité du pic de réduction en fonction de la concentration de HNTf₂.

La figure 35 montre la variation du signal correspondant à la réduction et à l'oxydation des protons en fonction de la concentration de HNTf₂ dans le liquide ionique. Lorsque $[HNTf_2]$ augmente de 55 mM à 285 mM, l'intensité du pic (3c) passe de -50 à -200 μA . Ces données sont résumées dans le tableau 9 à la fin de ce chapitre. L'épaule (4b), lié au phénomène interfacial de désorption des protons n'est plus visible pour $[HNTf_2] = 285 \text{ mM}$. Il devient négligeable devant le phénomène limité par la diffusion. L'insert de la figure 35 montre que l'intensité du pic de réduction (3c) est bien proportionnelle à la concentration de HNTf₂. L'influence de la vitesse de balayage a également été étudiée comme le montre la figure 36. Il en ressort, comme le montre l'évolution de l'intensité du pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sur l'insert de la figure, que le couple H^+/H_2 est un couple quasi-réversible. Son potentiel standard apparent est estimé à $E_0' = -0,05 \text{ V vs } Fc^+/Fc$. De même que sur la figure 35, la dissymétrie apparente du voltampérogramme (figure 36) est liée à la présence avec le pic d'oxydation (4c) de l'épaule (4b) dû à la désorption des protons. Le rapport entre la surface du pic d'oxydation (4c) et celle du pic de réduction (3c) augmente avec la vitesse de balayage. En effet, aux fortes vitesses de balayage, le dihydrogène formé n'a pas le temps de diffuser vers le *bulk* ou de s'échapper sous forme gazeuse.

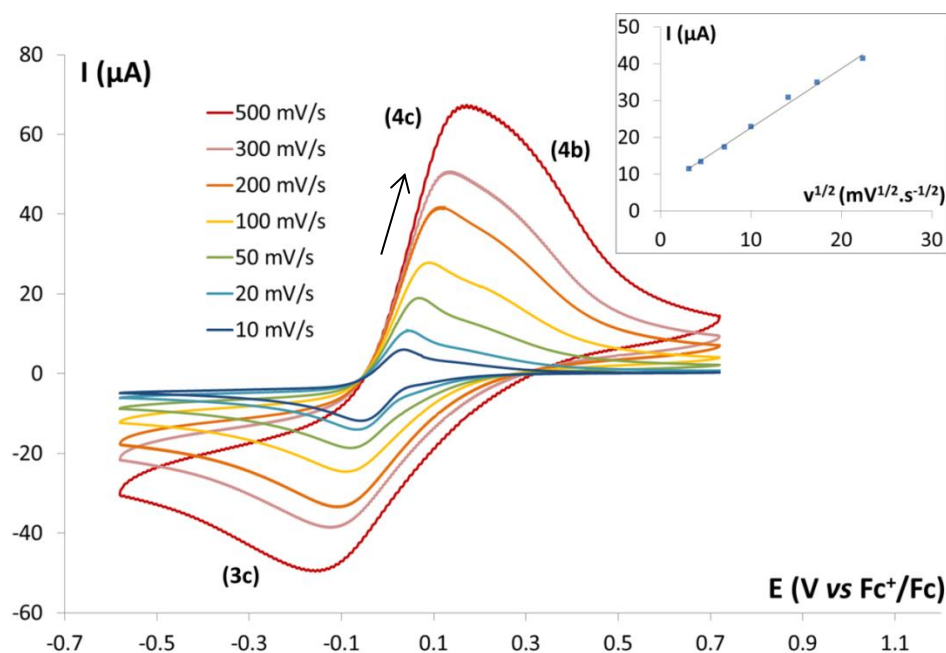


Figure 36 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ avec $[HNTf_2] = 53 \text{ mM}$ à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et pour différentes vitesses de balayage.

Insert : Variation du courant de pic de réduction (en valeur absolue) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

III.2. Cas de l'or

Sur électrode d'or, même si l'adsorption et la désorption des protons sont mal définies par rapport au platine (pics (3') et (4'), figure 26), la figure 37 montre la réduction des protons en dihydrogène (pic (3')). Cette réaction a lieu à un potentiel d'environ 300 mV plus cathodique que sur électrode de platine. En effet, pour une même concentration d'eau ($[H_2O] = 285 \text{ ppm}$) le maximum de pic se trouve à $-0,67 \text{ V vs } Fc^+/Fc$ sur électrode d'or contre $-0,37 \text{ V vs } Fc^+/Fc$ sur platine. Le tableau 9 regroupe les valeurs pour les différentes concentrations d'eau. L'analyse de ces valeurs montre que l'intensité du pic (3') est proportionnelle à $[HNTf_2]$ (insert de la figure 37) avec une pente légèrement plus faible que dans le cas du platine (0,61 sur or contre 0,78 sur platine). La différence majeure par rapport au couple H^+/H_2 sur platine est l'absence presque totale d'oxydation de H_2 en H^+ sur or. En effet, l'intensité du pic (4c') est très faible sur les voltampérogrammes de la figure 37. Ce résultat est attendu puisque le platine est connu comme étant l'un des meilleurs catalyseurs de la réaction d'oxydation de l'hydrogène [108].

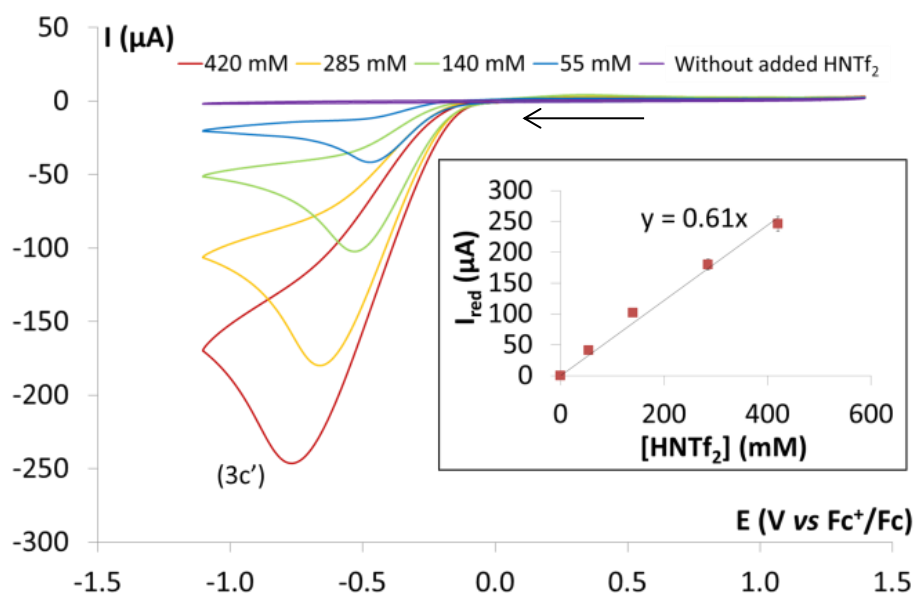


Figure 37 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ à une électrode de Au ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations de HNTf_2 ajoutées. Les concentrations d'acide et d'eau sont respectivement (420 mM ; 110 ppm), (285 mM ; 110 ppm), (140 mM ; 40 ppm) et (55 mM ; 25 ppm), i.e (420 mM ; 8,6 mM), (285 mM ; 8.6 mM), (140 mM ; 3.1 mM) et (55 mM ; 2.0 mM).

Insert : Intensité du pic de réduction en fonction de la concentration de HNTf_2 .

La comparaison des influences respectives de l'eau et des protons sur l'allure des voltampérogrammes enregistrés à une électrode d'or est visible sur la figure 38.

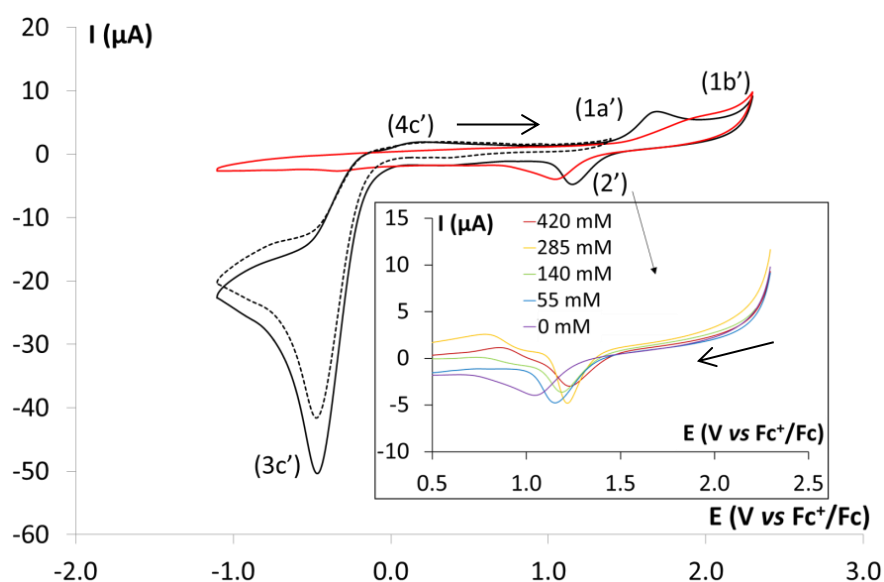


Figure 38 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ à une électrode de Au ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s avec $[\text{H}_2\text{O}] = 20 \text{ ppm}$ i.e. 1,6 mM (lignes rouges) ou $[\text{HNTf}_2] = 55 \text{ mM}$ et $[\text{H}_2\text{O}] = 25 \text{ ppm}$ i.e. 2,0 mM (lignes noires).

Les potentiels de renversement anodiques sont de 2,3 V vs Fc^+/Fc (lignes pleines) et de 0,9 V vs Fc^+/Fc (lignes pointillées).

Insert : Pic de réduction de l'oxyde d'or pour différentes concentrations de HNTf_2 .

On y remarque notamment qu'en présence de 55 mM de $HNTf_2$, la formation et la réduction de la couche d'oxyde d'or semblent favorisées. En effet, l'écart entre les deux pics est réduit et leur intensité augmente légèrement. On remarque dans l'insert que lorsque la concentration de $HNTf_2$ augmente, le pic de réduction se décale vers des potentiels plus anodiques et le pic initial devient peu intense et apparaît sous la forme d'un épaulement. Ce dédoublement a déjà été observé en solution aqueuse [123, 124] et est attribué, comme dans le cas du platine, à la formation d'un oxyde hydraté noté oxyde- β dont la stabilité est liée au pH de la solution. Il est fait état dans la littérature de la formation d'un intermédiaire de la forme $Au_2(OH)_9^{3-}$ en solution aqueuse basique.

III.3. Cas du carbone vitreux

La figure 39 confirme l'absence d'un signal significatif dans la fenêtre électrochimique du solvant sur électrode de carbone vitreux. Par exemple, l'intensité des processus de réduction et d'oxydation en présence de 53 mM de $HNTf_2$ est très faible ($< 1 \mu A$). Le carbone vitreux constitue donc un matériau d'électrode parfaitement inerte vis-à-vis de l'eau et des protons. Toutefois, les voltampérogrammes cycliques montrent une forte composante capacitive. L'utilisation de cette électrode demande quelques précautions puisqu'elle ne permet pas de déceler la présence d'impuretés dans le liquide ionique.

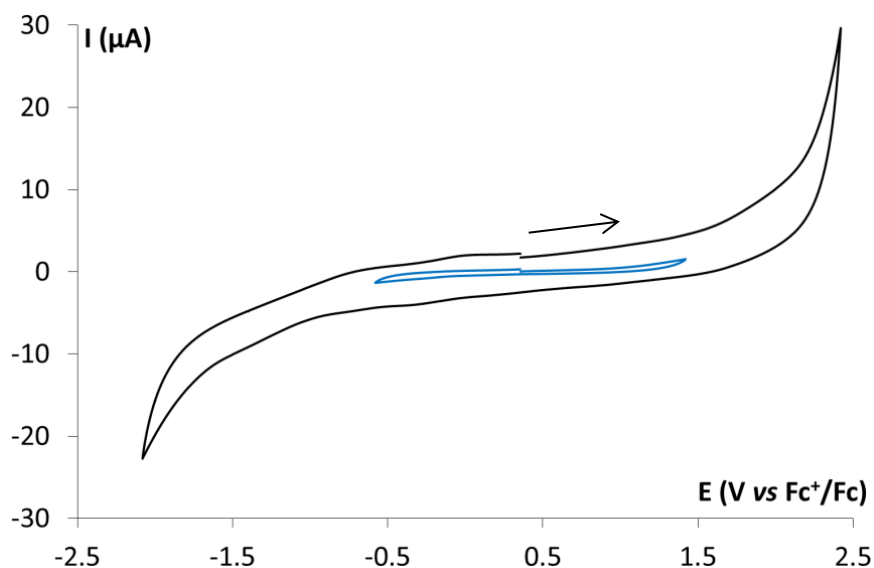


Figure 39 : Voltampérogrammes enregistrés dans $[N_{4111}][NTf_2]$ avec $[HNTf_2] = 53 \text{ mM}$ à une électrode de carbone vitreux ($A = 0,0707 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s

Tableau 9 : Potentiels et intensités mesurés par voltampérométrie cyclique sur électrodes de platine et d'or (A = 0,0314 cm²) dans [N₄₁₁₁][NTf₂] à 40°C et 100 mV/s pour différentes concentrations d'eau et de HNTf₂ dans le liquide ionique

Réactions	Électrode	Équations	[H ₂ O] (mM)	[HNTf ₂] _{aj} (mM)	E _p (V vs Fc ⁺ /Fc)	I _p (μA)
Formation de l'oxyde	Pt	16 et 17	2		1.7	9.4
	Au	23 et 24	3		2.0	6.3
Oxydation de l'eau	Pt	26	35		2.2	34.5
			143		2.3	87.9
			353		2.4	172.7
	Au	26	22		2.6	147.6
			85		2.7	244.9
			153		2.7	270.0
Réduction de l'oxyde	Pt	20	2		0.76	3.1
			35		0.56	18.8
			143		0.35	37.7
			353		0.31	40.8
	Au	25	1		1.1	40.8
			56		0.97	47.1
			144		0.92	50.2
Adsorption des protons	Pt	27	2		-0.05	12.6
	Au	27	3		-0.35	3.1
Désorption des protons	Pt	28 et 29	2		0.01 (w)	9.4
	Au	28 et 29	3		Non mesurable	
Réduction des protons	Pt	31	2	55	-0.15	53.4
			3	140	-0.23	128.7
			9	285	-0.37	210.4
	Au	31	2	55	-0.46	40.8
			3	140	-0.53	100.5
			9	285	-0.67	179.0
Oxydation de H ₂	Pt	31	2	55	0.10	44.0
			3	140	0.17	91.1
			9	285	0.25	147.6
	Au	31	2	55	Non mesurable	
			3	140		
			9	285		

Conclusion

Le comportement électrochimique des électrodes de platine et d'or dans le liquide ionique [N₄₁₁₁][NTf₂] a été étudié de manière détaillée aussi bien lors de la polarisation anodique que cathodique. Lors de l'application de potentiels supérieurs à +1,0 V vs Fc⁺/Fc, le platine est oxydé et une monocouche d'oxygène puis une monocouche d'oxyde de platine se forment à la surface de l'électrode. Lorsque l'électrode est polarisée à des potentiels supérieurs à +1,7 V vs Fc⁺/Fc, la monocouche subit un réarrangement menant à la formation d'un réseau tridimensionnel d'oxyde de platine. Ce processus peut s'étendre jusqu'à quelques couches d'épaisseurs et il est probable qu'il y ait dans cette couche d'oxyde coexistence d'oxyde de platine (II), PtO et d'oxyde de platine (IV), PtO₂. Dans le domaine de potentiel de +1,7 à +2,3 V vs Fc⁺/Fc, l'eau résiduelle dans le liquide ionique est oxydée en O₂ comme en atteste la croissance linéaire de l'intensité du pic d'oxydation en voltampérométrie avec la concentration d'eau. La couche d'oxyde de platine formée lors du balayage aller, est réduite lors du balayage retour vers +0,6 V vs Fc⁺/Fc. Le potentiel de réduction de cet oxyde et donc sa structure dépendent de la concentration d'eau dans le liquide ionique mais l'étude structurale de l'oxyde formé dépasse le cadre de cette étude. Par ailleurs, les cycles répétés d'oxydation et de réduction permettent de renouveler la surface de platine sur laquelle on observe alors l'accumulation de protons capables de s'adsorber à la surface de l'électrode pour être réduits en H_{ads} vers 0 V vs Fc⁺/Fc. La désorption de ces protons est observée lors du balayage retour dans la même plage de potentiel. On peut d'ailleurs souligner le fait que les propriétés catalytiques du platine vis-à-vis de la désorption oxydante des atomes d'hydrogène pour former des protons sont améliorées par une activation électrochimique préalable de l'électrode.

Les ajouts de H₂O ou HNTf₂ comme solutés dans le liquide ionique ont permis de confirmer la nature des réactions observées et ont mis en évidence deux types de réactions différentes dans chaque domaine de potentiel : d'une part des réactions interfaciales, observées en l'absence de tout soluté et limitées par la surface de l'électrode et d'autre part des réactions qui deviennent prédominantes lors de l'ajout de solutés, contrôlées par la diffusion de ces solutés vers l'électrode. Pour H₂O, on a dans le premier cas la formation de la couche d'oxyde et dans le second l'oxydation directe de l'eau en dioxygène. Pour les protons, il s'agit dans le premier cas de la formation d'une monocouche de H_{ads} à la surface de l'électrode et dans le second de la réduction des protons en dihydrogène. Le couple H⁺/H₂ dans le liquide ionique considéré est un couple quasi-réversible sur électrode de platine.

Le comportement observé sur électrode d'or est tout à fait similaire. La principale différence réside dans l'absence de propriétés catalytiques de l'or vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène. En

effet, si on observe la réduction des protons en dihydrogène, on n'observe pas ou très peu l'oxydation et la désorption des H_{ads} sur électrode d'or lors du balayage retour. Le couple H⁺/H₂ dans le liquide ionique est un couple irréversible sur électrode d'or. On peut également noter que la formation de l'oxyde d'or et l'oxydation directe de l'eau ont toutes deux lieu à des potentiels plus anodiques que sur électrode de platine.

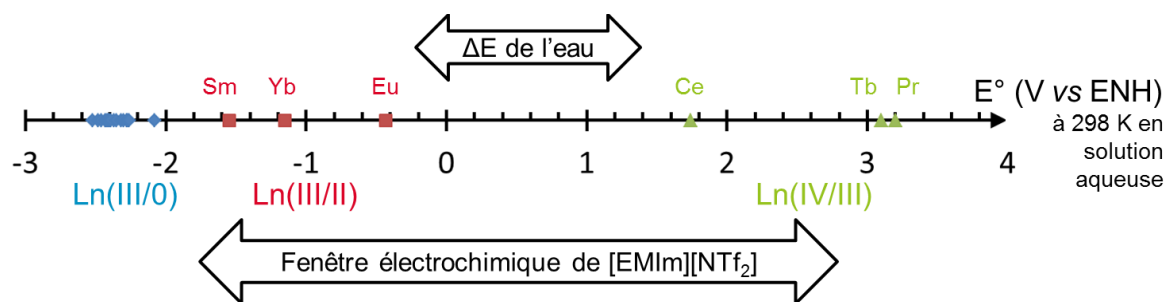
À titre de comparaison avec les deux matériaux métalliques étudiés, des expériences ont également été menées sur électrode de carbone vitreux. On n'observe alors aucun des signaux observés précédemment, pas même en présence de HNTf₂.

L'eau étant omniprésente dans les liquides ioniques, au moins à l'état de traces, la compréhension des phénomènes décrits dans ce chapitre est essentielle à la bonne interprétation des expériences de voltampérométrie sur des électrodes métalliques en milieu liquide ionique. L'étude présentée dans cette partie permettra donc de porter un regard éclairé sur les résultats obtenus dans le cadre de l'étude du comportement électrochimique des lanthanides. Par ailleurs, la variation du comportement du platine et de l'or avec la concentration d'eau dans le liquide ionique permet d'estimer cette concentration, en première approximation, grâce à une simple expérience de voltampérométrie cyclique. On peut par exemple appliquer cette méthode pour des composés incompatibles avec la méthode de Karl Fischer. *A contrario*, l'utilisation d'une électrode de carbone vitreux ne permet pas de mettre en évidence la présence d'éventuelles impuretés dans le liquide ionique.

PARTIE C :
ÉTUDE SPECTRO-ÉLECTROCHIMIQUE DES
LANTHANIDES DANS LE LIQUIDE IONIQUE
[EMIm][NTf₂]

Introduction

En solution aqueuse, tous les lanthanides sont stables au degré d'oxydation +III. Comme le montre la figure 40, ils peuvent être réduits à l'état métallique à des potentiels très fortement cathodiques et certains lanthanides peuvent être stables dans certains milieux aux degrés d'oxydation +II ou +IV.



La large fenêtre électrochimique des liquides ioniques permet donc l'étude de couples de terres rares qui ne sont pas accessibles en solution aqueuse. Comme il a été vu au cours de la première partie, les liquides ioniques composés de l'anion bistriflimidure (NTf_2) présentent une large fenêtre électrochimique. Au cours de cette partie, un état de l'art sur le comportement des lanthanides dans cette famille de liquides ioniques sera donc dressé. Cela permettra de mettre en place une démarche expérimentale qui sera détaillée. Les chapitres C2 et C3 traiteront par la suite de l'étude spectro-électrochimique des couples Eu(III)/Eu(II) et Ce(IV)/Ce(III) dans le liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ($[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$).

CHAPITRE C.1

COMPORTEMENT DES LANTHANIDES DANS LES LIQUIDES IONIQUES COMPOSÉS DE L'ANION NTf₂ : ÉTAT DE L'ART

Introduction

La famille des terres rares est constituée des 14 éléments de la série des lanthanides auxquels on ajoute le lanthane, l'yttrium et le scandium. Les propriétés semblables de ces éléments justifient ce regroupement. Par la suite, celles des lanthanides seront principalement développées. Ce chapitre regroupe des données de la littérature concernant les propriétés physico-chimiques de ces éléments ainsi que leur comportement en milieu liquide ionique. Des informations relatives à l'application de ces données au recyclage des terres rares sont disponibles dans l'Annexe 5.

I. Propriétés physico-chimiques des lanthanides

I.1. Structure électronique

Les propriétés optiques et magnétiques particulières des lanthanides sont principalement dues au remplissage progressif de la couche 4f le long de la série. A l'état trivalent, le remplissage des couches se fait de manière régulière de [Xe]4f⁰ pour le lanthane à [Xe]4f¹⁴ pour le lutétium. Les couches 4f et 5d ont des énergies proches, ce qui justifie la configuration du gadolinium ([Xe]4f⁷5d¹6s²) et du lutétium ([Xe]4f¹⁴5d¹6s²) à l'état atomique. En effet, ces configurations présentent une plus grande stabilité thermodynamique du fait de leur orbitale f respectivement à moitié et complètement remplie. On retrouve cette discontinuité à l'état divalent pour lequel la configuration [Xe]4f⁷5d¹ sera favorisée dans le cas de Gd(II) par rapport à la configurations [Xe]4f⁸ attendue.

I.2. Degrés d'oxydation stables

Le degré d'oxydation le plus courant et commun à toutes les terres rares est +III. Toutefois, en solution aqueuse, le degré d'oxydation +II peut être rencontré pour l'euporium, du fait de la stabilité de la configuration [Xe]4f⁷6s⁰, et dans une moindre mesure pour l'ytterbium du fait de la stabilité de la configuration [Xe]4f¹⁴6s⁰. Le cérium, le terbium et le praséodyme peuvent être stables au degré d'oxydation +IV pour des raisons similaires [125]. S'il est courant de stabiliser ces degrés d'oxydation dans des solides [126], il est toutefois délicat de les stabiliser en solution. En effet, en présence

Comportement des lanthanides dans les liquides ioniques composés de l'anion NTf₂ : état de l'art d'espèces protiques, les Ln(II) auront tendance à réduire les protons en dihydrogène et en solution aqueuse, les Ln(IV) tendent, quant à eux, à oxyder l'eau en dioxygène. Il semble donc opportun d'utiliser des milieux anhydres et aprotiques pour tenter de stabiliser ces degrés d'oxydation.

Le tableau 10 regroupe les potentiels standards des différents couples redox des terres rares. On remarque en particulier que les potentiels standards des couples III/0 sont bien inférieurs au potentiel standard du couple H₂O/H₂ et il est donc impossible de réduire les lanthanides à l'état métallique en solution aqueuse. Cette réduction à l'état métallique peut par contre être effectuée dans des sels fondus à haute température ainsi que dans certains liquides ioniques à température ambiante [79, 127, 128]. Encore une fois les espèces métalliques obtenues ont une faible stabilité puisqu'elles se dissolvent facilement dans l'acide pour former des ions Ln³⁺ et réagissent plus ou moins rapidement avec l'oxygène pour former des oxydes, Ln₂O₃ en particulier. Cela montre l'intérêt d'utiliser des liquides ioniques pour étudier le comportement électrochimique des différents couples des lanthanides en solution. Ces milieux sont *a priori* capables de jouer le triple-rôle d'électrolyte, de solvant anhydre et aprotique et de ligand pour stabiliser des degrés d'oxydation particuliers.

Tableau 10: Potentiels redox standards des couples des terres rares par rapport à l'ENH à 298K (la plupart des données sont calculées).

Elément	TR(III)/TR(0) [5]	TR(III)/TR(II) [5]	TR(IV)/TR(III) [129]
Sc	-2,077		
Y	-2,372		
La	-2,522		
Ce	-2,483		+1,74
Pr	-2,462		+3,2
Nd	-2,431		
Pm	-2,423		
Sm	-2,414	-1,55	
Eu	-2,407	-0,43	
Gd	-2,397		
Tb	-2,391		+3,1
Dy	-2,353		
Ho	-2,319		
Er	-2,296		
Tm	-2,278		
Yb	-2,267	-1,15	
Lu	-2,255		

I.3. Propriétés spectroscopiques

I.3.1. Absorption UV-Visible

Du fait des transitions entre orbitales f, tous les ions Ln³⁺, à l'exception de Lu³⁺, absorbent dans le domaine spectral du proche UV ou du visible. Toutefois, ces transitions f-f sont souvent interdites par les règles de Laporte et les probabilités de transitions sont donc faibles. Ainsi, les lanthanides ont des coefficients d'extinction molaires faibles (en général inférieurs à 10 M⁻¹.cm⁻¹) et les couleurs sont pâles, ce qui limite leur utilisation en absorption directe [130]. Les transitions entre orbitales f ne sont que très peu impactées par les effets de l'environnement. Quel que soit le ligand, la couleur varie peu et ces bandes d'absorption sont en général assez fines. Les longueurs d'onde des bandes caractéristiques pour les lanthanides trivalents ainsi que les couleurs observées en solutions acides sont listées dans le tableau 11. On peut également observer des transitions 4f-5d qui sont, quant à elles, sensibles à la nature du ligand [131]. Ce sont des transitions dites « hypersensibles » qui permettent de déduire des informations sur la structure du complexe en solution.

Tableau 11 : Couleurs et bandes d'absorption caractéristiques des ions Ln³⁺ (milieux non précisés) [131].

Ion	Longueurs d'onde (nm)	Couleur
La ³⁺		incolore
Ce ³⁺	210,5 ; 222,0 ; 238,0 ; 252,0	incolore
Pr ³⁺	444,5 ; 469,0 ; 482,2 ; 588,5	jaune-vert
Nd ³⁺	354,0 ; 521,8 ; 374,5 ; 739,5 ; 742,0 ; 797,5 ; 803,0 ; 868,0	rouge-violet
Pm ³⁺	548,5 ; 568,0 ; 702,5 ; 735,5	rose
Sm ³⁺	362,5 ; 374,5 ; 402,0	jaune
Eu ³⁺	375,5 ; 394,1	incolore
Gd ³⁺	272,9 ; 273,3 ; 275,4 ; 275,6	incolore
Tb ³⁺	284,4 ; 350,3 ; 367,7 ; 487,2	rose très pâle
Dy ³⁺	350,4 ; 365,0 ; 910,0	jaune-vert pâle
Ho ³⁺	287,0 ; 361,1 ; 416,1 ; 450,8 ; 537,0 ; 641,0	jaune
Er ³⁺	364,2 ; 379,2 ; 487,0 ; 522,8 ; 652,5	rose
Tm ³⁺	360,0 ; 682,5 ; 780,0	vert pâle
Yb ³⁺	975,0	incolore
Lu ³⁺		incolore

Dans le cas de l'euporium, quelques bandes d'absorption sont observables dans la partie visible du spectre de Eu^{3+} mais ces dernières ne sont pas assez intenses pour donner une couleur caractéristique aux solutions. Ces bandes d'absorption correspondent aux transitions $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_1$. Dans le domaine UV-Vis, la transition la plus intense est celle observée à 394 nm qui correspond à la transition $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ [132]. Les spectres enregistrés par Pan *et al.* [133] dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ sont présentés sur la figure 41. Les auteurs observent une forte absorption dans le domaine de l'UV attribuée à un phénomène de diffusion Rayleigh dans le liquide ionique. Cette diffusion est susceptible d'être engendrée par des impuretés présentes dans le soluté.

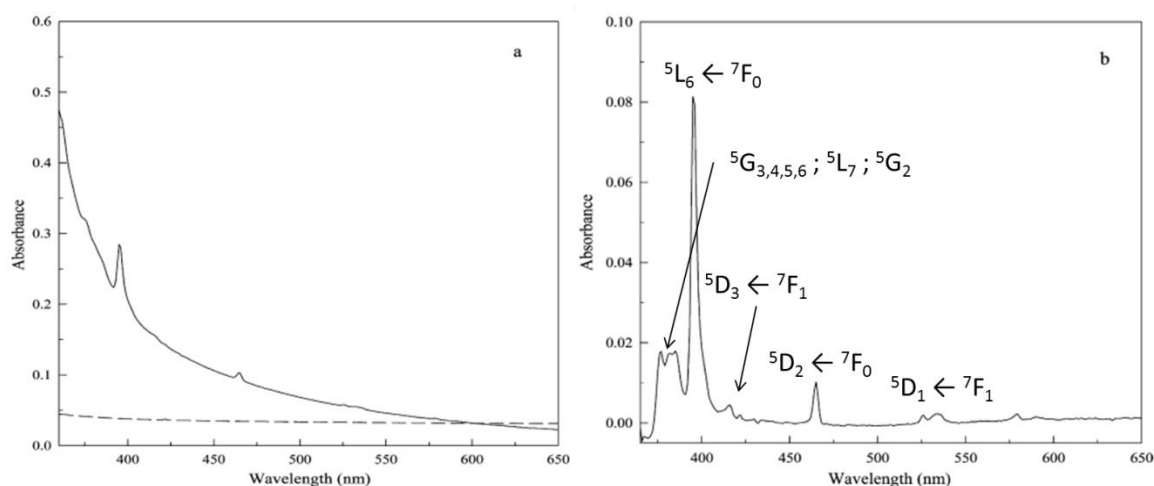


Figure 41 : Spectres d'absorption UV-Vis de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 40 mM dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ avant (a) et après (b) correction de la ligne de base [133]

Par ailleurs, dans certains cas, on observe des absorptions particulièrement intenses liées à des transferts de charge entre le ligand et le cation métallique. Les couleurs jaune du Ce^{4+} et rouge sang du Sm^{2+} sont dues à des transferts de charge [134]. Les couleurs de quelques ions Ln^{2+} et Ln^{4+} sont données dans le tableau 12.

Tableau 12 : Couleurs de quelques ions lanthanides divalents et tétravalents (sauf indication contraire, milieux non précisés) [131].

Ion	Couleur	Exemples de composés
Ce^{4+}	orange-rouge	CeO_2 [134]
		$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ [135]
Sm^{2+}	rouge sang	Aq. [136]
Eu^{2+}	jaune-verdâtre pâle	
Yb^{2+}	jaune	

1.3.2. Luminescence

De manière générale, on préférera, pour la quantification des ions lanthanides, des techniques de spectroscopie de luminescence qui donnent des signaux plus intenses. Par exemple, sous l'effet de l'absorption d'un rayonnement, les électrons des niveaux ⁷F de l'euporium au degré d'oxydation +III peuvent venir occuper les niveaux d'énergie ⁵D₀. Les transitions qui s'ensuivent de ces niveaux vers les niveaux ⁷F_J (avec J = 0 à 4) vont être à l'origine d'un phénomène de fluorescence. Le spectre d'émission d'un complexe de Eu(III) présente en général différentes bandes de fluorescence répertoriées dans le tableau 13 dont certaines sont particulièrement sensibles à l'environnement. En effet, les spectres d'émission et d'excitation dépendent des interactions entre l'euporium et les atomes présents en première sphère de coordination. La mesure du rapport entre l'intensité de la bande d'émission vers 612 nm et de celle vers 590 nm, donne par exemple une indication sur l'asymétrie du complexe formé [137].

Tableau 13 : Longueurs d'onde et caractéristiques des bandes d'émission de l'euporium(III) [138].

Longueur d'onde (nm)	Intensité	Commentaire
577 – 581	Très faible	
585 – 600	Forte	Intensité indépendante de l'environnement
600 – 625	Forte - Très forte	Hypersensible
640 – 655	Très faible	
680 – 710	Moyenne – Forte	Sensible à l'environnement

Il peut, dans certains cas, être utile d'utiliser une technique de spectroscopie de luminescence résolue en temps. En effet, suite à la brève excitation par une source lumineuse, toutes les espèces présentes vont fluorescer mais la période de décroissance est bien plus courte pour la matière organique « polluante » que pour les cations métalliques. On peut donc, en échantillonnant le signal à partir d'un temps donné, s'affranchir de la contribution des molécules et ions organiques pour ne garder que celles des cations métalliques. La spéciation a également une influence sur le temps de vie des niveaux excités. L'environnement direct du métal va induire des voies alternatives de désexcitation aussi bien radiatives que non-radiatives. Ainsi, la mesure des temps de vie de luminescence de l'euporium peut donner des informations sur sa première sphère de coordination. C'est en particulier une méthode classique pour déterminer le nombre d'hydratation d'un complexe d'euporium en solution d'après les relations de Horrocks et Sudnick [139]. Ils ont en effet montré la relation linéaire entre le nombre d'hydratation et la différence ($k^{H_2O} - k^{D_2O}$) où k^{H_2O} est la constante de décroissance mesurée en présence de H₂O et k^{D_2O} la constante de décroissance

Comportement des lanthanides dans les liquides ioniques composés de l'anion NTf_2 : état de l'art mesurée en présence de D_2O . Il s'agit ainsi d'un modèle qui tient compte de la désexcitation par vibration des phonons OH. Il permet donc, à partir de la mesure du temps de vie de fluorescence, de déterminer le nombre de vibreurs OH [139].

Dans la majorité des cas un vibreur OH peut-être assimilé à une molécule d'eau. Des relations plus récentes ont d'ailleurs été établies par Kimura, Chopin et Kato [140, 141] pour quelques lanthanides et actinides. Elles permettent de relier directement le nombre d'hydratation à la constante de temps de décroissance observée dans le cas d'une expérience avec H_2O uniquement. En exprimant le temps de vie τ en ms, ces relations prennent la forme suivante :

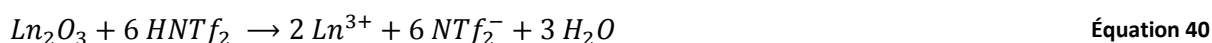
$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,07}{\tau} - 0,62 \quad [140] \quad \text{Équation 38}$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,05}{\tau} - 0,44 \quad [141] \quad \text{Équation 39}$$

Les résultats obtenus grâce à ces deux relations seront comparés par la suite.

II. Solvation des lanthanides dans les liquides ioniques

Comme vu précédemment, les lanthanides sont solubilisés par ajout de sels de NTf_2 qui peuvent être aisément synthétisés selon un protocole disponible dans la littérature [61]. Ce dernier consiste à dissoudre l'oxyde de lanthanide Ln_2O_3 durant 10 à 20 minutes dans le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (ou acide triflimidique) HNTf_2 à 70°C . La réaction suivante a alors lieu :



Après évaporation complète de l'eau et du potentiel excès d'acide sous vide à 150°C on obtient un solide de formule $\text{Ln}(\text{NTf}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_x$. On peut continuer à sécher la poudre sous vide à 120°C . De nombreux auteurs attestent alors avoir synthétisé des solides de $\text{Ln}(\text{NTf}_2)_3$ exempts de toute molécule d'eau. Par exemple, dans le cas de $\text{Dy}(\text{NTf}_2)_3$, l'absence d'eau dans le solide a été vérifiée par les auteurs grâce à des analyses de calorimétrie différentielle à balayage qui ne montrent aucune perte de masse jusqu'à 250°C [142].

La structure des complexes formés avec les ions constitutifs du liquide ionique est l'un des points clefs pour pouvoir comprendre ensuite le comportement électrochimique. Quelques solides ont pu être caractérisés et des structures cristallographiques sont donc disponibles. Des cristaux de $[\text{BMPyr}][\text{Yb}(\text{NTf}_2)_4]$ et $[\text{BMPyr}]_4[\text{Yb}(\text{OTf})_6][\text{NTf}_2]$ ont par exemple été analysés par DRX sur monocristal. Il a été trouvé un nombre de coordination de 6 avec OTf et de 8 avec NTf_2 [143]. Les mêmes auteurs ont par ailleurs isolé des solides $[\text{BMPyr}]_2[\text{Ln}(\text{NTf}_2)_5]$ (avec $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ et Tb) et $[\text{BMPyr}][\text{Ln}(\text{NTf}_2)_4]$ (avec $\text{Ln} = \text{Tm}$ et Lu). Ces solides ont également été analysés par DRX sur monocristal [144, 145]. On trouve dans le premier cas un nombre de coordination de 9 avec 4 anions

Comportement des lanthanides dans les liquides ioniques composés de l'anion NTf_2 : état de l'art bidentés et 1 anion monodenté (figure 42) et dans le second cas un nombre de coordination de 8 avec 4 anions monodentés. L'étude similaire de cristaux de $[\text{La}(\text{NTf}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ synthétisés en solution aqueuse montre également un nombre de coordination de 9 (3 NTf_2 bidentés et 3 H_2O) comme le montre la figure 43.

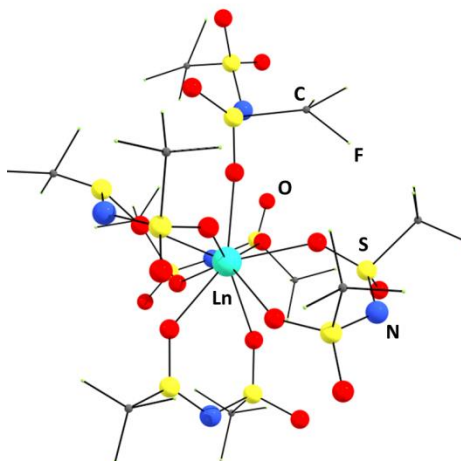


Figure 42 : Structure cristallographique d'un complexe $[\text{BMPyr}]_2[\text{Ln}(\text{NTf}_2)_5]$ [144].

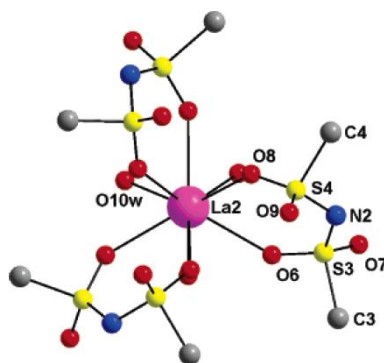


Figure 43 : Structure cristallographique d'un complexe $[\text{La}(\text{NTf}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ [61].

Les modes de solvation de NTf_2 sont divers [146] :

- Monodenté par un atome d'oxygène d'un groupement sulfonyl ($\eta^1\text{-O}$),
- Monodenté par l'atome d'azote ($\eta^1\text{-N}$),
- Bidenté par deux atomes d'oxygène appartenant chacun à un groupement sulfonyl ($\eta^2\text{-O,O'}$),
- Bidenté par l'atome d'azote et un atome d'oxygène d'un groupement sulfonyl ($\eta^2\text{-N,O}$).

Toutefois, il existe assez peu d'études de spéciation des lanthanides en solution en milieu liquide ionique. Matsumiya *et al.* ont étudié la solubilité de $\text{Pr}(\text{NdTf}_2)_3$, $\text{Nd}(\text{NTf}_2)_3$ et $\text{Dy}(\text{NTf}_2)_3$ dans $[\text{P}_{2225}][\text{NTf}_2]$ ainsi que la structure des complexes formés en solution [3, 147, 148]. Dans le cas du dysprosium, à température ambiante, la solution est opaque et le sel ne se dissout pas. En

augmentant la température, l'apparition de pics caractéristiques sur le spectre d'absorption montre la bonne solubilisation du sel. Comme attendu, la solubilité (évaluée grâce à la bande ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$) augmente avec la température. La dissolution complète de 0,1 mol/L de $\text{Dy}(\text{NTf}_2)_3$ intervient à partir de 336 K (63°C). Un comportement similaire est rapporté pour Nd. Par spectroscopie Raman, cette équipe a ensuite pu déterminer le nombre de ligands NTf_2^- dans les complexes formés. En effet, les spectres Raman de ces composés présentent deux bandes caractéristiques. L'une à 744 cm^{-1} correspond au ligand NTf_2^- libre et l'autre à 750 cm^{-1} correspond au même ligand lié à un cation métallique. Ainsi l'étude de l'intensité de la bande à 744 cm^{-1} , après déconvolution, en fonction de la concentration totale en NTf_2^- permet d'en déduire un nombre de solvatation. Pour $\text{Dy}(\text{III})$, les auteurs trouvent $n=5,0$ ce qui indique un complexe de la forme $[\text{Dy}(\text{NTf}_2)_5]^{2-}$. Le comportement est similaire pour $\text{Nd}(\text{III})$ ($n=5,1$). Ce résultat est cohérent avec le nombre de coordination de 10 souvent observé pour les $\text{Ln}(\text{III})$ [149]. Toutefois, la présence éventuelle d'eau dans la sphère de coordination du cation métallique ne peut pas être exclue. Une étude similaire a été menée sur un mélange $\text{Dy}(\text{III})/\text{Dy}(\text{II})$ pour lequel un nombre de solvatation de 4,1 est déterminé pour $\text{Dy}(\text{II})$ [148]. Cela indiquerait un complexe de la forme $[\text{Dy}(\text{NTf}_2)_4]^{2-}$.

III. Réduction des lanthanides à l'état métallique

De nombreuses études ont été menées sur la réduction des terres rares à l'état métallique dans des liquides ioniques composés des anions bistriflimidure (NTf_2^-) ou triflate (CF_3SO_3^-) [150]. Si les auteurs observent en général une vague de réduction $\text{Ln}(\text{III}) \rightarrow \text{Ln}(0)$, ce processus est systématiquement irréversible : le pic de réoxydation $\text{Ln}(0) \rightarrow \text{Ln}(\text{III})$ lors du balayage retour n'est jamais observé. L'absence de ce pic n'est pas expliquée de manière sûre mais il est le plus souvent fait l'hypothèse d'une passivation de l'électrode par formation d'un film résistif à sa surface qui pourrait être dû à la dégradation du liquide ionique. Le tableau 29, disponible dans l'Annexe 6 résume quelques-unes de ces études.

Matsumiya *et al.* ont effectué un dépôt de Nd sur substrat de Cu [4]. La charge totale transportée durant l'électrolyse est de 178,4 C, ce qui correspond à environ 88,9 mg de Nd si on considère un rendement faradique de 100%. Un dépôt noir est obtenu dont l'analyse par SEM-EDX et XPS révèle qu'il est constitué d'oxyde de néodyme en couche superficielle et du néodyme métallique au-dessous. Il semblerait donc que le $\text{Nd}(0)$ déposé réagisse avec l'eau résiduelle, l'oxygène dissous ou encore les ions du liquide ionique. La présence de fluor et de soufre a été mise en évidence lors de l'analyse XPS de la couche superficielle ce qui corrobore l'hypothèse d'une réaction entre le $\text{Nd}(0)$ et l'anion bistriflimidure. Legeai *et al.* [79] remarquent également la présence de F et S par analyse EDX d'un dépôt de lanthane effectué dans $[\text{OMPy}][\text{NTf}_2]$. La présence de ces éléments est attribuée à

Comportement des lanthanides dans les liquides ioniques composés de l'anion NTf_2 : état de l'art
 l'adsorption du liquide ionique à la surface de l'électrode ou à la formation de composés fluorés et/ou sulfurés du lanthane.

Il est intéressant de noter qu'en présence de complexants, les potentiels de réduction sont décalés. Dans le cas des nitrates, le complexe $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_a(\text{NTf}_2)_{5-a}]^{2-}$ semble plus stable et donc plus difficile à réduire [151]. Au contraire, la complexation par le TBP décale le potentiel de réduction vers des potentiels plus anodiques [152].

Pour la réduction des espèces Dy(III) , les mécanismes observés dépendent de la teneur en eau dans le liquide ionique [153] :

- Avec 98 ppm d'eau, on observe une réduction de Dy(III) en Dy(II) puis de Dy(II) en Dy(0) .
- Avec 203 ppm d'eau, la réduction de Dy(III) en Dy(0) a lieu en une seule étape.

Il s'agirait d'une influence du nombre d'hydratation du complexe. D'après les auteurs, en l'absence d'eau, les 5 anions NTf_2 agissent comme ligands bidentés ($\eta^2\text{-O,O'}$). En présence d'eau, les molécules d'eau vont venir complexer préférentiellement le Dy(III) pour former des complexes aquo plus stables et donc plus difficiles à réduire que les complexes $[\text{Dy}(\text{NTf}_2)_5]^{2-}$. Lodermeier *et al.* ¹²⁶ ont également relevé le fait que le couple $\text{Dy(III)}/\text{Dy(II)}$ n'est pas systématiquement observé.

Du fait de différentes réactions parasites, les liquides ioniques ne semblent donc pas être de bons candidats pour le dépôt de terres rares à l'état métallique. Les résultats obtenus par électrolyse dans des sels fondus à haute température sont, à cet égard, beaucoup plus satisfaisants [127]. Toutefois, comme souligné précédemment, les liquides ioniques permettent la stabilisation de degrés d'oxydation moins courants des lanthanides et donc l'étude des couples III/II et IV/III.

IV. Étude des couples III/II des lanthanides

Comme le montre le tableau 14, de nombreuses études ont déjà été menées sur les couples III/II des lanthanides. L'élément le plus étudié est de loin l'euporium dont la forme divalente présente une bonne stabilité dans les liquides ioniques. Les différentes études concernant le couple $\text{Eu(III)}/\text{Eu(II)}$ sont récapitulées dans le tableau 15. Elles sont cohérentes entre elles et leurs résultats seront discutés dans le paragraphe suivant. Toutefois, pour les autres éléments toutes les études ne sont pas cohérentes entre elles et certaines différences restent inexplicables.

Dans le cas du Nd, par exemple, lorsque celui-ci est introduit par dissolution anodique dans $[\text{BMPyr}][\text{NTf}_2]$, Chou et Hussey [154] remarquent la réduction de Nd(III) en Nd(II) vers -1,5 V vs Fc^+/Fc . Il faut noter que ce couple n'était pas visible dans les études présentées dans le paragraphe précédent. Cependant, l'intensité du pic d'oxydation semble indiquer que le Nd(II) est très peu stable

Comportement des lanthanides dans les liquides ioniques composés de l'anion NTf_2 : état de l'art et les auteurs font l'hypothèse d'une dismutation en Nd(III) et Nd(0) . Toutefois, le Nd(0) n'a pas été mis en évidence. Ce dernier pourrait réagir alors avec l'ion NTf_2 qui se décompose. Le même phénomène est observé avec le Pr [154].

Dans le cas du samarium et de l'ytterbium, c'est le caractère plus ou moins réversible du couple qui diffère selon les études. De manière générale, la stabilité relative des différentes espèces Ln(II) formées n'est pas expliquée et les mécanismes réactionnels avec le milieu restent à élucider.

Tableau 14 : Récapitulatif des études menées sur des couples Ln(III)/Ln(II) dans différents liquides ioniques (DA : dissolution anodique).

Couple	Précurseur	Conditions	Réversibilité	Ref
Ce(III)/Ce(II)	CeCl_3	50 mM dans $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ à 343 K	Quasi-révers.	[155]
	DA	$[\text{BMPyr}][\text{NTf}_2]$	Irréversible	[156]
Pr(III)/Pr(II)	DA	$[\text{BMPyr}][\text{NTf}_2]$	Irréversible	[154]
Nd(III)/Nd(II)	DA	$[\text{BMPyr}][\text{NTf}_2]$	Irréversible	[154]
Sm(III)/Sm(II)	DA	$[\text{BMPyr}][\text{NTf}_2]$ à 323 K	Quasi-révers.	[133]
	SmCl_3	50 mM dans $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ à 343 K		[155]
		0,1 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ à 298 K		[87]
		0,1 M dans $[\text{BMPyr}][\text{NTf}_2]$ à 298 K	Irréversible	[87]
	$\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$	dans $[\text{N}_{2225}][\text{NTf}_2]$ à 298 K		[157]
		dans $[\text{P}_{2225}][\text{NTf}_2]$ à 298 K dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$		[157] [61]
Dy(III)/Dy(II)	$\text{Dy}(\text{NTf}_2)_3$	dans $[\text{P}_{2225}][\text{NTf}_2]$ à 363 K	Irréversible	[153]
	DA	$[\text{BMPyr}][\text{NTf}_2]$ à 323 K	Quasi-révers.	[133]
Yb(III)/Yb(II)	$\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$	0,1 M dans $[\text{BMPyr}][\text{NTf}_2]$ à 298 K		[87]
	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	0,1 M dans $[\text{BMPyr}][\text{OTf}]$ à 373 K	Irréversible	[158]

Le potentiel standard apparent du couple Eu(III)/Eu(II) est généralement compris entre 0 et -1 V vs Fc^+/Fc selon les milieux considérés. Il s'agit donc assez logiquement du couple III/II des lanthanides qui a été le plus largement étudié. Le tableau 15 présente les résultats de quelques études déjà menées dans des liquides ioniques. On constate que les potentiels de réduction varient beaucoup selon le liquide ionique utilisé, y compris lorsque l'anion et les conditions expérimentales sont les mêmes. Tous les auteurs ont observé que le couple Eu(III)/Eu(II) est quasi-réversible et, en l'absence de tout autre ligand que le liquide ionique, le potentiel de réduction est compris entre 0,17 et -0,53 V vs Fc^+/Fc .

Tableau 15 : Données disponibles sur le couple Eu(III)/Eu(II) dans différents liquides ioniques et dans différentes conditions.

Espèce introduite	Liquide ionique	T(K)	Nature et surface de l'électrode	Réversibilité	E _{p/2} (V)	Ref.
Eu(NTf ₂) ₃ (H ₂ O) ₃ 52 mM	[N ₄₁₁₁][NTf ₂]	298	Pt 0,196 cm ²	Quasi-réversible	0,03 vs Fc ⁺ /Fc	[61]
Eu(NTf ₂) ₃ 100 mM	[BMPyr][NTf ₂] [EMIm][NTf ₂]	298	C.V. 0,071 cm ²	Quasi-réversible	-0,27 vs Fc ⁺ /Fc	[87]
Eu(NTf ₂) ₃ 53 mM	[BMPyr][NTf ₂]	373	C.V. 0,54 cm ²	Quasi-réversible	-0,26 vs Fc ⁺ /Fc	[159]
Eu(NTf ₂) ₃ 100 mM	[HMIm][NTf ₂]	373	C.V. 0,52 cm ²	Quasi-réversible k _s = 2,9.10 ⁻⁴ cm/s	-0,53 vs Fc ⁺ /Fc	[160]
Eu(NTf ₂) ₃ 10 mM	[P ₂₂₂₅][NTf ₂]	298	C.V. 0,071 cm ²	Quasi-réversible	-0,15 vs Fc ⁺ /Fc	[157]
Eu(NTf ₂) ₃	[P ₁₁₁₁][NTf ₂]	433		Quasi-réversible	1,1 vs Ag	[161]
Eu(III) 30 mM par dissolution anodique	[BMPyr][NTf ₂]	323	Pt 0.196 cm ²	Quasi-réversible k _s = 6,2.10 ⁻⁵ cm/s	0,17 vs Fc ⁺ /Fc	[133]
Eu(III) 50 mM extrait par DHDECMF	[BMIm][NTf ₂]	298	C.V. 0,071 cm ²	Quasi-réversible k _s = 5,9.10 ⁻⁶ cm/s	-1,29 vs Fc ⁺ /Fc	[162]
Eu(III) 10 mM par contact avec une solution de Eu ₂ O ₃ dans HClO ₄	[N ₁₂₂₍₁₀₂₎][NTf ₂] hydraté	298	C.V. 0,08 cm ²	Quasi-réversible k _s = 8,4.10 ⁻⁵ cm/s	0,139 vs SSE	[137]
	[N ₁₂₂₍₁₀₂₎][NTf ₂] sec	298		Quasi-réversible k _s = 7,6.10 ⁻⁵ cm/s	0,354 vs SSE	
	[BMIm][NTf ₂] hydraté	298		Quasi-réversible k _s = 2,4.10 ⁻⁴ cm/s	-0,184 vs SSE	
	[BMIm][NTf ₂] sec	298		Quasi-réversible k _s = 8,6.10 ⁻⁵ cm/s	0,160 vs SSE	
EuCl ₃ 50 mM	[BMIm][Cl]	373	Pt 0,082 cm ²	Quasi-réversible k _s = 1,33.10 ⁻⁴ cm/s	-0,46 vs Pd	[155]

Parmi les paramètres susceptibles de modifier la valeur du potentiel de réduction, l'influence de la température a été étudiée par Jagadeeswara *et al.* dans deux publications différentes [155, 159]. Il en ressort, en accord avec la loi de Nernst, que le potentiel de réduction de Eu(III) en Eu(II) évolue vers des potentiels plus anodiques lorsque la température augmente. Toutefois, si on compare les résultats obtenus par Jagadeeswara dans [BMPyr][NTf₂] à ceux obtenus par Yamagata [87] dans des conditions assez proches mais à une température plus élevée, on n'observe pas cette tendance. Il existe donc de nombreux autres facteurs, parfois délicats à contrôler, qui peuvent modifier ces valeurs de potentiel. Nagaishi *et al.* [137] étudient par exemple l'influence de la présence d'eau dans

le liquide ionique. Ils remarquent que lorsque le liquide ionique est saturé en eau, le potentiel apparent du couple Eu(III)/Eu(II) se déplace vers des potentiels plus cathodiques (de 0,160 à -0,184 V vs SSE par exemple dans le cas de $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$). Ceci semble indiquer une plus grande stabilité du complexe au degré d'oxydation +III en présence d'eau par rapport au degré d'oxydation +II. Dans un liquide ionique hydraté, les molécules d'eau feraient donc partie de la sphère de coordination du complexe. Enfin, lorsqu'un ligand est ajouté à la solution, les potentiels sont susceptibles de varier de manière significative. Par exemple, lorsque Eu(III) est extrait par le DHDECMP, le potentiel apparent est alors de -1,29 V vs Fc^+/Fc . Rama *et al.* [160] observent que l'ajout de TBP ou DHOA décale le potentiel de réduction vers des potentiels plus cathodiques, conséquence d'une plus grande stabilité de la forme oxydée du complexe.

La nature quasi-réversible du couple Eu(III)/Eu(II) semble indiquer que la réaction de réduction n'est pas uniquement contrôlée par la diffusion mais également par la cinétique de transfert de charge. Lorsque les constantes de vitesse k_s ont pu être calculées, elles sont en général de l'ordre de 10^{-5} cm/s mais dépendent des conditions expérimentales. Elles augmentent, comme attendu, avec la température mais leur variation en fonction d'autres facteurs est encore mal comprise.

Les techniques d'électrochimie analytique permettent également de déterminer les coefficients de diffusion des espèces. Le tableau 16 rassemble des données obtenues par différentes méthodes pour Eu(III) dans différents liquides ioniques. De manière générale et comme nous avons pu le voir dans le chapitre A1, tout ce qui diminue la viscosité du liquide ionique (augmentation de la température et ajout d'eau en particulier) permet d'augmenter le coefficient de diffusion d'une espèce. Les effets de solvation ont également une influence sur les valeurs de coefficients de diffusion. Si à 343 K, l'ajout de TBP permet d'augmenter légèrement le coefficient de diffusion de Eu(III) , on obtient l'effet inverse par ajout de DHOA. Ces effets ne peuvent pas s'expliquer que par les seules modifications de la viscosité. Il faut également prendre en compte les structures des complexes en solution.

Tableau 16 : Coefficients de diffusion de Eu(III) dans différentes conditions en milieu liquide ionique (CA : chronoampérométrie ; CP : chronopotentiométrie ; VC : voltampérométrie cyclique)

Liquide ionique	T (K)	D (10 ⁻⁸ cm ² /s)	Technique	Ref.
[EMIm][NTf ₂]	298	7,8	CA	[87]
		6,6	CP	
[BMPy][NTf ₂]	298	3,1	CA	[87]
		2,8	CP	
[BMPy][NTf ₂]	298	3,53	CA	[155]
		2,35	CP	
		2,95	VC	
	323	6,34	CA	
		4,81	CP	
		5,25	VC	
	343	8,20	CA	
		7,26	CP	
		9,99	VC	
		14,1	CA	
373	13,6	CP		
27,4	VC			
[BMIm][NTf ₂]	298	3,52	VC	[162]
[BMIm][NTf ₂]	298	4,06	CA	
[BMIm][NTf ₂] hydraté	298	8,90	VC	[137]
[BMIm][NTf ₂] sec	298	2,32	VC	
[HMIm][NTf ₂]	343	3,7	VC	
[HMIm][NTf ₂] + 20 mM TBP	343	8,3	VC	[160]
[HMIm][NTf ₂] + 20 mM DHOA	343	2,2	VC	

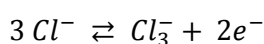
V. Étude des couples IV/III des lanthanides

Plusieurs études sont disponibles pour le couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu halogénure comme le montre le tableau 17.

Tableau 17 : Récapitulatif des études menées sur des couples Ln(IV)/Ln(III) dans des RTILs

Couple	Précurseur	LI	Réversibilité	Ref
Ce(IV)/Ce(III)	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ dans HCl conc.	[C _n MIm][Br]	Irréversible	[163]
	DA	[BMPyr][NTf ₂] + Cl ⁻	Quasi-révers.	[156]
Pr(IV)/Pr(III)	DA	[BMPyr][NTf ₂] + Cl ⁻	Irréversible	[154]
Nd(IV)/Nd(III)	DA	[BMPyr][NTf ₂] + Cl ⁻	Irréversible	[154]

Chou *et al.* [156] montrent en particulier qu'en procédant à la dissolution anodique d'un barreau de Ce en Ce(III) dans le liquide ionique [BMPyr][NTf₂], le pic d'oxydation de Ce(III) n'est pas visible dans la fenêtre électrochimique du solvant. En revanche, il apparaît en ajoutant plus de 3 équivalents d'ions chlorure. En effet, lorsque 3 équivalents sont ajoutés, la solution se trouble du fait de la précipitation d'un solide blanc de CeCl₃. Au-delà de 3 équivalents, ce solide est redissout pour former le complexe CeCl₆³⁻ en solution. Le large excès d'ions chlorure permet de stabiliser le degré d'oxydation IV et ce complexe peut s'oxyder en CeCl₆²⁻ à 0,39 V vs Ag¹/Ag. Cette vague d'oxydation est suivie par l'oxydation des ions chlorure selon la réaction :



Équation 41

Chou et Hussey montrent des résultats de voltampérométrie cyclique, acquis dans les mêmes conditions, pour Nd et Pr [154]. Le comportement est, d'après eux, tout à fait similaire à celui du Ce. Lorsque plus de 3 équivalents d'ions chlorure sont ajoutés, ils observent des pics à 1,3 V et 1,4 V vs Ag¹/Ag en oxydation. Ces pics sont attribués à l'oxydation de Nd(III) et Pr(III) présents sous la forme de complexes LnCl₆³⁻ en Nd(IV) et Pr(IV). L'absence de pic de réduction retour est attribuée par les auteurs à l'instabilité des complexes LnCl₆²⁻ formés. Toutefois, lorsqu'on compare ces signaux à ceux observés sur électrode de platine en l'absence de tout soluté (chapitre A.2) ou en présence de HCl dissous dans le liquide ionique [101], on remarque de nombreuses similitudes. Ainsi on peut se demander si ces pics ne correspondent pas en réalité à l'oxydation du platine ou à l'oxydation des ions chlorure en chlore.

Conclusion

D'après les données disponibles dans la littérature, la réduction des terres rares à l'état métallique n'est pas aisée dans les liquides ioniques. Le métal semble réagir avec le liquide ionique ou avec l'eau résiduelle qu'il contient pour former une couche passivante qui empêche d'obtenir des dépôts conséquents. Il semble donc difficile d'atteindre des performances comparables à celles du dépôt électrolytique en sels fondus.

Toutefois, les liquides ioniques permettent l'étude en solution et à température ambiante des degrés d'oxydation +II et +IV des lanthanides. Le comportement électrochimique de ces couples est encore mal compris. Ainsi, il a en premier lieu été décidé de focaliser l'étude sur les deux éléments les plus accessibles : l'euporium pour son couple Eu(III)/Eu(II) ainsi que le cérium pour son couple Ce(IV)/Ce(III). Bien qu'il s'agisse des deux éléments déjà les plus étudiés dans la littérature, de nombreuses données structurales sont manquantes. La forme des complexes en solution reste inconnue tout comme la variation du nombre de coordination ou du nombre d'hydratation lors des réactions d'oxydo-réduction.

En couplant des analyses électrochimiques avec des méthodes de spectroscopie, les différents degrés d'oxydation de l'euporium et du cérium ont pu être sondés afin d'évaluer leur stabilité relative. On espère ainsi pouvoir expliciter les mécanismes d'oxydation et de réduction de ces deux éléments en milieu liquide ionique.

CHAPITRE C.2

ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DU COUPLE Eu(III)/Eu(II) DANS LE LIQUIDE IONIQUE [EMIm][NTf₂]

Introduction

Comme vu dans le chapitre précédent, les lanthanides existent tous en solution au degré d'oxydation +III mais certains lanthanides présentent des degrés d'oxydation +II ou +IV stables. Parmi ces degrés d'oxydation inhabituels, l'un des plus accessibles est la forme divalente de l'euporium. L'étude présentée dans ce chapitre a donc pour objet d'acquérir des données expérimentales afin de caractériser le couple Eu(III)/Eu(II) dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂]. Dans un premier temps, le complexe de Eu(III) en solution dans le liquide ionique sera décrit. L'influence de la concentration d'eau sur la première sphère de coordination du complexe sera en particulier étudiée. Les résultats de l'étude du comportement électrochimique du couple Eu(III)/Eu(II) seront présentés. Enfin, le suivi par spectroscopie d'absorption des rayons X de l'électrolyse d'une solution d'euporium(III) en euporium(II) permettra d'obtenir les premières informations quant à la structure du complexe divalent et au mécanisme de réduction.

I. Caractérisation de l'euporium au degré d'oxydation +III dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂]

I.1. Spectroscopie d'absorption UV-Vis

Dans un premier temps, on cherche à réaliser un étalonnage afin de vérifier la possibilité de déterminer la concentration d'euporium au degré d'oxydation +III par spectroscopie d'absorption UV-Vis. La mesure est réalisée directement en boîte-à-gants grâce à des fibres optiques et à la cellule spectro-électrochimique UV-Vis, ce qui permettra d'utiliser cette technique *in situ* sans risquer d'exposer le liquide ionique à une atmosphère non contrôlée à l'extérieur de la boîte-à-gants. Il est à noter qu'outre les pics caractéristiques de l'euporium(III), la solution initiale avant électrolyse présente une absorption de plus en plus importante à mesure qu'on se rapproche de l'UV (figure 44).

Comme le montre le spectre d'absorption du liquide ionique seul, il ne s'agit pas de l'absorption du liquide ionique. De plus, ce phénomène s'accroît à mesure qu'on augmente la concentration d'euporium. Cet effet est également décrit par Pan et Hussey [133] qui l'attribuent à un phénomène de diffusion dans le liquide ionique (chapitre C.1, paragraphe IV). Toutefois, la solution apparaît totalement transparente à l'œil et ce phénomène a tendance à s'accroître lorsque la concentration d'eau dans le liquide ionique diminue par bullage d'argon sec (figure 45). En outre, la transition hypersensible à 464 nm apparaît après 16 h de séchage. La forte absorption dans l'UV pourrait donc correspondre également à un transfert de charge. En effet, des bandes très intenses liées au transfert de charge sont répertoriées dans la littérature et, en particulier, l'ion Eu³⁺ aquo présente une bande d'absorption vers 188 nm alors que le complexe [EuCl₆]³⁻ dans l'acétonitrile présente une bande d'absorption vers 301 nm [132].

Néanmoins, après soustraction de cette composante d'absorption dans l'UV et comme le montre la figure 46, l'intensité du pic d'absorption à 394 nm est bien proportionnelle à la concentration de Eu(III) dans la solution. Il ne s'agit donc pas d'une limite de solubilité du composé Eu(NTf₂)₃ dans le liquide ionique. On remarque en outre que dans les conditions de la mesure, la limite de quantification est de 0,005 M. Pour [Eu] = 0,001 M, l'absorption à 394 nm est de l'ordre de grandeur du bruit.

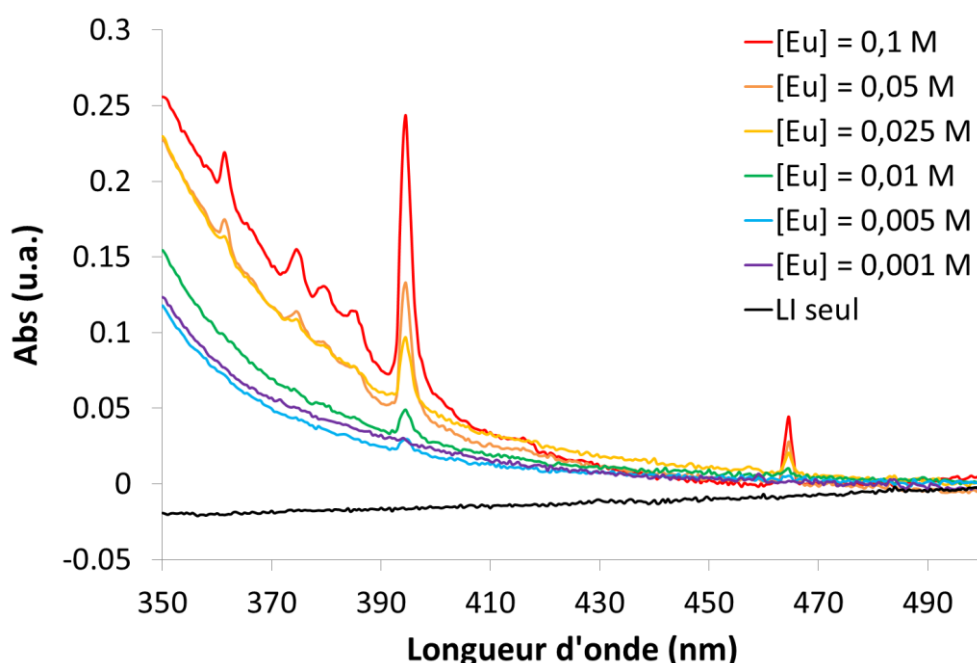


Figure 44 : Spectres d'absorption UV-Vis de solutions de Eu(NTf₂)₃ à différentes concentrations dans [EMIm][NTf₂] ([H₂O] = 35 ppm i.e 3 mM).

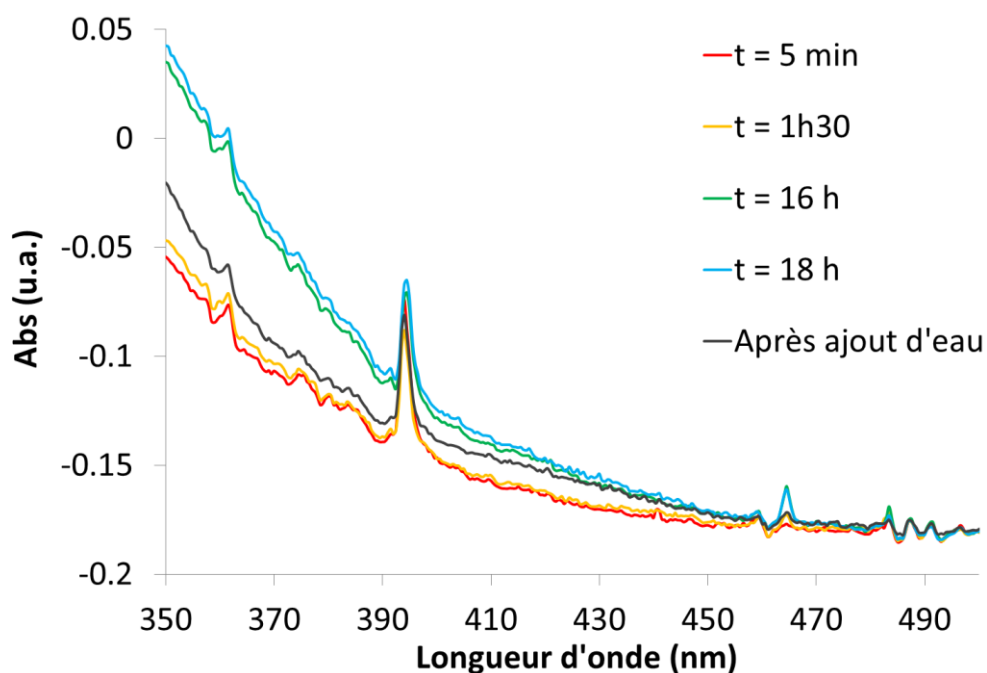


Figure 45 : Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] enregistrés au cours du séchage de la solution par bullage d'argon sec durant 18 h ([H₂O]_{initiale} = 10500 ppm i.e. 8,9 M) puis après ajout de 5 µL d'eau dans le liquide ionique (les concentrations d'eau ne sont pas déterminées).

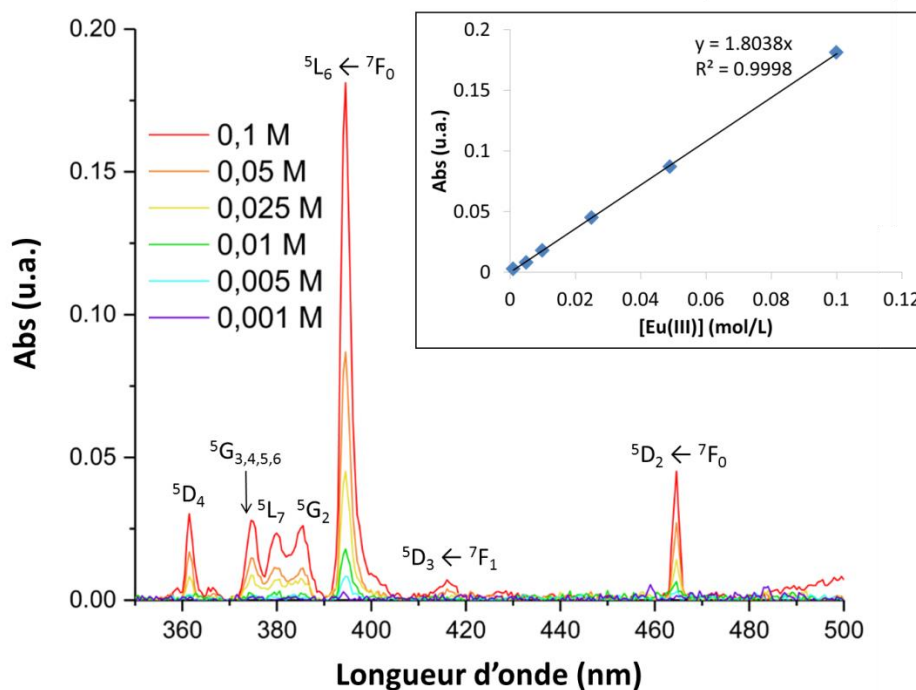


Figure 46 : Spectres d'absorption UV-Vis de solutions de Eu(NTf₂)₃ à différentes concentrations dans [EMIm][NTf₂] après soustraction de la composante dans l'UV.

Insert : Absorbance à 394 nm en fonction de la concentration d'euprium en solution.

1.2. Spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT)

1.2.1. Luminescence de Eu(III) dans [EMIm][NTf₂] sec

L'excitation à 394 nm d'une solution de Eu(III) dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂] induit un phénomène de luminescence. Les longueurs d'onde des bandes d'émission sont situées dans le domaine spectral du visible et rendent ce phénomène observable à l'œil nu comme le montre la figure 47.



Figure 47 : Fluorescence d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] excitée par une LED à 394 nm

Par excitation laser d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂], on peut obtenir un spectre d'émission comme celui représenté sur la figure 48 et sur lequel on remarque les bandes d'émission caractéristiques de l'euporium au degré d'oxydation +III et en particulier les bandes à 590 nm (associée à la transition ⁵D₀→⁷F₁) et 613 nm (associée à la transition ⁵D₀→⁷F₂). Le spectre de la figure 48 a été enregistré dans un liquide ionique préalablement séché ([H₂O] = 14 ppm i.e. 1,2 mM avant sortie de la boîte-à-gants) et conditionné de manière étanche jusqu'au moment de la mesure. La mesure elle-même est effectuée hors boîte-à-gants. Après la mesure, la concentration d'eau dans le liquide ionique est de 32 ppm, i.e. 2,7 mM. La valeur choisie correspond à la moyenne entre ces deux valeurs.

Le rapport $I_{(j=2)}/I_{(j=1)}$ (respectivement à 613 et 590 nm) mesuré dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂] sec a été évalué à 5,2. Ce rapport est un indicateur de l'asymétrie du complexe formé en solution, c'est-à-dire qu'il indique le type de ligands présents autour de l'euporium et donc le nombre d'hydratation dans la première sphère de coordination. Selon les travaux de Nagaishi *et al.* [137], le rapport de 5,2 obtenu expérimentalement correspond à un nombre d'hydratation nul.

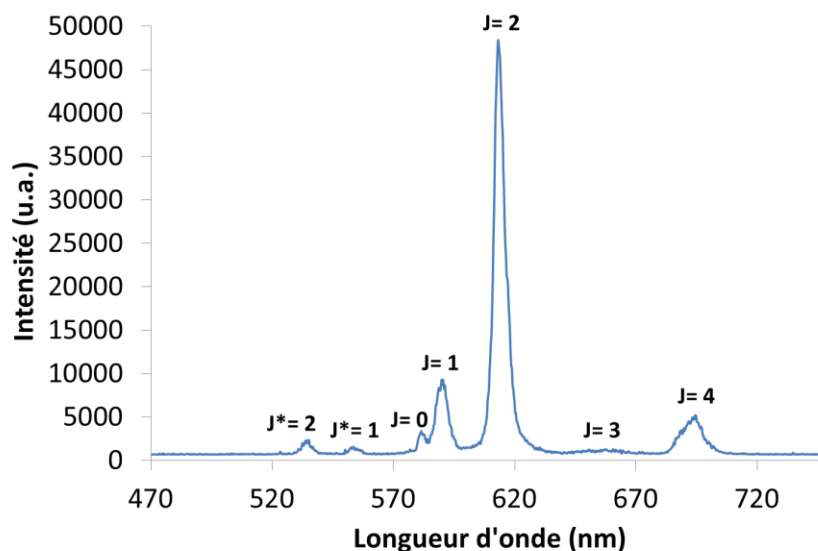


Figure 48 : Spectre d'émission d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ sec ($[\text{H}_2\text{O}]_{\text{moy}} = 23$ ppm i.e. 1,9 mM) les bandes d'émission sont attribuées aux transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ et ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_{j^*}$ (excitation à 532 nm).

1.2.2. Luminescence de Eu(III) dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$: influence de la concentration en eau et détermination du nombre d'hydratation

Lorsque de l'eau est progressivement ajoutée au liquide ionique, et comme attendu, l'intensité des pics diminue du fait du phénomène de *quenching* de la fluorescence par les molécules d'eau. De plus, le rapport entre les intensités des bandes $J=2$ (à 613 nm) et $J=1$ (à 590 nm) varie. Les différents spectres enregistrés pour des concentrations d'eau de 23, 141, 607, 997, 1570, 2707, 3645, 5112, 6538, et 19466 ppm (1,9 ; 11,9 ; 51,3 ; 84,2 ; 133, 229 ; 308 ; 432 ; 552 ; 1640 mM) sont présentés sur la figure 49.

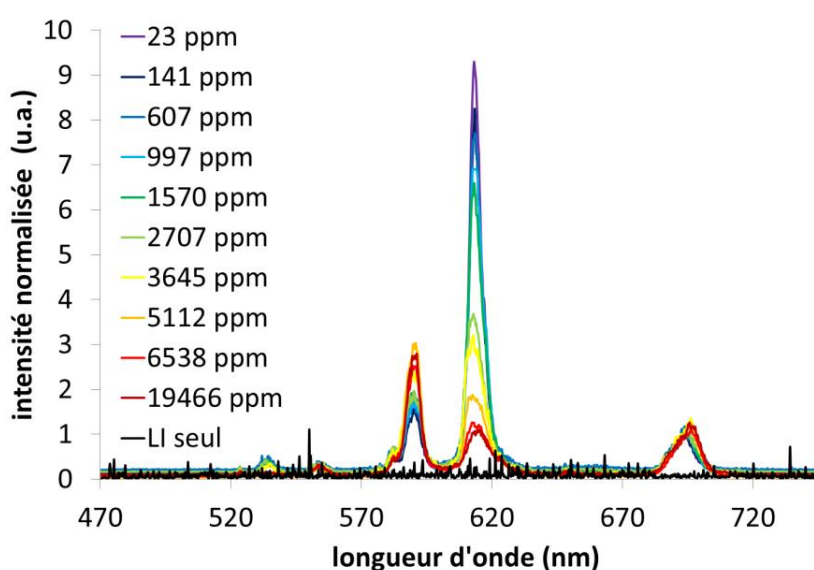


Figure 49 : Spectres d'émission d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ pour différentes teneurs en eau (excitation à 532 nm). Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande $J=4$ (à 694 nm).

Du fait de la diminution de l'intensité de la fluorescence lors de l'ajout d'eau, les réglages optiques ont été modifiés au cours de l'expérience pour optimiser le signal enregistré. Pour pouvoir être comparés, les spectres ont donc été normalisés par rapport à l'intensité de la bande d'émission J=4 à 694 nm.

La variation du rapport d'intensité des deux bandes d'émission en fonction de la concentration d'eau est présentée figure 50 et montre une diminution jusqu'à une concentration d'eau d'environ 6500 ppm (0,55 M). Au-delà de cette valeur, la première sphère de coordination est saturée en molécules d'eau et ce rapport stagne alors à une valeur proche de 0,5. Comme déjà observé dans la littérature [153], l'eau est donc un ligand plus fort que NTf₂. Les molécules d'eau remplacent les anions bistriflimidure à mesure que de l'eau est ajoutée au milieu.

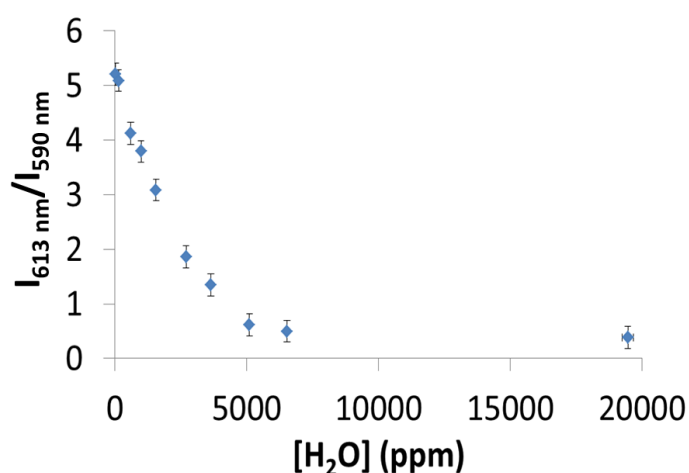


Figure 50 : Variation du rapport d'intensité entre les bandes d'émission J=2 et J=1 en fonction de la concentration d'eau.

Afin d'avoir accès au nombre d'hydratation pour chacune des solutions testées, on peut mesurer par spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT) les temps caractéristiques de décroissance du phénomène de fluorescence associé aux bandes d'émission à 590 et 613 nm. Les relations de Kimura et Choppin [140, 141] permettent alors de relier ce temps de vie de fluorescence (τ) au nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination (chapitre C1, paragraphe 0). La figure 51 est un exemple pour [H₂O] = 23 ppm (1,9 mM) des courbes de décroissance exponentielle des intensités des bandes d'émission à 590 et 613 nm au cours du temps.

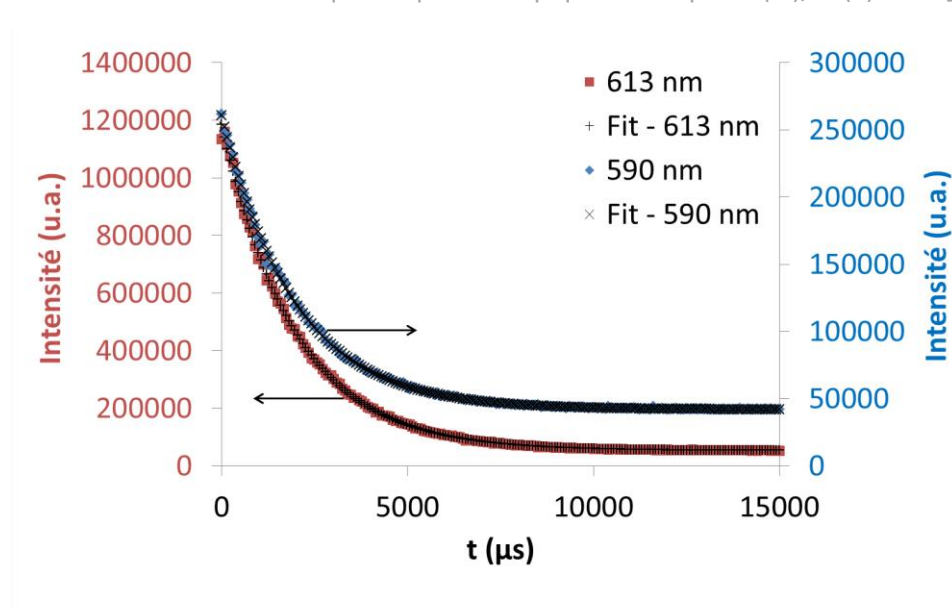


Figure 51 : Décroissance de l'intensité des bandes d'émission à 590 et 613 nm au cours du temps et fits mono-exponentiels. Excitation à 532 nm, 200 spectres par courbe de déclin, délai de 1 μ s, fenêtre de mesure de 150 μ s.

Le tableau 18 synthétise les résultats obtenus pour les différentes concentrations d'eau. Le temps de vie τ diminue lorsque la concentration d'eau augmente et il semble atteindre un plateau à $\tau = 100 \mu$ s à partir de $[\text{H}_2\text{O}] = 6538 \text{ ppm}$ (0,55 M). Le nombre d'hydratation augmente quant à lui de 0 pour une concentration d'eau de 23 ppm (1,9 mM) à 10 à partir de 6538 ppm. Cela signifie que le complexe initial ne contient aucune molécule d'eau en première sphère de coordination et peut s'hydrater progressivement jusqu'à en contenir 10. Grâce au nombre moyen de molécules d'eau par atome d'euporium, il est, *a priori*, possible de calculer la concentration d'eau liée à un atome d'euporium ($[\text{H}_2\text{O}]_{\text{liée}}$). Il est à noter que l'eau dite « liée » dans ce travail correspond à l'eau coordonnée à l'euporium qu'il ne faut pas confondre avec l'eau présente sous forme d'agrégats comme cela peut être le cas dans les liquides ioniques (chapitre A1, paragraphe ii.7). L'eau qui n'est pas coordonnée à l'euporium sera dite « eau libre » et sa concentration sera notée $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{libre}}$. Néanmoins, il n'est pas exclu que ces molécules d'eau libres puissent être présentes dans le liquide ionique sous forme d'agrégats et donc, liées à d'autres molécules d'eau. Les valeurs du tableau 18 indiquent que jusqu'au point correspondant à $[\text{H}_2\text{O}] = 6538 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{liée}}$ est supérieure à la valeur déterminée par la méthode de Karl Fischer. Ce résultat surprenant peut avoir deux explications qui ne sont pas incompatibles entre elles. On peut penser dans un premier temps que la méthode de Karl Fischer ne dose pas l'eau liée ou en tout cas pas toute l'eau liée aux atomes d'euporium. Ces molécules resteraient alors coordonnées à l'euporium en solution dans le mélange de Karl Fischer. Cette hypothèse n'a cependant pas pu être formellement vérifiée. L'autre explication est liée à l'incertitude générée par l'utilisation des relations empiriques de Kimura *et al.* [139, 140]. En effet, ces relations ont été établies en solutions aqueuses mais leur validité dans les liquides ioniques n'a, à

notre connaissance, jamais été vérifiée. En considérant, par exemple, une incertitude de 1 sur les nombres de molécules d'eau déterminés ainsi qu'une incertitude de 3 mM sur la concentration d'euporium introduite, l'erreur relative commise sur la détermination de la concentration d'eau liée est alors comprise dans l'écart observé entre les valeurs de $[H_2O]_{liée}$ et les valeurs dosées par Karl Fischer.

En conséquence, il n'a pas été possible, lors des mesures de concentration d'eau, de discriminer avec une erreur raisonnable l'eau libre de l'eau liée. Il est donc compliqué de déduire de ces résultats des informations sur la cinétique et la thermodynamique de la réaction d'hydratation.

Tableau 18 : Temps de vie de la fluorescence de Eu(III) déterminés grâce aux bandes d'émission à 590 et 613 nm pour différents teneurs en eau dans le liquide ionique.

$[H_2O]_{KF}$ (ppm)	$[H_2O]_{KF}$ (mM)	$n(H_2O)$ $n(Eu)$	τ (μs)	$N(H_2O)$ ([140])	$N(H_2O)$ ([141])	$[H_2O]_{liée}$ (mM)
23	1,2	0,02	1959	-0,1	0,1	5
141	11,9	0,24	1210	0,3	0,4	22
			1115	0,3	0,5	25
607	51,3	1,03	502	1,5	1,7	83
			481	1,6	1,7	87
			501	1,5	1,7	83
997	79,1	1,58	352	2,4	2,5	127
			346	2,5	2,6	130
1570	131	2,62	243	3,8	3,9	194
2707	232	4,64	153	6,4	6,4	321
			152	6,4	6,5	321
3645	309	6,18	126	7,9	7,9	395
5112	432	8,64	105	9,6	9,6	478
6538	552	11,04	100	10,1	10,1	503
19466	1660	33,20	102	9,9	9,9	493

La figure 52 montre l'évolution du nombre d'hydratation de l'euporium ainsi que celle du temps de vie de fluorescence en fonction de la concentration d'eau. La décroissance exponentielle du temps de vie de fluorescence ainsi que la variation asymptotique du nombre d'hydratation apparaissent clairement.

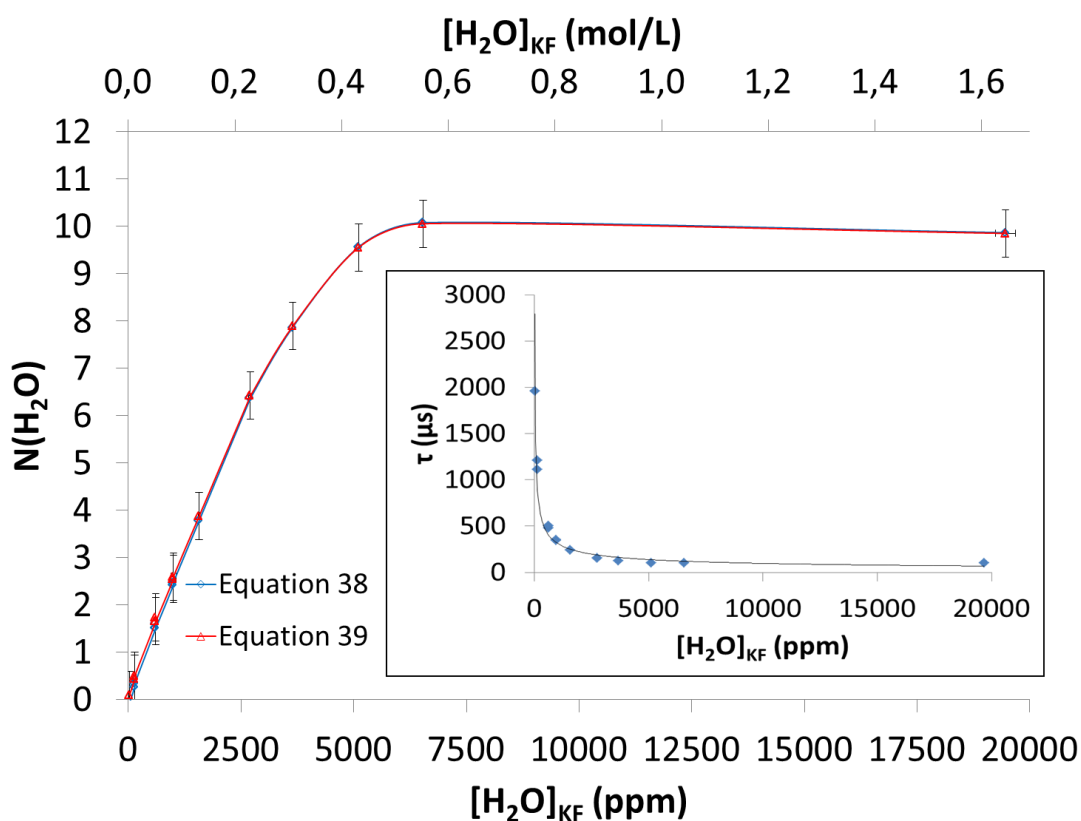


Figure 52 : Variation du nombre d'hydratation calculé grâce aux différentes équations [140, 141] en fonction de la concentration d'eau (dosée par la méthode de Karl Fischer).

Insert : Variation du temps de vie de fluorescence en fonction de la concentration d'eau libre.

1.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X

1.3.1. X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES)

Le spectre d'absorption des rayons X d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ à 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ préalablement séché a été enregistré au seuil L_3 de l'euprium. La solution est conditionnée de manière étanche en boîte-à-gants puis transportée au synchrotron SOLEIL où elle est de nouveau stockée sous atmosphère contrôlée ($[\text{O}_2] < 1$ ppm, $[\text{H}_2\text{O}] < 1$ ppm). La cellule EXAFS est remplie au dernier moment et scellée par une colle époxy afin de s'assurer que la mesure se fait dans des conditions anhydres. La partie XANES du spectre et les premières oscillations sont présentées sur la figure 53. Le seuil d'absorption est situé à 6983,5 eV. L'influence de la concentration d'eau dans le liquide ionique a été étudiée. La figure 54 montre les spectres de solutions de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ contenant 30 ppm (2,5 mM) et 7000 ppm (0,6 M) d'eau ainsi que le spectre de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,025 M dans l'eau enregistrés au seuil L_2 de l'euprium. Il est à noter que les concentrations d'eau données sont mesurées plusieurs jours après l'expérience et sont donc susceptibles d'avoir augmenté entre l'enregistrement des spectres et le dosage. La partie XANES du spectre varie peu avec la concentration d'eau. Seul un décalage de 0,5 eV du seuil d'absorption dans

l'eau (7623 eV) par rapport à celui dans le liquide ionique (7622,5 eV) est observé. Il s'agit d'un décalage proche de la limite de résolution du monochromateur. Toutefois une différence notable peut d'ores est déjà être relevée pour la première oscillation EXAFS à 7635 eV.

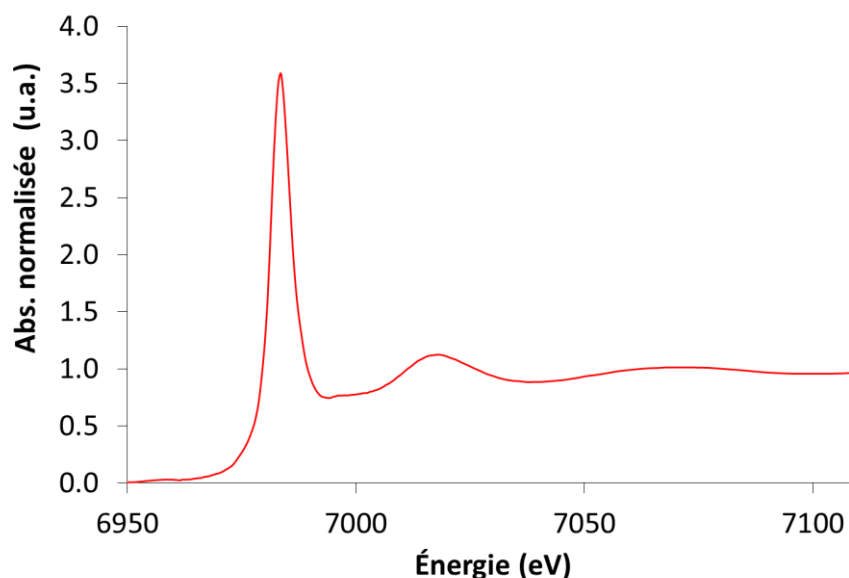


Figure 53 : Spectre d'absorption des rayons X normalisé au seuil L₃ de l'europium d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] ([H₂O] = 30 ppm i.e. 2,5 mM)

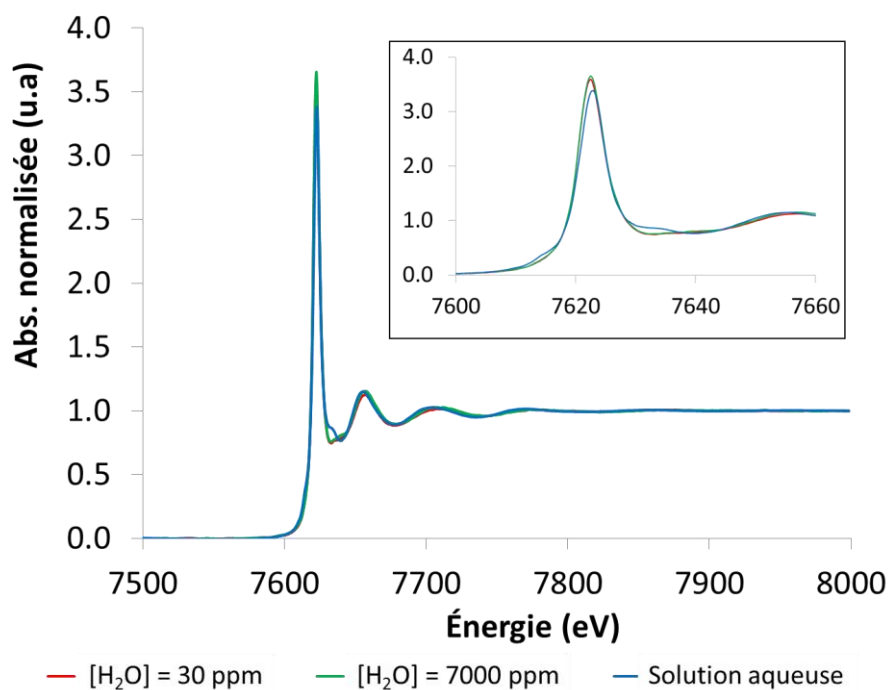


Figure 54 : Spectres d'absorption des rayons X normalisés au seuil L₂ de l'europium de solutions de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] contenant 30 ppm (courbe rouge) et 7000 ppm (courbe verte) d'eau ainsi que d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,025 M dans l'eau (courbe bleue)

I.3.2. Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

Afin d'étudier les variations en première sphère de coordination de l'euporium avec la concentration d'eau, le spectre de Eu(NTf₂)₃ 0,025 M dans l'eau a tout d'abord été étudié. La solution a été préparée par contact de 2 mL d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] avec un volume équivalent d'eau ultrapure. Après transfert du LI vers la phase aqueuse, la forme du complexe attendue en solution aqueuse est la forme aquo à 9 ou 10 molécules d'eau [164–166]. Une structure a été ajustée pour reproduire ce spectre en prenant en compte une unique couche d'oxygène pour laquelle le terme de réduction S_0^2 a été fixé à 1. Cet ajustement donne un nombre de coordination de $9,5 \pm 1,2$ avec un facteur de Debye-Waller de $0,009 \text{ \AA}^2$ et une distance moyenne Eu-O de $2,43 \text{ \AA}$. Cette structure, en bon accord avec les résultats de Allen *et al.* [165] ainsi que ceux de Tan *et al.* [164], confirme la présence de 9 à 10 molécules d'eau en première sphère de coordination du complexe Eu(III) aquo. L'ajustement des spectres de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] ne peut pas être effectué de manière satisfaisante à partir de cette même structure. En effet, le facteur de Debye-Waller est alors très élevé et le signal en deuxième sphère de coordination n'est pas reproduit. Il est cependant possible d'améliorer l'ajustement des spectres EXAFS obtenus dans [EMIm][NTf₂] de manière satisfaisante en ajoutant une contribution O-S correspondant à la fonction sulfonyl de l'anion NTf₂ coordonnée à l'euporium, telle que décrite dans les modèles cristallographiques à notre disposition [144, 145]. Les résultats des différents fits sont réunis dans le tableau 19 et les spectres ainsi que leurs reproductions sont présentés sur la figure 55. Au fur et à mesure que la concentration d'eau diminue, les molécules d'eau en première sphère de coordination sont remplacées par des anions. Les molécules d'eau restantes sont légèrement repoussées comme en témoigne l'augmentation de la distance Eu-O_{H₂O}. La distance Eu-O_{NTf₂} est, quant à elle, plus courte (de l'ordre de $2,3 \text{ \AA}$) et a tendance à augmenter lorsque le nombre d'anions en première sphère augmente. Il est à noter que la contribution du soufre en deuxième sphère de coordination n'est pas parfaitement bien reproduite par le modèle cristallographique à notre disposition. Le facteur de Debye-Waller associé est élevé, ce qui semble indiquer un désordre important et une distribution hétérogène des distances Eu-S. La distance moyenne est de $3,74 \text{ \AA}$.

Tableau 19 : Paramètres des fits réalisés pour des solutions de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans différents milieux.

Milieu	Composantes	σ^2	NC	d (Å)	R-factor
Eau	O _{H₂O}	0,009(2)	$9,5 \pm 1,2$	2,43(1)	0,01291
[EMIm][NTf ₂] [H ₂ O] = 7000 ppm	O _{H₂O}	0,009 (fixé)	$7,9 \pm 1,0$	2,42(3)	0,01549
	O _{NTf₂}	0,003 (fixé)	$2,5 \pm 0,9$	2,28(3)	
	S	0,011(6)	$2,5 \pm 0,9$	3,74(4)	
[EMIm][NTf ₂] [H ₂ O] = 30 ppm	O _{H₂O}	0,009 (fixé)	$3,6 \pm 2,8$	2,48(5)	0,00756
	O _{NTf₂}	0,008(2)	$5,9 \pm 3,0$	2,35(3)	
	S	0,023(7)	$5,9 \pm 3,0$	3,74(2)	

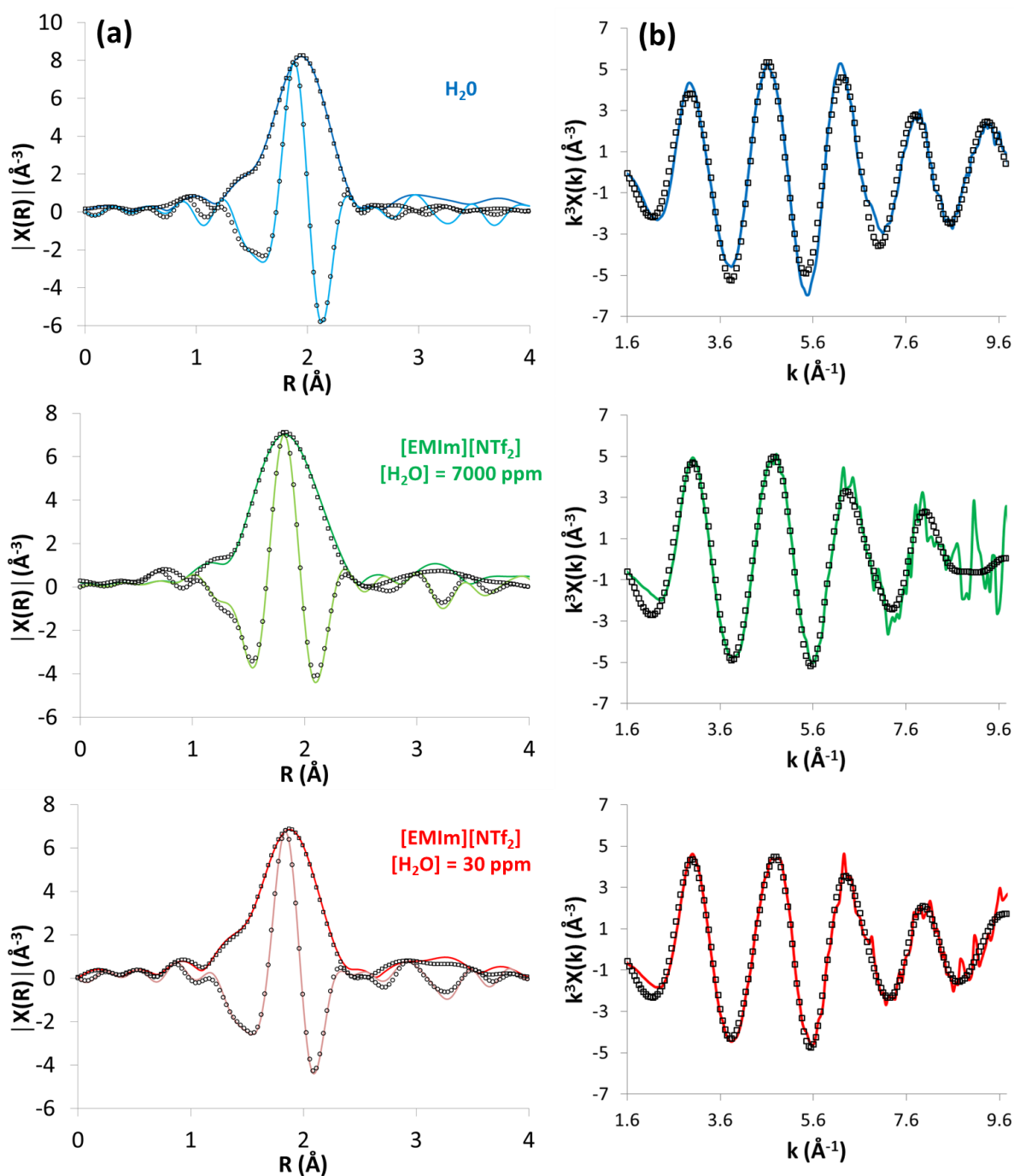


Figure 55 : (a) Transformées de Fourier des spectres EXAFS (lignes pleines foncées) avec leurs parties imaginaires (lignes pleines claires) et données ajustées (marqueurs) pour des solutions de Eu(NTf₂)₃ dans différents milieux.

(b) Spectres EXAFS correspondants et spectres reproduits.

Ces résultats indiquent principalement que l'organisation de la sphère de coordination de Eu(III) est polydisperse, l'ion NTf₂ étant probablement lié à l'euporium selon deux modes de coordination distincts ($\eta^1\text{-O}$ et $\eta^2\text{-O,O'}$). La comparaison avec le signal EXAFS théorique obtenu à partir d'une structure cristallographique unique (figure 56) prouve que l'amplitude des signaux EXAFS associés aux liaisons Eu-NTf₂ est largement atténuée en solution. Le nombre de coordination en milieu LI ne

semble pas varier de manière significative par rapport à celui en solution aqueuse ($10,4 \pm 1,9$ et $9,5 \pm 5,8$ pour des concentrations d'eau de 7000 ppm et 30 ppm respectivement et $9,5 \pm 1,2$ en solution aqueuse). Il est toutefois notable que la diminution de la distance moyenne en première sphère de coordination observée en milieu LI ($2,39 \text{ \AA}$) par rapport à celle observée en solution aqueuse ($2,43 \text{ \AA}$) est significative. L'encombrement de la sphère de coordination de Eu(III) par les ions NTf₂ bidentés, les interactions entre les ligands ou l'absence de liaison hydrogène en deuxième sphère de coordination pour les molécules d'eau peuvent, entre autres, expliquer ce phénomène de contraction de la sphère de coordination de l'euporium.

La figure 56 permet de comparer le spectre expérimental obtenu dans le liquide ionique sec au spectre simulé d'une structure cristallographique adaptée de la littérature [145]. Cette structure, déterminée par DRX dans le cas du terbium présente un nombre de coordination de 9 avec 4 ligands NTf₂ bidentés et 1 ligand NTf₂ monodenté. Le terbium a ici été remplacé par l'euporium. En comparant ce spectre simulé au spectre expérimental obtenu, il apparaît clairement que la structure du complexe en solution est bien plus désordonnée.

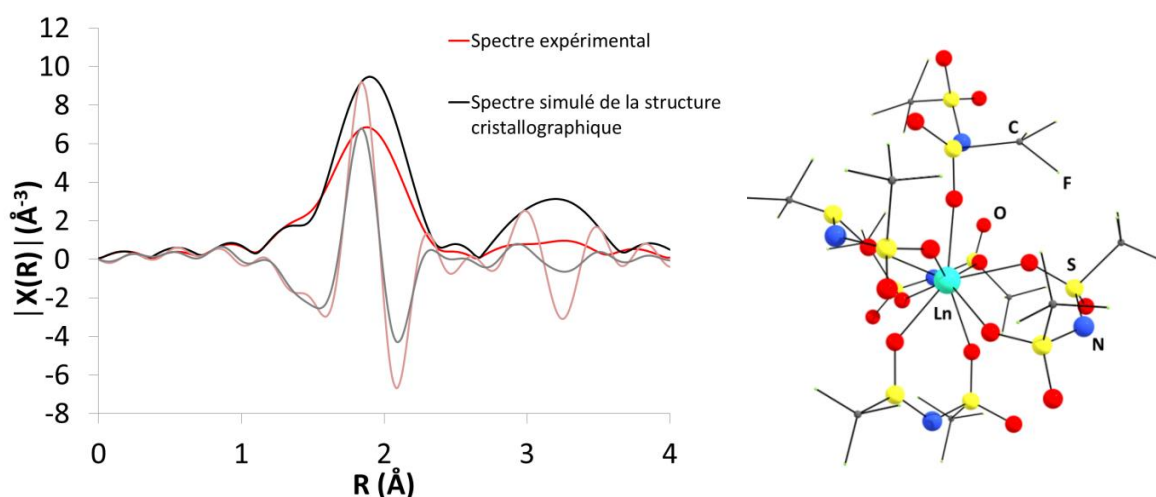


Figure 56 : Transformée de Fourier (module et partie imaginaire) du spectre expérimental d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] avec [H₂O] = 30 ppm (2,5 mM) comparé avec le spectre simulé d'une structure cristallographique Eu(NTf₂)₅ adaptée de la littérature (à droite) [145].

Pour mieux appréhender la relation entre distance et nombre de coordination, la variation de la distance moyenne entre un ion lanthanide et l'anion NTf₂ en fonction de l'inverse du rayon ionique peut être déterminée à partir des données cristallographiques [144, 145] (figure 57). Une variation linéaire de cette distance est observée malgré le changement de nombre de coordination dans la série des lanthanides. Les valeurs de distances obtenues par EXAFS sont ajoutées à ce graphique en tenant compte en abscisse des différents rayons ioniques possibles selon le nombre de coordination

(VII, VIII ou IX) [167]. Cette comparaison montre qu'un nombre de coordination de VIII pour les complexes de Eu(III) en solution dans [EMIm][NTf₂] semble en meilleur accord avec les distances mesurées dans les structures cristallographiques à notre disposition sur la série des lanthanides(III) avec l'anion NTf₂.

La figure 58 montre la comparaison des résultats obtenus par SLRT et de ceux obtenus par EXAFS quant au nombre de molécules d'eau et de fonctions S=O du ligand NTf₂ en première sphère de coordination de l'euporium en fonction de la concentration d'eau dans le liquide ionique. Du fait de la difficulté à correctement prendre en compte les possibles géométries du ligand NTf₂ lors du traitement du signal EXAFS, les incertitudes associées aux nombres de coordination sont importantes. Ainsi, dans le cas du liquide ionique contenant 7000 ppm (0,6 M) d'eau, le résultat obtenu pour le nombre d'hydratation n'est pas en accord avec les résultats de SLRT. Il faut toutefois noter que la tendance est conforme aux résultats obtenus par SLRT : une substitution progressive des anions par des molécules d'eau en première sphère de coordination lorsque la concentration d'eau augmente.

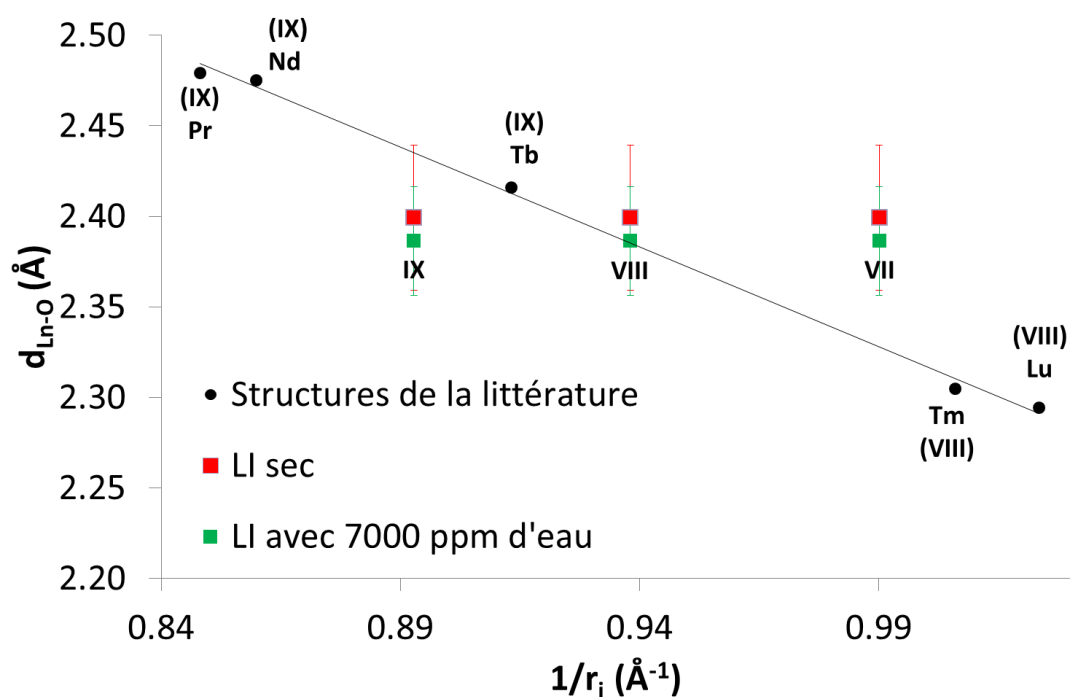


Figure 57 : Variation de la distance moyenne Ln-O en fonction de l'inverse du rayon ionique pour différents complexes de lanthanides au degré d'oxydation +III de la littérature [144, 145] et pour les complexes de Eu(III) en solution dans [EMIm][NTf₂] avec différentes concentrations d'eau. VII, VIII ou IX indiquent le nombre de coordination considéré pour la détermination des rayons ioniques selon Shannon [167].

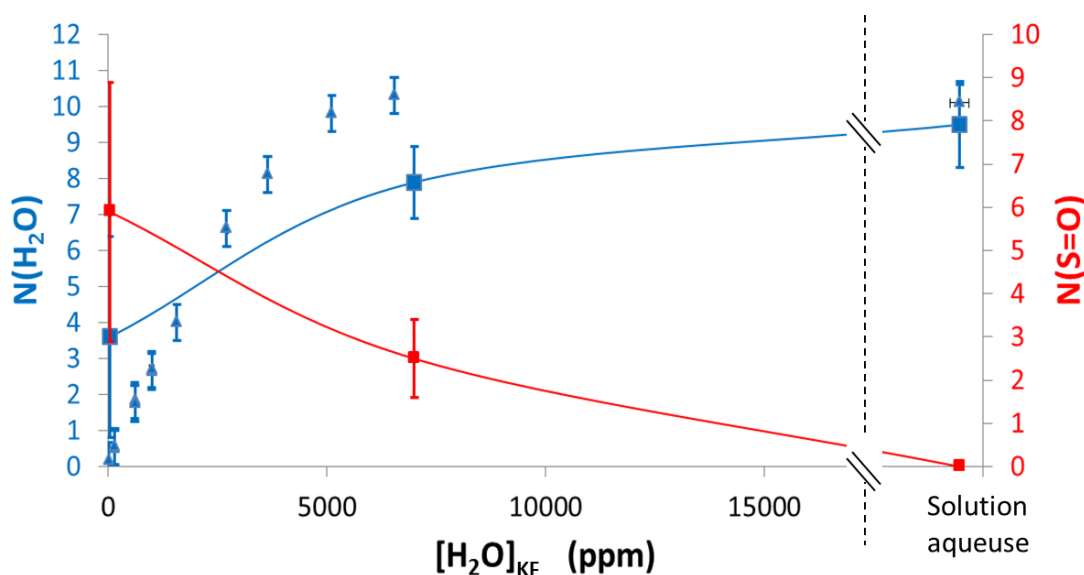


Figure 58 : Variation du nombre de molécules d'eau (en bleu) et de fonctions sulfonyle (en rouge) en première sphère de coordination déterminés par SLRT (▲) et par EXAFS (■) en fonction de la concentration d'eau en solution. Le dernier point EXAFS est enregistré en solution aqueuse et est représenté à titre de comparaison.

II. Comportement électrochimique de l'euporium dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂]

II.1. Voltampérométrie cyclique

Le voltampéromogramme cyclique d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂] avec une concentration d'eau de 35 ppm (3,0 mM) est présenté figure 59. Pour cette concentration d'eau, la sphère de coordination de Eu(III) est supposée ne pas contenir de molécule d'eau. Le voltampéromogramme est comparé à celui du liquide ionique sans soluté. Le pic de réduction à -0,01 V vs Fc⁺/Fc et le pic d'oxydation à 0,35 V vs Fc⁺/Fc correspondent respectivement à la réduction de Eu(III) et à l'oxydation de Eu(II). Il est à noter que l'adsorption et la désorption des protons sur la surface de platine se déroulent aux mêmes potentiels (Partie B). Le signal correspondant au couple Eu(III)/Eu(II) sur la courbe en pointillés se trouve déformé suite aux réactions interfaciales initiées par une incursion à des potentiels supérieurs à 1,0 V vs Fc⁺/Fc. Pour l'étude de ce couple, il est donc impératif de ne pas dépasser la valeur de 1,0 V vs Fc⁺/Fc lors des balayages en potentiel.

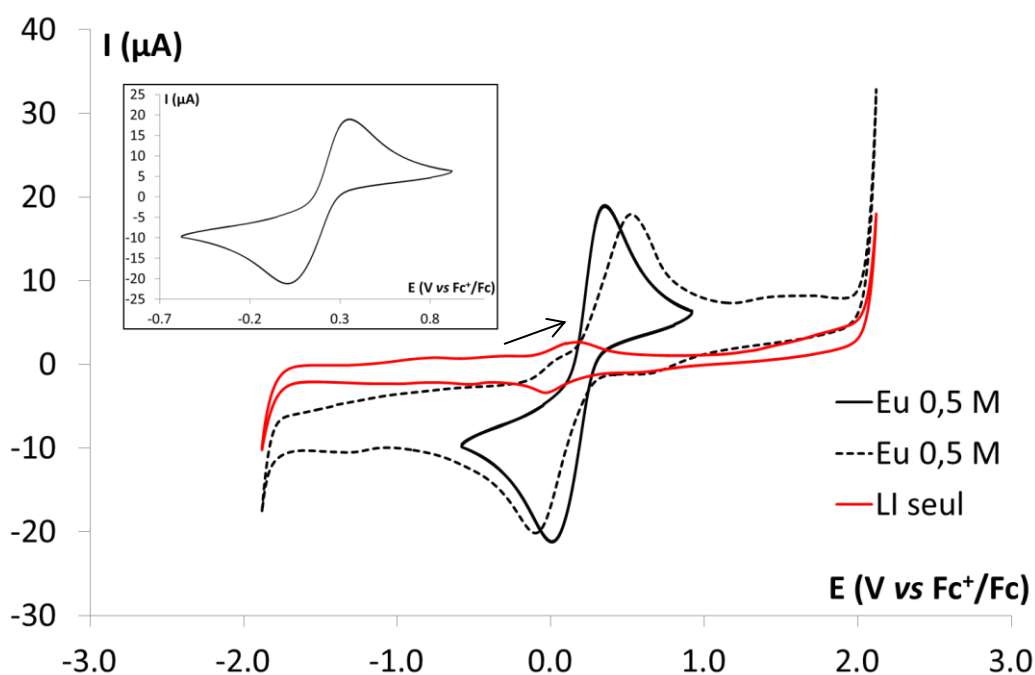


Figure 59 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] avec $[\text{H}_2\text{O}] = 35$ ppm (courbes noires) avec différentes bornes de potentiel et voltampérogramme de [EMIm][NTf₂] seul avec $[\text{H}_2\text{O}] = 35$ ppm (courbe rouge). Enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C.

II.2. Influence de la vitesse de balayage

La figure 60 montre les voltampérogrammes enregistrés sur électrode de platine à différentes vitesses de balayage autour du couple Eu(III)/Eu(II). Ce couple présente un comportement quasi-réversible dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂]. En effet, le rapport de l'intensité des pics de réduction et d'oxydation est environ égal à 1 et les intensités évoluent de manière linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage comme montré dans l'insert de la figure 60. Toutefois, on remarque que l'écart entre les potentiels des pics de réduction et d'oxydation s'accroît avec la vitesse de balayage. On relève une valeur $E_{pa} - E_{pc}$ de 0,177 V pour une vitesse de balayage de 10 mV/s et de 0,508 V pour une vitesse de balayage de 500 mV/s. Même pour de faibles vitesses de balayage, on a donc un écart bien supérieur à l'écart théorique de $2,3 \cdot RT/nF$ (soit 62 mV à 40°C) pour un système parfaitement réversible. Il est à noter que cet écart est, en partie, dû à la non-compensation de la chute ohmique.

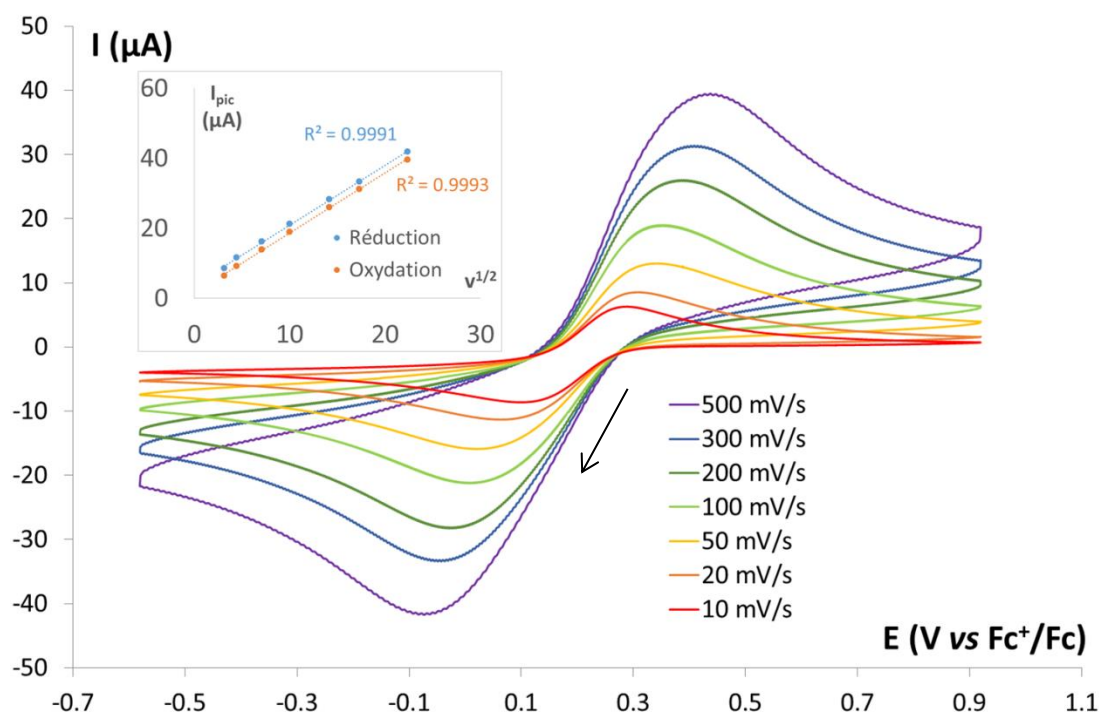


Figure 60 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C ($[\text{H}_2\text{O}] = 35 \text{ ppm}$)

Si on fait l'approximation suivante :

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad \text{Équation 42}$$

On trouve alors une valeur de $E^{0'}$ de 0,18 V vs Fc⁺/Fc. Il est à noter que cette valeur a été déterminée à une température de 40°C et non à 25°C comme normalement requis pour des valeurs standards.

II.3. Mesure du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion de Eu(III) dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ à 40°C a été déterminé par voltampérométrie cyclique, chronopotentiométrie et chronoampérométrie (Annexe 3).

Par application de l'équation de Randles-Sevcik aux résultats de voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage (figure 60), un coefficient de diffusion $D_{\text{Eu(III)}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ est déterminé. Il est à noter que par cette technique, en utilisant les courants relatifs au pic de réoxydation, on peut également évaluer le coefficient de diffusion de Eu(II). Dans ce cas, il est identique comme le montre l'égalité des pentes sur la figure 61. En effet, selon l'équation de Randles-Sevcik, la pente de cette droite est proportionnelle à la racine carrée du coefficient de diffusion de l'espèce considérée. Ainsi, $D_{\text{Eu(II)}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

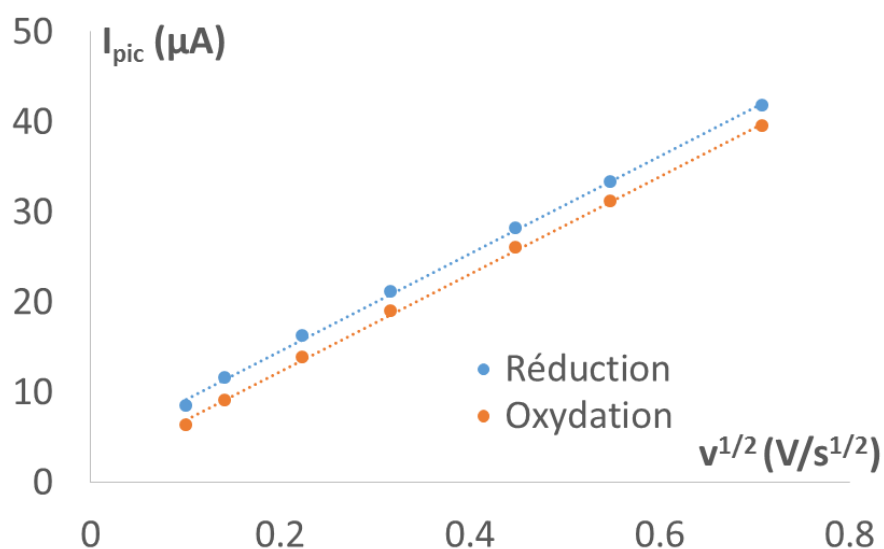


Figure 61 : Évolution des intensités de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage lors des expériences de voltampérométrie cyclique d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] à une électrode Pt (A = 0,0314 cm²) à 100 mV/s et 40°C (figure 60)

En enregistrant des chronopotentiogrammes à différents courants imposés, on obtient le faisceau de courbes présenté sur la figure 62. Pour chacune de ces courbes il est possible de déterminer un temps de transition τ dont la racine carrée varie de manière linéaire avec le courant imposé selon la loi de Sand (Annexe 3). La pente de la droite sur la figure 63 permet donc de déterminer un coefficient de diffusion de $D_{Eu(III)} = 9,7 \cdot 10^{-8}$ cm²/s du même ordre de grandeur que celui déterminé par voltampérométrie cyclique.

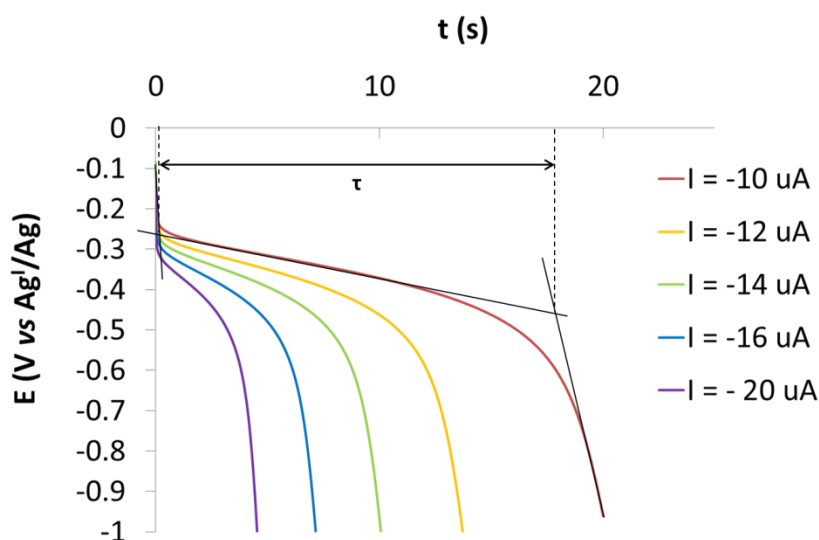


Figure 62 : Chronopotentiogrammes enregistrés dans une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] à une électrode Pt (A = 0,0314 cm²) à 100 mV/s et 40°C

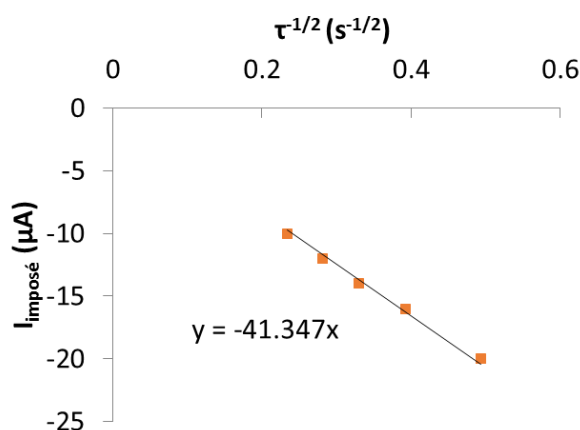


Figure 63 : Évolution de l'inverse du carré des temps de transition durant les expériences de chronopotentiométrie en fonction du courant imposé

Enfin, trois expériences de chronoampérométrie ont été réalisées à des potentiels de -0,18, -0,13 et -0,08 V vs Fc⁺/Fc ($E_{\text{imp}} < E_p^{\text{red}}$). D'après la loi de Cottrell (Annexe 3), la densité de courant varie de manière linéaire avec la racine carrée du temps. Les droites de la figure 64 permettent donc de déterminer un coefficient de diffusion de $7,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour Eu(III). Cette valeur est proche de celle déterminée par chronopotentiométrie.

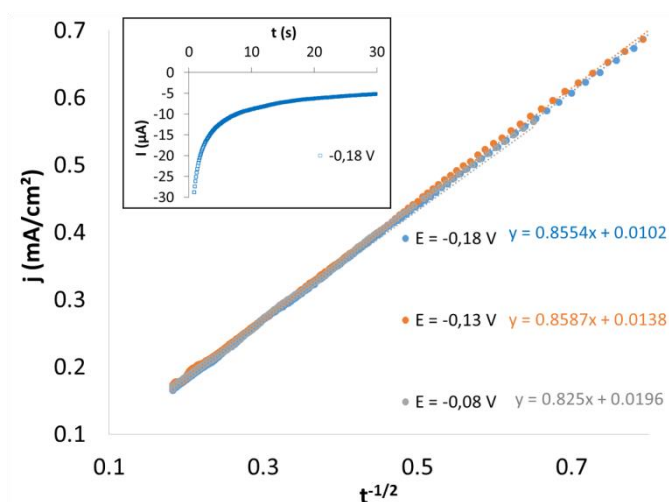


Figure 64 : Évolution de la densité de courant en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps durant des expériences de chronoampérométrie réalisées pour E = -0,18 V, E = -0,13 V et E = -0,08 V vs Fc⁺/Fc.

Insert : Chronoampérogramme pour E = -0,18 V vs Fc⁺/Fc.

Le tableau 20, récapitule les différentes valeurs calculées pour le coefficient de diffusion de Eu(III). La valeur déterminée par voltampérométrie cyclique est légèrement inférieure aux deux autres mais on trouve un même ordre de grandeur et une valeur moyenne de $6 \pm 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles déterminées par Yamagata *et al.* dans le même liquide ionique ($7,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ par chronoampérométrie et $6,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ par chronopotentiométrie) [87].

Tableau 20: Valeurs du coefficient de diffusion de Eu(III) dans [EMIm][NTf₂] déterminées par différentes méthodes.

Méthode	D _{Eu(III)} (10 ⁻⁸ cm ² /s)
VC	1,7
CP	9,5
CA	7,7
Moyenne	6,3

II.4. Influence de la concentration d'eau

Des voltampérogrammes ont été enregistrés dans des solutions de Eu(NTf₂)₃ dans [EMIm][NTf₂] contenant différentes concentrations d'eau. La solution contient initialement 150 ppm d'eau (12,7 mM). Des ajouts dosés d'une solution de Eu(NTf₂)₃ contenant 19 000 ppm (1,6 M) d'eau sont alors réalisés et des voltampérogrammes enregistrés entre chaque ajout. La figure 65 montre les voltampérogrammes obtenus. Lorsque la concentration d'eau augmente, on remarque un décalage du couple Eu(III)/Eu(II) vers des potentiels plus cathodiques. L'insert de la figure 65 montre la variation du potentiel standard apparent du couple en fonction de la concentration d'eau. Un changement brutal de comportement est observé au-delà d'une concentration d'eau de 0,2 M (2400 ppm environ). Le décalage important du potentiel standard apparent s'accompagne alors de l'apparition d'un second pic de réoxydation et de la diminution de la différence de potentiel entre le pic de réduction et le premier pic de réoxydation. Le pic supplémentaire est attribué à l'oxydation d'un produit issu de la dégradation de Eu(II). Ainsi, lorsque la concentration d'eau augmente, un couple plus rapide est observé, comme en témoigne l'écart réduit des potentiels de pic, mais la stabilité de l'euporium au degré d'oxydation +II est moindre. Ce comportement pourrait être lié aux spéciations différentes de Eu(II) et Eu(III) en fonction de la concentration d'eau. Aux faibles concentrations d'eau, l'écart important entre les pics de réduction et d'oxydation semble traduire un réarrangement de la sphère de coordination de l'euporium lors de sa réduction et donc un changement de mode de coordination des anions NTf₂. Aux fortes concentrations d'eau, la sphère de coordination de l'euporium étant saturée de molécules d'eau, la spéciation de Eu(II) est probablement très proche de celle de Eu(III). La coordination par des molécules d'eau est en revanche très défavorable à la stabilité du degré d'oxydation II de l'euporium. Afin de valider ces hypothèses, des électrolyses ont été menées et la spéciation de l'euporium au degré d'oxydation +II étudiée.

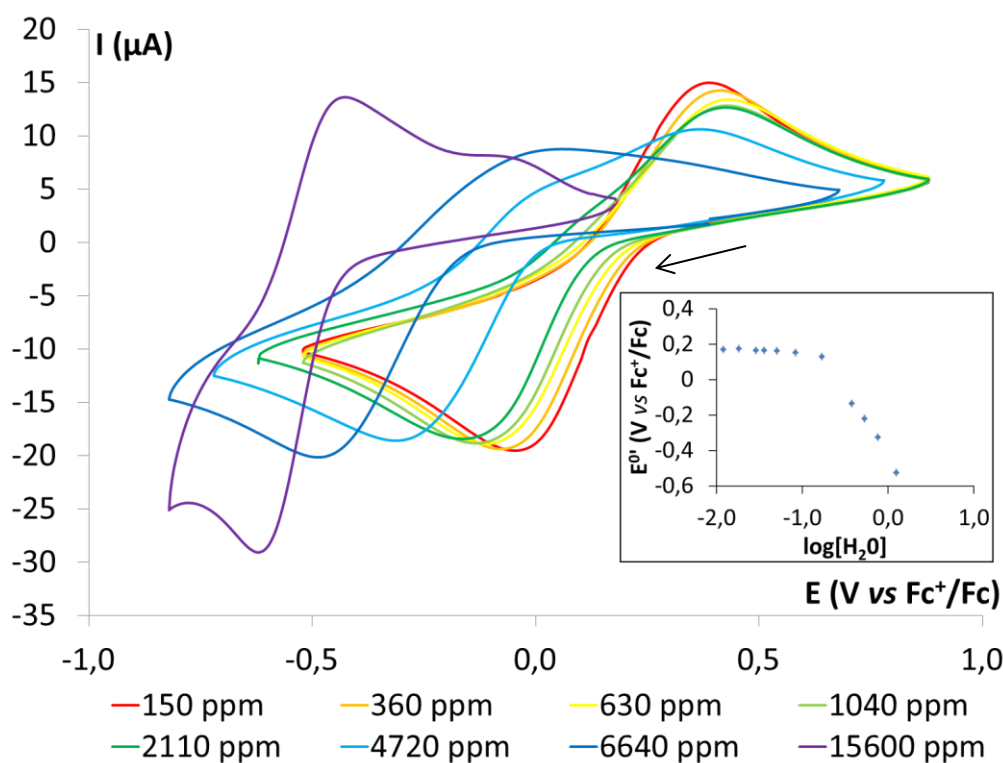


Figure 65 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] enregistrés à une électrode de Pt (A = 0,0314 cm²) pour différentes concentrations d'eau à 100 mV/s et 40°C.

Insert : Variation du potentiel standard apparent en fonction de la concentration d'eau (échelle logarithmique).

III. Électrolyse d'une solution d'euprotium(III) dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂]

Afin d'étudier plus en détails les modifications de la structure du complexe en solution lors de la réduction de Eu(III) en Eu(II), des électrolyses de la solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M [EMIm][NTf₂] ont été réalisées et suivies par différentes techniques spectroscopiques.

III.1. Rendement faradique

L'électrolyse de 6 mL de solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] a été réalisée dans la cellule électrochimique classique (figure 11). L'électrolyse a été menée à -0,48 V vs Fc⁺/Fc sous agitation sur une cathode volumique en mousse de carbone vitreux avec une contre-électrode en mousse de carbone vitreux placée dans une allonge électrolytique. La charge théorique Q_{th} nécessaire pour électrolyser l'intégralité de la solution peut être calculée grâce à la première loi de Faraday :

$$Q_{th} = n \cdot N \cdot \mathcal{F}$$

Équation 43

Avec n le nombre d'électrons échangés, N la quantité d'europium au degré d'oxydation +III initialement présente dans la cellule et \mathcal{F} la constante de Faraday. Pour les 6 mL de solution à 0,05 M, la charge théorique est donc de 28,9 C.

La figure 66 montre l'évolution du courant et de la charge effective en fonction du temps d'électrolyse. Jusqu'à $t = 5000$ s, le courant diminue peu. En effet, en début d'électrolyse, il n'est pas limité par la diffusion des espèces jusqu'à l'électrode mais est limité par le passage du courant à travers le fritté du compartiment anodique. Après ce temps, une décroissance exponentielle plus classique pour une réaction d'électrolyse est observée. La brusque chute du courant en début d'électrolyse a, quant à elle, été causée par un arrêt volontaire de l'agitation qui a ensuite été relancée à $t = 1225$ s. Après une durée d'électrolyse de $t = 3\text{h}30$, le courant qui était initialement de -5 mA atteint une valeur quasi-nulle de -2 nA. La charge effective transférée au cours de cette électrolyse peut alors être mesurée par intégration du courant d'électrolyse auquel il faut soustraire l'intégration du courant résiduel (-2 nA) :

$$Q_{eff} = \int_0^t i(\tau) d\tau - t \cdot i_{résiduel} \quad \text{Équation 44}$$

La charge effective mesurée est de 29,3 C soit un rendement faradique de l'ordre de 100 % :

$$r_{\mathcal{F}} = \frac{Q_{eff}}{Q_{th}} = 98,6 \% \quad \text{Équation 45}$$

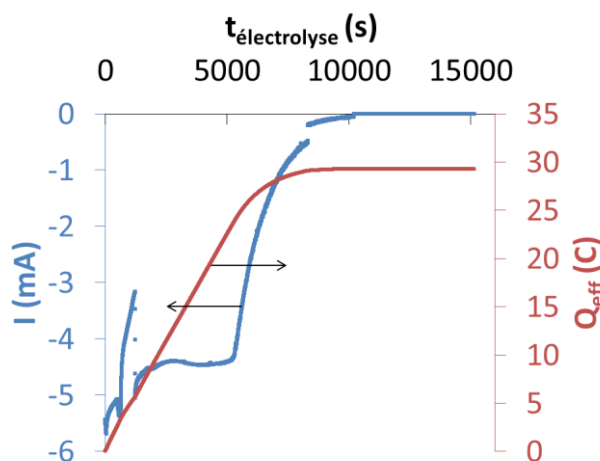


Figure 66 : Courant et charge effective en fonction du temps lors de l'électrolyse d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ (H_2O) = 35 ppm) à $-0,48$ V vs Fc^+/Fc à $T = 25^\circ\text{C}$ sous agitation. La surface développée par les électrodes volumiques en mousse de carbone vitreux n'a pas été déterminée.

III.2. Suivi UV-Vis

Afin d'évaluer la stabilité de la solution de Eu(II) formée par électrolyse, on enregistre au cours du temps des spectres d'absorption UV-Vis de la solution obtenue précédemment. Les spectres sont

enregistrés hors boîte-à-gants dans une cuve en quartz de 1 mm de trajet optique fermée de manière étanche par un bouchon en Téflon et sont représentés sur la figure 67. Pour comparaison, des spectres sont enregistrés dans une cuve en quartz de 10 mm de trajet optique fermée de manière non étanche. Ces spectres sont représentés sur la figure 68. Après électrolyse, les bandes d'absorption caractéristiques de Eu(III) ne sont plus observées et une bande très intense vers 310 nm apparaît. L'absorption très intense de l'euporium au degré d'oxydation +II dans le domaine de l'UV a déjà été rapportée dans la littérature [168, 169]. En particulier, Tachikawa *et al.* [168] rapportent une bande intense ($\epsilon \approx 800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à 310 nm et une encore plus intense ($\epsilon \approx 2750 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à 255 nm. Le signal présenté sur la figure 67, bien que saturé dans l'UV, est en bon accord avec ces observations.

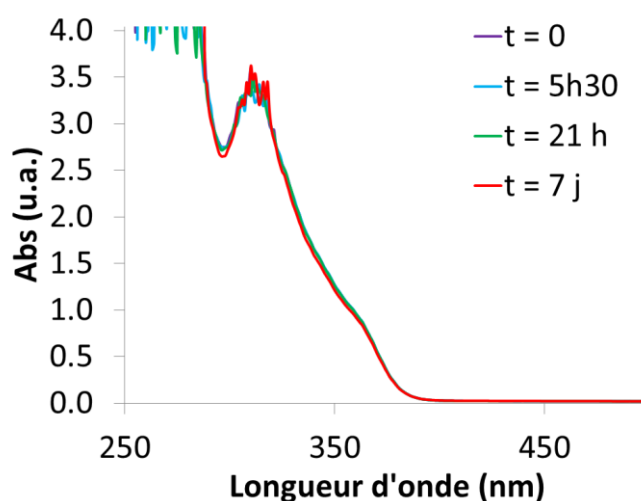


Figure 67 : Suivi cinétique par spectroscopie d'absorption UV-Vis de la stabilité de la solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ après électrolyse exhaustive à $-0,48 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. Spectres enregistrés dans une cuve fermée de 1 mm de trajet optique ($[\text{H}_2\text{O}] = 35 \text{ ppm}$).

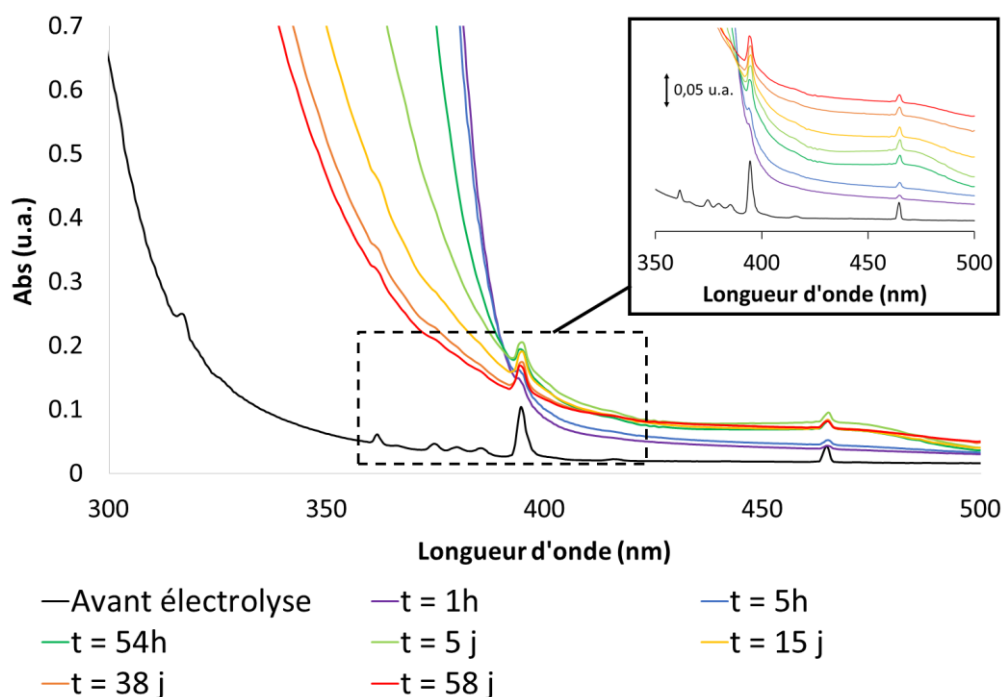


Figure 68 : Suivi cinétique par spectroscopie d'absorption UV-Vis de la stabilité de la solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ après électrolyse exhaustive. Spectres enregistrés dans une cuve ouverte de 10 mm de trajet optique (les concentrations d'eau au cours du temps n'ont pas été déterminées)

Lorsque la solution est conditionnée de manière étanche, à l'abri de l'oxygène et de l'humidité, l'euprotium divalent formé par électrolyse est particulièrement stable. En effet, 7 jours après l'électrolyse, le spectre a très peu évolué. On peut donc conserver en boîte-à-gants une solution de $\text{Eu}(\text{II})$ dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ durant un temps suffisamment long pour pouvoir effectuer diverses analyses. Inversement, lorsque la solution est exposée à l'oxygène et à l'humidité de l'air, les pics caractéristiques de l'euprotium trivalent commencent à réapparaître une heure après sur les spectres de la figure 68. Cette expérience souligne bien la nécessité de conserver la solution sous atmosphère contrôlée après électrolyse.

Pour compléter cette étude, le suivi *in situ* de la réaction d'électrolyse a été réalisé. Pour cela, une électrolyse de la même solution à 0,05 M de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ a été effectuée en boîte-à-gants dans la cellule spectro-électrochimique UV-Vis décrite dans le chapitre A2, au paragraphe iv.1 (figure 16). Cette cellule permet d'enregistrer, grâce à des fibres optiques, des spectres d'absorption UV-Vis de la solution au cours de l'électrolyse. Comme on peut le voir sur la figure 69, l'absorption dans l'UV augmente très rapidement. À partir de $t = 1\text{h}30$, le signal sature et le front d'absorption se rapproche progressivement du pic à 394 nm. Cela confirme que $\text{Eu}(\text{II})$ n'absorbe pas à des longueurs d'onde supérieures à 410 nm mais présente une bande très intense pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm. Afin de traiter ces spectres et de pouvoir suivre la

seule variation des pics caractéristiques de l'euporium(III), il faut donc procéder à une soustraction de la contribution de la diffusion ou du transfert de charge (paragraphe I.1.) et à une soustraction de la contribution de Eu(II). La figure 70 présente les spectres obtenus après soustraction de ces différentes contributions.

Il est à noter que lors de cette expérience, l'électrolyse à -0,48 V vs Fc⁺/Fc a été stoppée au bout de 10h. La solution a alors été laissée au repos durant 7h afin de laisser s'équilibrer la solution contenue dans la mousse de carbone vitreux avec le cœur de la solution qui est sondé par spectroscopie. L'électrolyse a ensuite repris à -0,48 V vs Fc⁺/Fc durant 5 heures supplémentaires. On remarque qu'après 15 h d'électrolyse cumulées, les bandes d'absorption caractéristiques de Eu(III) ne sont plus visibles. D'après l'étalonnage effectué (figure 46), cela signifie que la concentration finale de Eu(III) est inférieure à 5 mM et donc que plus de 90 % de l'euporium(III) en solution a été réduit en euporium(II) dans la cellule électrochimique.

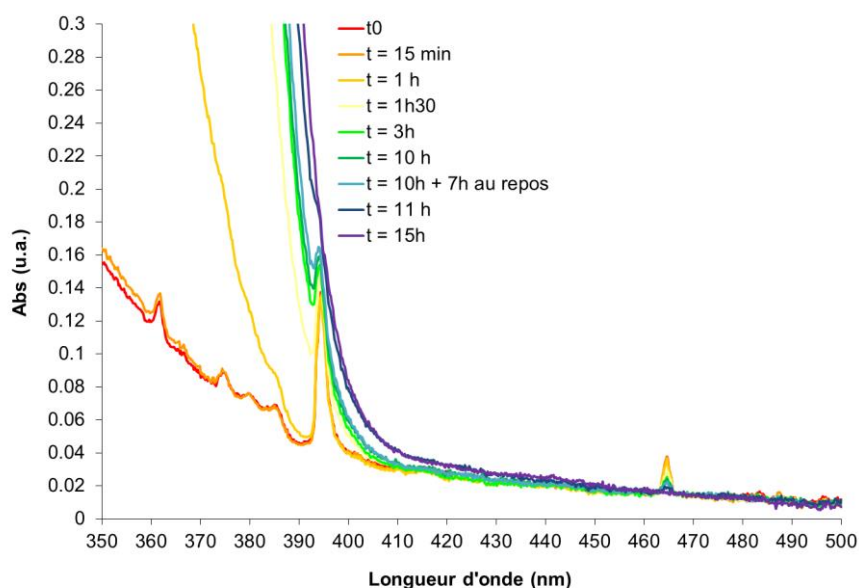


Figure 69 : Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] ([H₂O] = 35 ppm) durant l'électrolyse à -0,48 V vs Fc⁺/Fc effectuée en boîte-à-gants dans une cellule spectro-électrochimique de 10 mm de trajet optique.

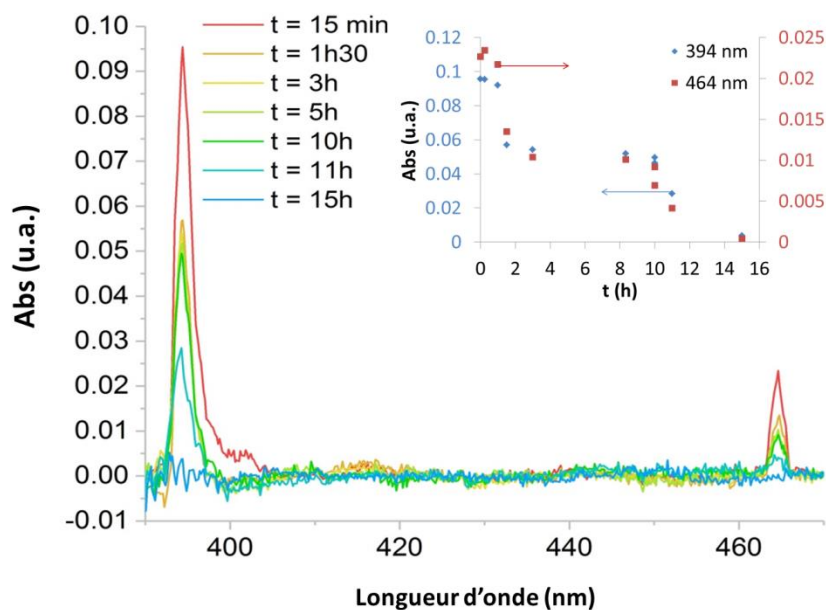


Figure 70 : Spectres d'absorption UV-Vis après soustraction de la ligne de base d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] ([H₂O] = 35 ppm) durant l'électrolyse à -0,48 V vs Fc⁺/Fc effectuée en boîte-à-gants dans une cellule spectro-électrochimique de 10 mm de trajet optique.

Insert : Absorption à 394 nm (axe de gauche) et à 464 nm (axe de droite) en fonction du temps d'électrolyse.

III.3. Suivi par spectrofluorimétrie

Un suivi similaire de l'électrolyse de la solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] ([H₂O]_{libre} = 35 ppm) a été réalisé par spectrofluorimétrie. L'électrolyse est effectuée dans la même cellule spectro-électrochimique que précédemment et dans les mêmes conditions. On observe logiquement la diminution progressive des bandes correspondant à J = 1 (à 590 nm) et J = 2 (à 613 nm). Un rapport $I_{J=2}/I_{J=1}$ de 5,6 est déterminé à t=0 en bon accord avec la valeur de 5,2 déterminée dans les conditions de mesure de SLRT. Cela confirme l'absence d'eau dans la première sphère de coordination de l'euporium, prévisible eu égard à la concentration d'eau dans le liquide ionique. Ce rapport a tendance à varier quelque peu au cours de l'électrolyse et une valeur moyenne de 5 ± 2 peut-être déterminée. Il faut noter que cette incertitude importante est en grande partie due au faible rapport signal/bruit obtenu avec ce dispositif expérimental.

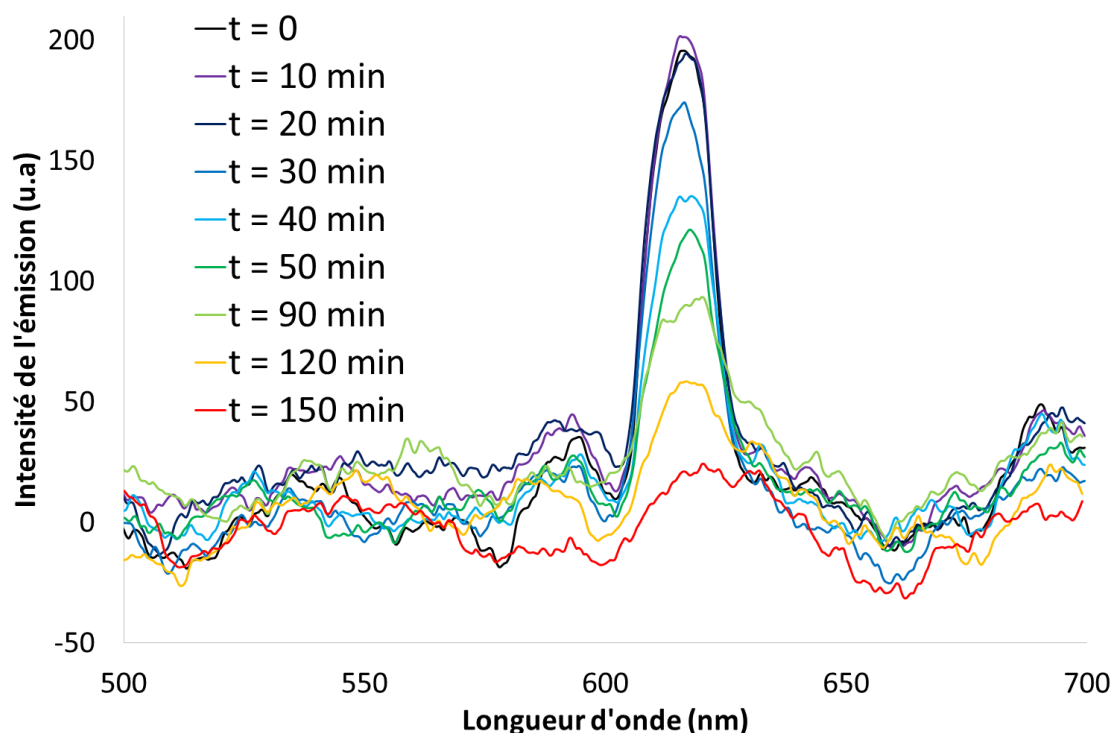


Figure 71 : Spectres d'émission d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ au cours d'une électrolyse à $-0,48 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc (excitation à 394 nm)

Par ailleurs, après l'électrolyse de la solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 35 \text{ ppm}$) effectuée en boîte-à-gants dans une cellule électrochimique classique (figure 66), des spectres de luminescence ont été enregistrés grâce au montage de SLRT avec une excitation laser à 532 nm puis une excitation à 266 nm. Les spectres sont présentés sur la figure 72. Le spectre d'émission enregistré après électrolyse avec une excitation à 532 nm présente les bandes caractéristiques de l'euporium(III) avec une intensité 10 fois moindre. Cela semble indiquer qu'il reste 10 % de Eu(III) en solution. La brève exposition à l'air de la solution lors de son transfert dans la cuve de spectrofluorimétrie peut expliquer la réoxydation d'une partie de l'euporium(II) formé par électrolyse. En outre, avec une excitation à 532 nm comme à 266 nm, aucun signal de fluorescence de Eu(II) n'est détecté.

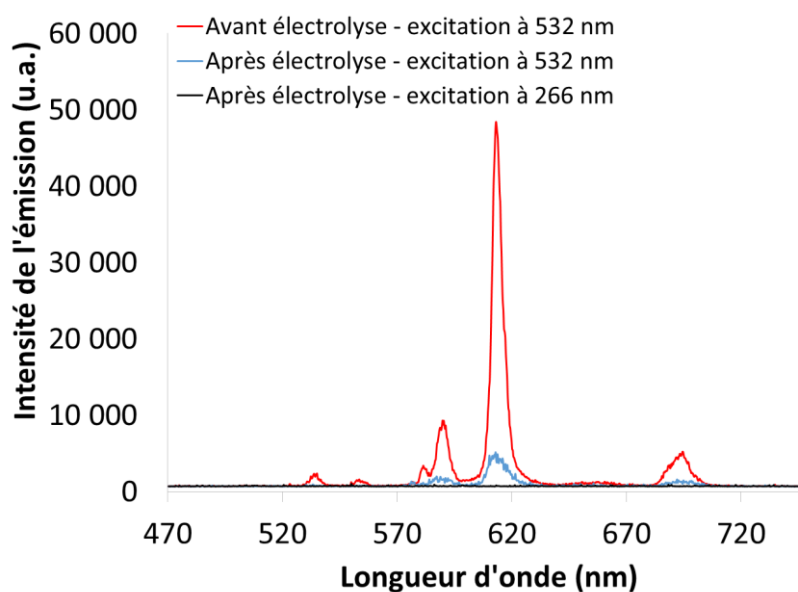


Figure 72 : Spectres d'émission d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ sec avant électrolyse ($[\text{H}_2\text{O}]_{\text{moy}} = 23$ ppm) et après électrolyse ($[\text{H}_2\text{O}] = 35$ ppm).

III.4. Suivi XANES

Afin de compléter notre connaissance de la structure des complexes de Eu(III) et de Eu(II) en solution, la même réaction d'électrolyse a été suivie par spectroscopie d'absorption des rayons X. Les mesures ont été réalisées *in situ* sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL grâce à la cellule spectro-électrochimique décrite dans le chapitre A.2, paragraphe IV.2.1. La cellule est préparée et scellée en boîte-à-gants sous atmosphère inerte puis transportée jusqu'au synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin). L'électrolyse de la solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ à -0,48 V vs Fc^+/Fc a ainsi pu être suivie. L'électrolyse est démarrée une fois la cellule installée sur la ligne de mesure.

III.4.1. Effet du faisceau

La figure 73 montre les spectres XANES qui sont enregistrés au seuil L_3 de l'euprium avant électrolyse puis après 6h30 et 6h50 d'électrolyse. Le seuil d'absorption de Eu(III) dans ces conditions est situé à 6982,5 eV. La formation de Eu(II) est détectée après 6h30 d'électrolyse comme en témoigne l'apparition du seuil d'absorption vers 6974,5 eV. Toutefois, le spectre enregistré à la suite pour la même position du faisceau de rayons X dans la cellule et dans les mêmes conditions montre une diminution du signal de Eu(II) et une augmentation de celui de Eu(III). Il s'agit là d'un effet de photo-oxydation de Eu(II) en Eu(III) sous le faisceau de rayons X. Cet effet du faisceau est classique et a déjà été observé par Fieser *et al.* qui utilisent un faisceau défocalisé pour étudier des solides contenant du Sm(II) [170]. Expérimentalement, l'utilisation de feuilles d'aluminium pour atténuer le faisceau a permis d'atteindre une proportion maximale de Eu(II) d'environ 50 %.

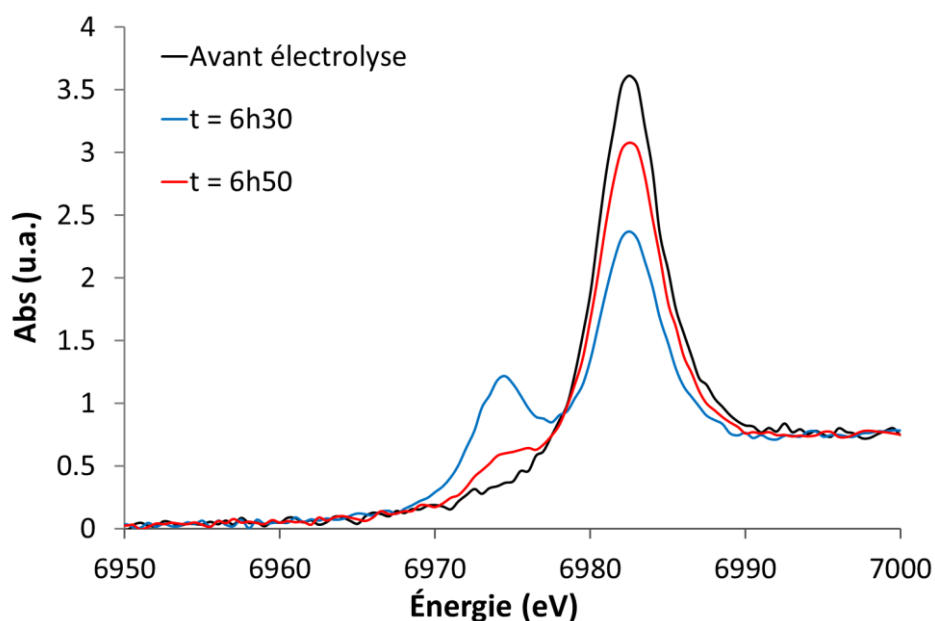


Figure 73 : Spectres XANES d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ enregistrés au seuil L_3 de l'europium avant (ligne noire) et après 6h30 (ligne bleue) et 6h50 (ligne rouge) d'électrolyse à -0,48 V vs Fc^+/Fc à température ambiante ($[\text{H}_2\text{O}] \# 500$ ppm i.e. 42 mM). Les spectres bleu et rouge sont enregistrés successivement et l'écart de 20 minutes entre les deux correspond à la durée d'un scan.

Il est à noter que malgré l'utilisation de la cellule spectro-électrochimique à double-enceinte, le contrôle de la concentration d'eau dans le liquide ionique est délicat. La concentration d'eau ne peut être dosée qu'avant la préparation de la cellule au laboratoire du CEA Marcoule et qu'après une semaine d'expériences, lors du retour au laboratoire. Pour une concentration d'eau initiale de 14 ppm (1,2 mM), la solution contient 1781 ppm (150 mM) d'eau après 8 jours. En faisant l'approximation que la concentration d'eau évolue de manière linéaire avec le temps, il est ainsi possible d'estimer la concentration d'eau durant la mesure.

III.4.2. Influence du potentiel : écart à la loi de Nernst

Afin de limiter l'effet du faisceau, des spectres ont été enregistrés avec une intensité de faisceau 5 fois inférieure (mode de remplissage *8-bunch*) et en n'enregistrant les spectres qu'après électrolyse exhaustive. De plus, la cellule est cette fois préparée dans la boîte-à-gants à disposition sur place. Cela a permis d'obtenir, après 6 h d'électrolyse à -0,48 V vs Fc^+/Fc , des proportions de Eu(II) bien supérieures à celles déterminées précédemment. La figure 74 montre 4 spectres enregistrés successivement au seuil L_3 à des positions du faisceau de rayons X différentes sur la cellule.

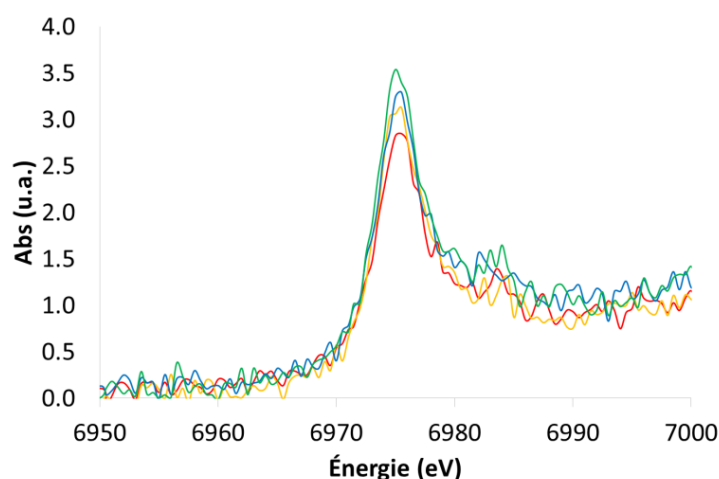


Figure 74 : Spectres XANES d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] enregistrés au seuil L₃ de l'euporium après 6 h d'électrolyse à -0,48 V vs Fc⁺/Fc à température ambiante pour différentes positions du faisceau sur la cellule ([H₂O] # 60 ppm i.e. 5,1 mM)

Lorsque le potentiel est modifié progressivement vers des valeurs plus anodiques, on observe bien la réoxydation de Eu(II) en Eu(III) (figure 75).

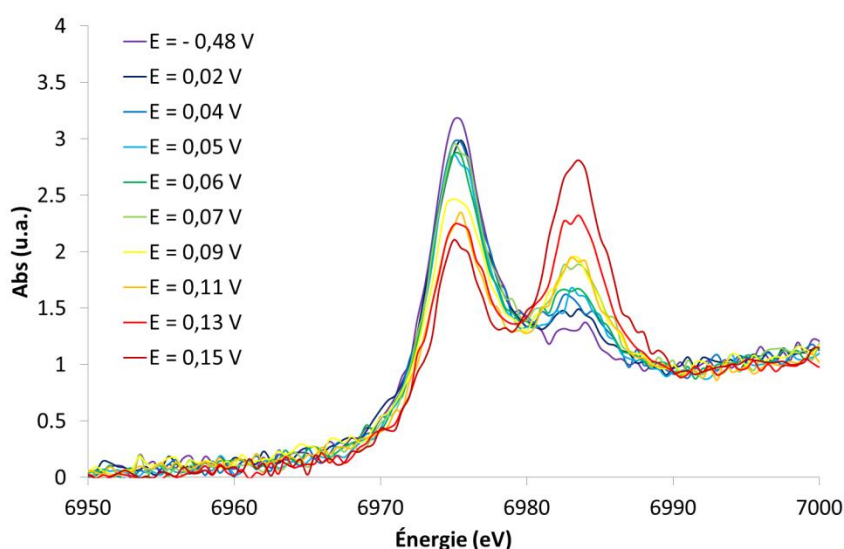


Figure 75 : Spectres XANES d'une solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] enregistrés au seuil L₃ de l'euporium à différents potentiels imposés et à température ambiante ([H₂O] # 60 – 200 ppm). Les spectres ont été moyennés sur différentes positions du faisceau sur la cellule

Du fait de la faible intensité du faisceau, les spectres sont particulièrement bruités et la normalisation est imparfaite. En effet, la présence d'un signal parasite lié au fer (dont le seuil d'absorption K se situe vers 7112 eV) impose d'arrêter les scans à 7100 eV. La partie EXAFS de ces spectres n'est donc pas exploitable et la normalisation est délicate. Néanmoins, la proportion de Eu(II) étant plus importante, la déconvolution par soustraction de la composante Eu(III) grâce au

spectre de référence donne des résultats très satisfaisants pour la partie XANES. Il est donc possible, pour chaque spectre, de déterminer des ratios Eu(III)/Eu(II) et de tracer ainsi la variation du logarithme de ce ratio en fonction du potentiel imposé. Il s'agit d'une méthode utilisée pour déterminer des potentiels redox à partir de la loi de Nernst [97] et c'est avant tout pour ça qu'elle a été mise en œuvre. Il faut toutefois noter que la géométrie de la cellule ne permet pas d'imposer sur l'ensemble de l'électrode volumique le potentiel de -0,48 V vs Fc⁺/Fc. D'ailleurs, une comparaison de ces données avec la loi de Nernst calculée pour un potentiel standard apparent de 0,18 V vs Fc⁺/Fc (déterminé par voltampérométrie cyclique) peut être effectuée. Les résultats sont réunis sur la figure 76 et montrent un écart conséquent à la loi de Nernst. L'euprium au degré d'oxydation +III se reforme en plus grande quantité qu'attendu. En plus de l'inhomogénéité du potentiel imposé dans la cellule, il s'agit probablement là encore d'un effet du faisceau. En effet, malgré l'intensité réduite de ce dernier (mode de remplissage *8-bunch*), l'enregistrement répété de spectres durant plusieurs heures engendre tout de même un effet de photo-oxydation. Le faisceau peut, par ailleurs, engendrer la dégradation progressive du liquide ionique et l'accumulation d'espèces oxydantes en solution [171].

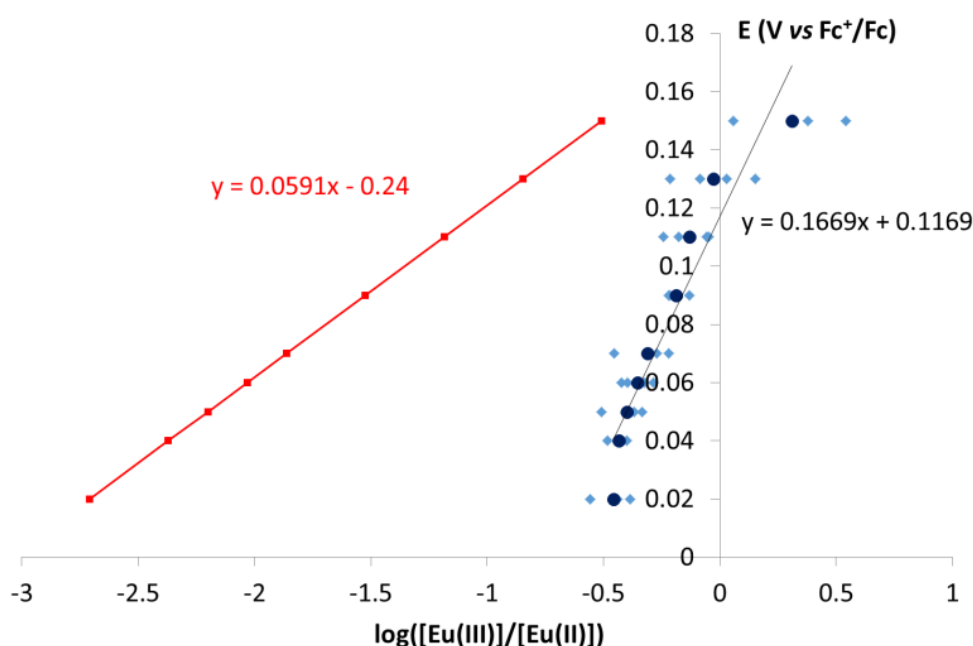


Figure 76 : Évolution de la proportion de Eu(III) en solution en fonction du potentiel imposé, écart entre les points expérimentaux (marqueurs bleus, les cercles correspondent à la valeur moyenne) et la loi de Nernst calculée pour un potentiel standard apparent de de 0,18 V vs Fc⁺/Fc (droite rouge).

En quantifiant l'écart à la loi de Nernst, il est possible d'estimer, pour chaque potentiel, la proportion de Eu(III) qui est formée par la réaction électrochimique à l'électrode et la proportion liée aux effets photochimiques. La figure 77 représente l'évolution de la proportion totale de Eu(III) dans

la cellule au fur et à mesure des enregistrements. Cette proportion est la somme de la contribution du faisceau et de celle de la réaction d'électrolyse. Ces deux contributions sont également représentées. Cette figure semble montrer que la contribution de l'électrolyse n'apparaît qu'à partir de 0,09 V vs Fc⁺/Fc. La contribution du faisceau suit quant à elle une variation linéaire avec le nombre de spectres enregistrés. Cette variation est attendue puisque la durée d'enregistrement d'un spectre et donc la dose déposée par le faisceau sont constantes. Il faut de nouveau souligner le fait que ce traitement suppose l'application homogène d'un potentiel contrôlé sur toute l'électrode volumique, ce qui n'a pas pu être vérifié.

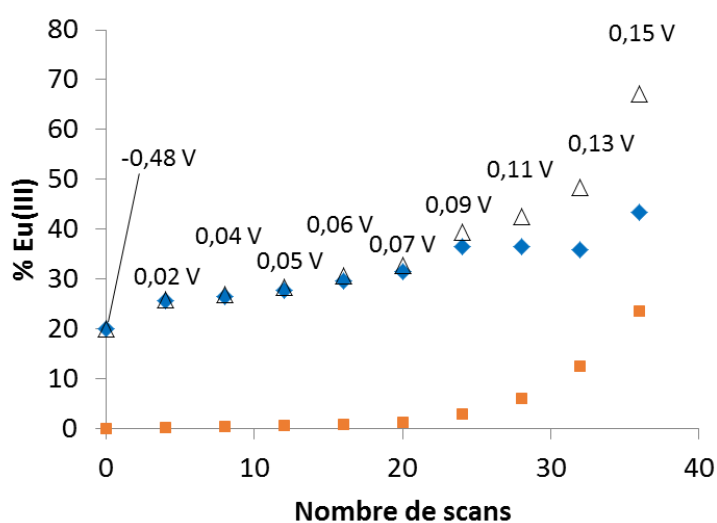


Figure 77 : Proportion de Eu(III) dans la cellule en fonction de nombre de spectres enregistrés et contributions des différents phénomènes à la formation de Eu(III) : contribution de l'électrolyse (■), contribution du faisceau (◆) et somme des deux contributions (Δ)

III.4.3. Spectre XANES de référence pour Eu(II) seul

L'expérience détaillée dans le paragraphe précédent a produit 40 spectres différents auxquels il a été possible d'appliquer la méthode de déconvolution décrite au chapitre A.2, paragraphe IV.2.2. Cette méthode a permis d'extraire un spectre XANES de Eu(II), représenté avec le spectre de référence de Eu(III) sur la figure 78. Des combinaisons linéaires de ces deux spectres ont permis de reproduire de manière satisfaisante les 40 spectres expérimentaux. Un exemple est donné figure 79. Le spectre de Eu(II) déterminé par cette méthode peut donc être considéré comme une bonne estimation du spectre réel. Il sera désormais utilisé comme spectre de référence pour les prochains traitements.

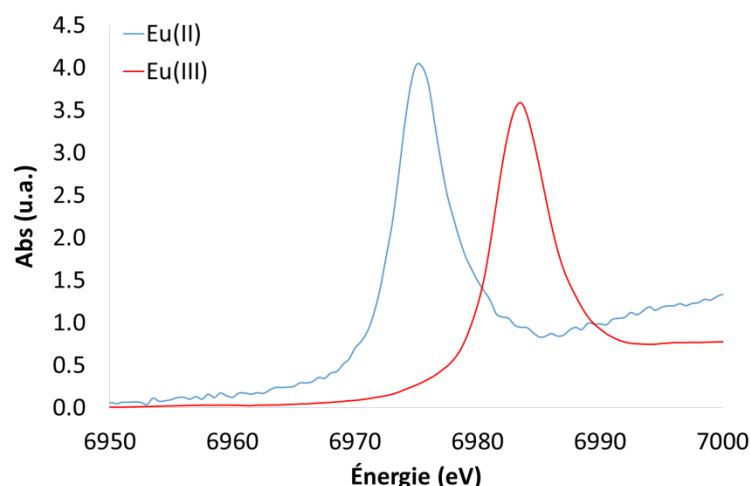


Figure 78 : Spectres XANES de référence de Eu(III) enregistré au seuil L₃ de l'euporium dans une cellule standard (en rouge) et spectre de Eu(II) calculé (en bleu) pour une concentration d'euporium de 0,05 M dans [EMIm][NTf₂].

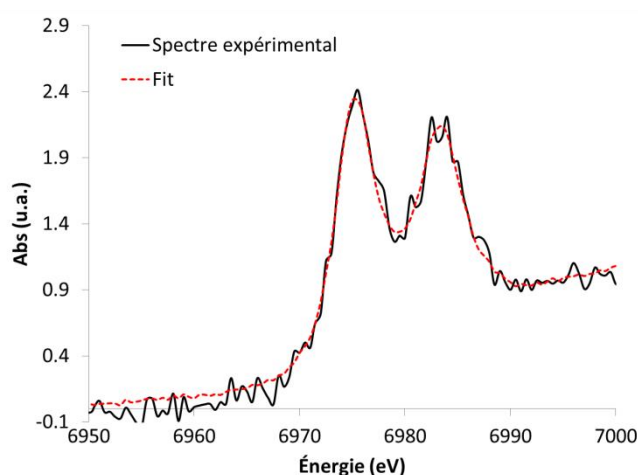


Figure 79 : Spectre XANES d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] enregistrés au seuil L₃ de l'euporium à 0,13 V vs Fc⁺/Fc et spectre reproduit à partir des spectres de référence.

Le spectre obtenu permet, dans un premier temps, de déterminer une énergie de 6974,5 eV pour le seuil d'absorption L₃ de l'euporium au degré d'oxydation +II dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂]. L'écart entre les seuils d'absorption de Eu(III) et Eu(II) est de 8 eV, en bon accord avec les données publiées par Antonio *et al.* en milieu sulfurique [97]. Le rapport d'intensité entre les deux raies $I_{Eu(III)}/I_{Eu(II)}$ a été évalué à 0,9 dans cette étude contre 1,4 pour l'étude réalisée par Antonio [97]. Cette différence n'est pas surprenante puisque ce rapport varie avec l'environnement de l'atome absorbeur. Takahashi *et al.* [98] étudient la variation du coefficient R défini comme :

$$R = \frac{M_{II/III}}{A_{II/III}} \quad \text{Équation 46}$$

où $M_{II/III}$ est le rapport des quantités de Eu(II) et Eu(III) et $A_{II/III}$ le rapport entre les aires des pics d'absorption attribués à Eu(II) et Eu(III). Les valeurs de R varient dans la littérature entre 1 et 1,9 [98].

IV. Étude EXAFS du couple Eu(III)/Eu(II) dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂]

IV.1. Spectres EXAFS au seuil L₂ de l'euporium

Comme expliqué précédemment, du fait de la faible intensité du faisceau et de la présence d'un signal parasite lié au fer présent dans l'environnement de la mesure, la qualité du signal ne permet pas d'exploiter les oscillations EXAFS du spectre de Eu(II) obtenu. On a donc fait appel à une méthode différente. Une série de spectres a été enregistrée après 15 h d'électrolyse à -0,48 V vs Fc⁺/Fc au seuil L₂ de l'euporium et avec une intensité de faisceau non atténuée (*continuous filling mode*). Cela a permis de s'affranchir du signal parasite lié au fer mais ne permet pas d'arriver à des proportions suffisantes de Eu(II) pour effectuer la déconvolution directe des spectres. La figure 80 montre les spectres XANES obtenus.

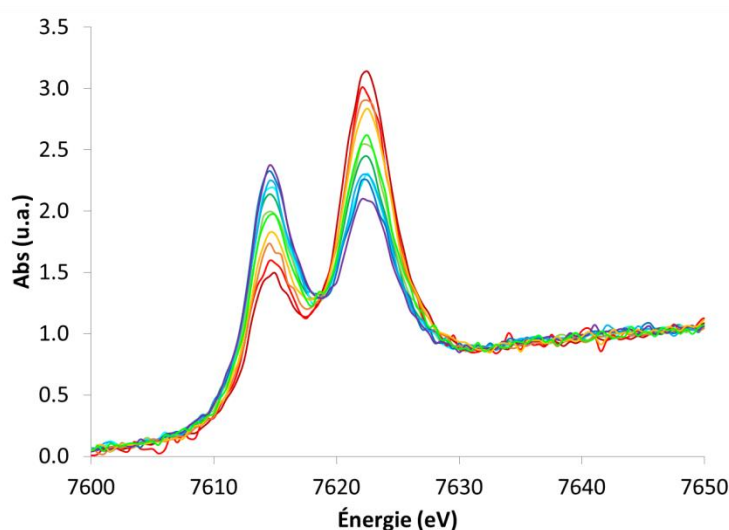


Figure 80 : Spectres XANES d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] enregistrés au seuil L₂ de l'euporium après 15 h d'électrolyse à -0,48 V vs Fc⁺/Fc à température ambiante pour différentes positions du faisceau sur la cellule ([H₂O] # 300 ppm i.e. 25,3 mM)

Il est à noter que les spectres de la figure 80 ont été enregistrés successivement pour différentes positions du faisceau sur la cellule. Cela montre donc, en plus de l'effet du faisceau, une grande inhomogénéité des concentrations au sein de la cellule. Il n'est en effet pas surprenant d'observer des sites préférentiels de réduction de Eu(III) sur l'électrode volumique. De plus, la diffusion des espèces formées, déjà gênée par la viscosité du liquide ionique, est rendue encore plus difficile par la mousse de carbone vitreux.

IV.2. Détermination des ratios Eu(III)/Eu(II)

Les proportions relatives de Eu(II) et Eu(III) dans les spectres précédents sont déterminées grâce à la partie XANES des spectres en réalisant des combinaisons linéaires des spectres de référence. Il faut préciser que les spectres de référence ayant été enregistrés au seuil L₃, il a fallu tout d'abord procéder à un décalage en énergie de ces spectres pour les utiliser dans le traitement des données acquises au seuil L₂. Comme le montre la figure 81, les seuils d'absorption L₃ et L₂ de Eu(III) enregistrés dans les mêmes conditions sont identiques une fois normalisés. Cette méthodologie reste donc tout à fait rigoureuse. Fonda *et al.* [172] ont montré grâce à des études sur le cérium que les spectres EXAFS enregistrés aux seuils L₃, L₂ et L₁ étaient identiques à $k > 2$.

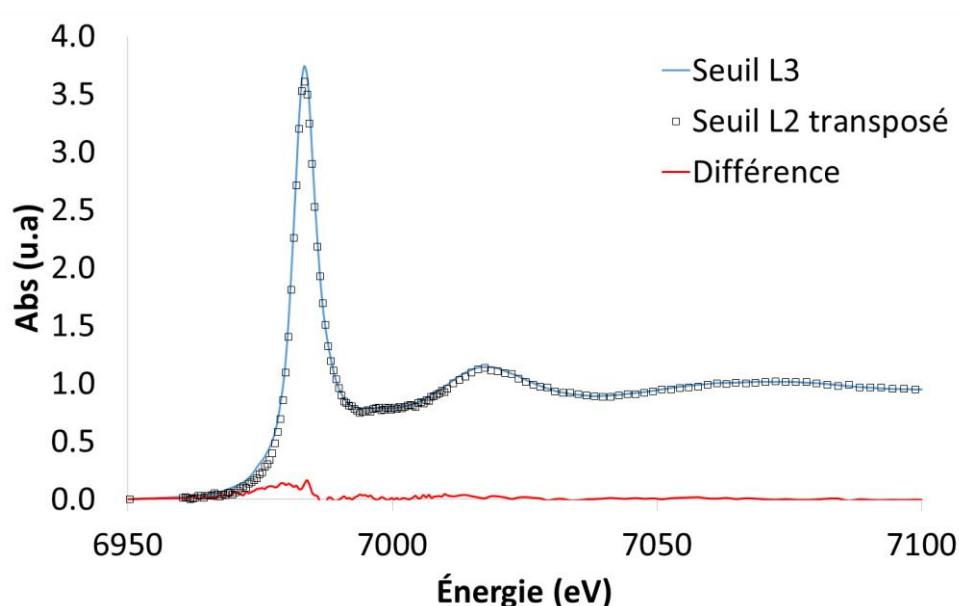


Figure 81 : Comparaison du seuil L₃ de Eu(III) dans [EMIm][NTf₂] et du seuil L₂ transposé au seuil L₃ (décalage de -639,68 eV)

Il s'agit alors d'ajuster comme précédemment les valeurs de x_i dans les combinaisons linéaires pour reproduire les spectres XANES expérimentaux. La soustraction du spectre de référence Eu(III), pondéré d'un facteur $(1-x_i)$, permet d'obtenir la composante spectrale de Eu(II) pour chaque spectre présenté sur la figure 80. La figure 82, ci-dessous, montre la superposition d'un spectre expérimental et de sa reproduction par combinaison linéaire. Dans cet exemple une proportion de 44 % de Eu(II) en solution a été déterminée.

En appliquant cette méthodologie à tous les spectres enregistrés au seuil L₂ et en effectuant une moyenne pondérée des spectres de Eu(II) obtenus, le spectre EXAFS obtenu est présenté sur la figure 83. Ces spectres permettent en outre, de déterminer les énergies des seuils d'absorption L₂ de Eu(III)

et Eu(II) dans [EMIm][NTf₂] qui sont respectivement de 7614,5 eV et 7622,5 eV. On conserve bien, comme attendu, le même écart de 8 eV entre les deux.

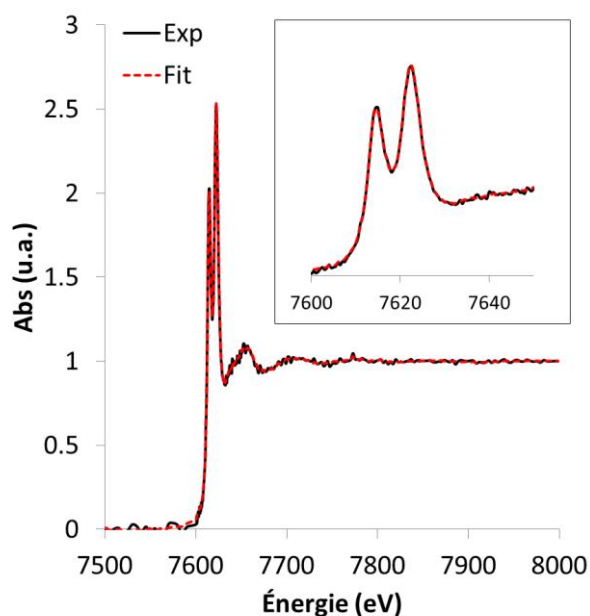


Figure 82 : Spectre EXAFS d'une solution de Eu(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] enregistrés au seuil L₂ de l'euporium après 15 h d'électrolyse à -0,48 V vs Fc⁺/Fc et spectre reproduit à partir des spectres de référence.

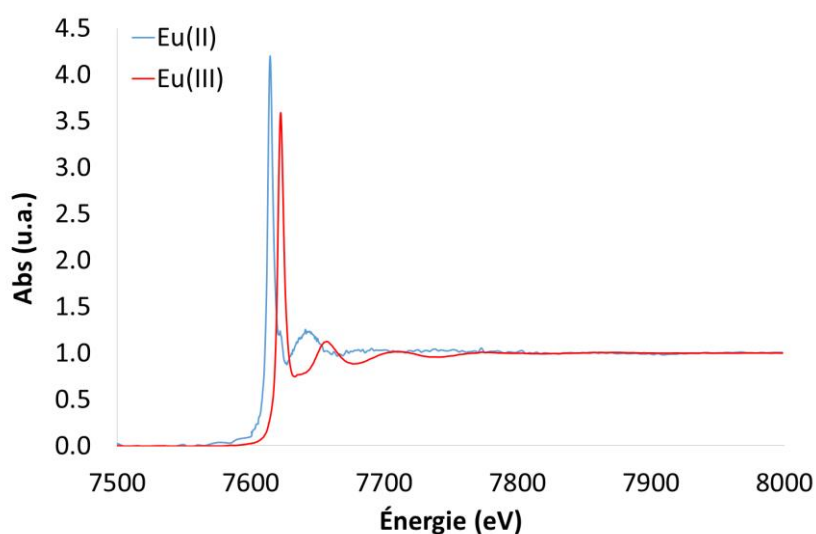


Figure 83 : Spectres EXAFS de référence de Eu(III) (enregistré dans un cellule standard) et de Eu(II) (obtenu par soustraction) pour une concentration d'euporium de 0,05 M dans [EMIm][NTf₂].

IV.3. Fits EXAFS de Eu(II)

Comme indiqué sur la figure 83, les oscillations EXAFS sont moins accentuées pour Eu(II) que pour Eu(III). Cela peut être interprété soit par une diminution du nombre de coordination de l'euporium (hypothèse 1) soit par un changement du mode de coordination impliquant une distribution des distances en première sphère de coordination plus large (hypothèse 2). En effet, il a

été observé que certaines distributions de distance en première sphère de coordination d'un ion métallique pouvaient induire un déphasage des contributions de diffusion des premiers voisins résultant, sur le signal total, en une atténuation importante de l'amplitude des oscillations EXAFS [173–175].

L'ajustement du spectre réalisé avec une seule distance Ln-O n'est pas en accord avec le spectre expérimental de Eu(II). Les nombres de coordination trop petits et les facteurs de Debye-Waller trop élevés semblent indiquer que ce modèle n'est pas représentatif et que l'hypothèse 1 n'est pas valide. Il faut proposer un modèle avec une distribution de distance plus large en première sphère de coordination. Un fit est donc réalisé avec une couche d'atomes supplémentaire et un changement de mode de coordination par rapport à Eu(III) est envisagé. La figure 84a montre les oscillations EXAFS obtenues après traitement du spectre. La figure 84b montre, quant à elle, la transformée de Fourier du spectre ($2,35 \text{ \AA}^{-1} < k < 10,00 \text{ \AA}^{-1}$) ainsi que le meilleur fit obtenu. Le tableau 21 donne les paramètres obtenus lors de ce fit.

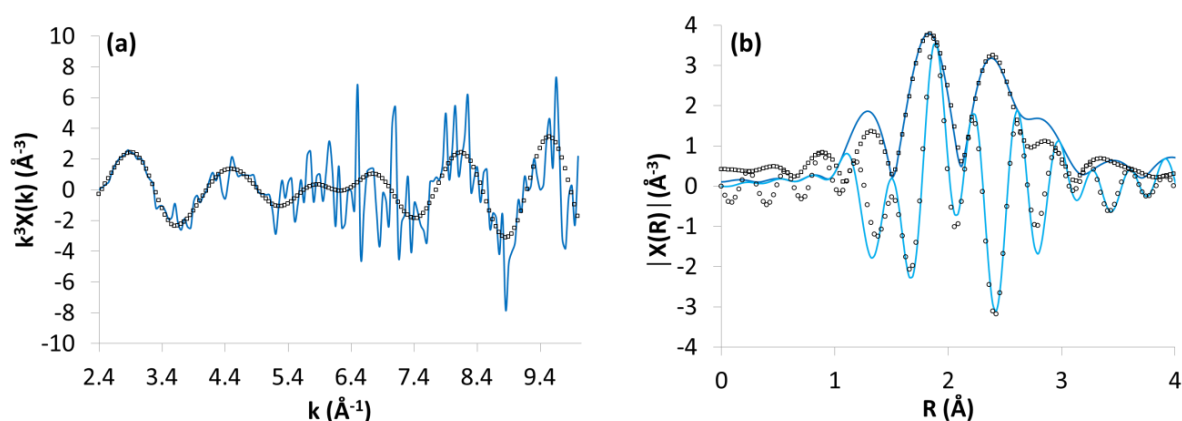


Figure 84 : (a) Oscillations EXAFS de Eu(II) dans [EMIm][NTf₂] obtenues après déconvolution (ligne pleine) et reproduction du spectre (marqueurs)

(b) Transformée de Fourier du spectres EXAFS de Eu(II) dans [EMIm][NTf₂] (ligne pleine foncée) avec sa partie imaginaires (ligne pleine claire) et données ajustées (marqueurs)

Tableau 21 : Paramètres du fit réalisé pour reproduire le spectre de Eu(II)

Composantes	σ^2	NC	d (\AA)	R-factor
1	0,002(3)	$3,1 \pm 1,3$	2,43(2)	0,193
2	0,002	$3,8 \pm 1,4$	2,68(2)	
3	0,021(1)	$3,3 \pm 3,3$	3,90(11)	

k-Range	2,35 à 10,00 \AA^{-1}
R-Range	1,20 à 6,00 \AA
k-weight	3

En intégrant deux contributions distinctes en première sphère de coordination (à $2,43 \pm 0,02$ Å et à $2,68 \pm 0,02$ Å) et une couche d'atomes de soufre en deuxième sphère de coordination (à $3,9 \pm 0,1$ Å), les oscillations expérimentales et la transformée de Fourier sont mieux reproduites. Sur la base des données cristallographiques répertoriées, on suppose que les contributions en première sphère proviennent des atomes d'oxygène et d'azote du ligand NTf₂. En deuxième sphère de coordination, les atomes de soufre sont observés. L'étude statistique des distributions des distances Eu(II)-O et Eu(II)-N pour plus de 150 complexes d'euporium(II) décrits dans la littérature a été réalisée à l'aide de la base de données cristallographiques de Cambridge (CSD) [176]. Le résultat présenté figure 85 montre que les distances Eu(II)-O sont statistiquement centrées autour de 2,42 Å alors que les distances Eu(II)-N sont statistiquement plus longues avec un maximum d'occurrence à 2,58 Å. La première distance mesurée par EXAFS correspondrait donc à une liaison Eu(II)-O et la deuxième à une liaison Eu(II)-N. Ce mode de coordination du ligand NTf₂ par les atomes d'azote se distingue de celui observé pour les lanthanides(III) [144, 145], se rapprochant probablement de certaines configurations observées dans la littérature pour des métaux de transition [146].

Deux modes de complexation sont envisageables. Le premier est un mode de complexation η^1 -N. Ce mode de complexation a déjà été rapporté avec l'anion NTf₂, en particulier dans le complexe (C₅H₅)Fe(CO)₂(NTf₂) [146] (figure 86). La première couche d'oxygène pourrait alors correspondre à des molécules d'eau ou des ligands NTf₂ monodentés. Le deuxième est un mode de coordination η^2 -N,O pour lequel l'anion NTf₂ est bidenté via son atome d'azote et l'un de ses atomes d'oxygène. Ce mode de coordination a également été observé dans la littérature, notamment pour le complexe de ruthénium(IV), (cymène)Ru(NTf₂)₂ [146] (figure 86), le cymène étant le 1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)benzène.

Quoi qu'il en soit, ces résultats semblent indiquer un changement de mode de coordination lors de la réduction de Eu(III) en Eu(II). Le mode de complexation particulier de Eu(II) par l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure pourrait alors expliquer la stabilité particulière de l'euporium divalent dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂]. Cette stabilisation du degré d'oxydation +II par l'anion NTf₂ explique également le déplacement du potentiel standard apparent du couple Eu(III)/Eu(II) vers les potentiels cathodiques lorsque de l'eau est ajoutée au milieu. Il faut alors apporter plus d'énergie au système pour remplacer ces molécules d'eau par des anions NTf₂.

La qualité du spectre obtenu pour Eu(II) ne permet de déterminer le nombre de coordination qu'avec une large incertitude. Une détermination plus précise de la stoechiométrie de l'euporium divalent dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂] à partir de ces données n'est donc qu'hypothétique. Les nombres de coordination pour les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre, obtenus

indépendamment lors du fit, suggèrent toutefois, qu'en milieu anhydre, la complexation pourrait correspondre à 3 anions NTf₂ bidentés dans un mode de coordination η^2 -N,O. Étant données les incertitudes sur ces nombres de coordination, les hypothèses suivantes restent envisageables :

- 4 anions NTf₂ η^2 -N,O,
- 3 anions NTf₂ η^2 -N,O et 1 anion NTf₂ η^1 -O
- 3 anions NTf₂ η^2 -N,O et 1 anion NTf₂ η^1 -N
- 3 anions NTf₂ η^2 -N,O et 1 molécule d'eau

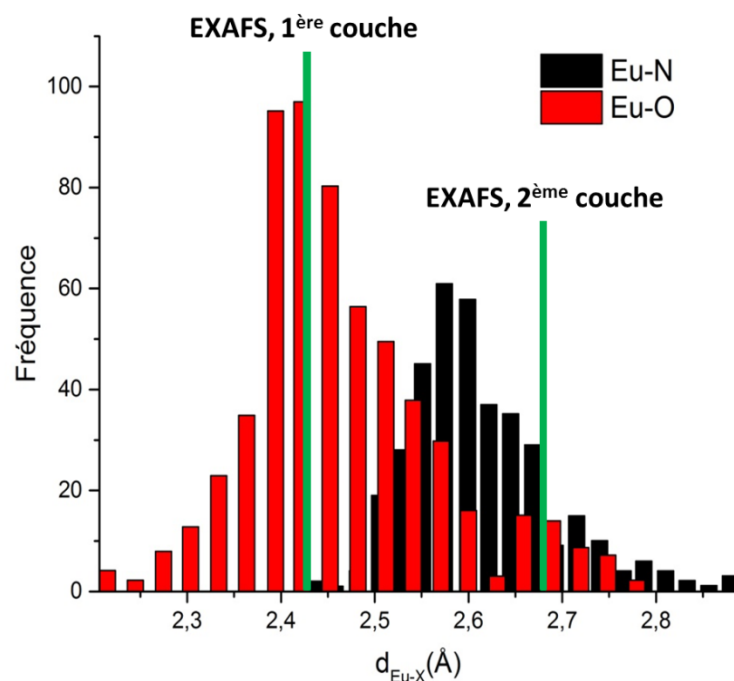


Figure 85 : Distribution des distances Eu-N et Eu-O pour 156 complexes d'europium(II) décrits dans la littérature

[176]

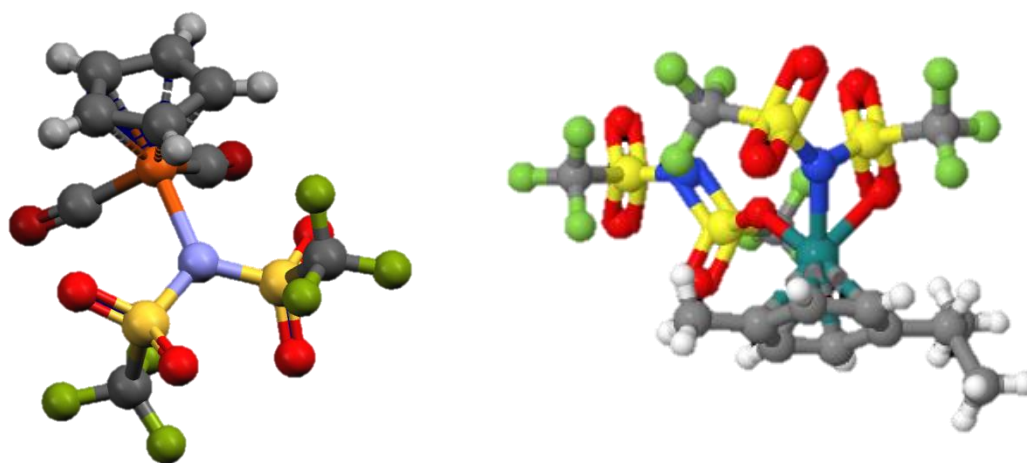


Figure 86 : Structures des complexes $(C_5H_5)Fe(CO)_2(NTf_2)$ (à gauche) et $(cymène)Ru(NTf_2)_2$ (à droite) [146]

Conclusion

L'euporium au degré d'oxydation +III en solution dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂] a été caractérisé. La variation du nombre d'hydratation en fonction de la concentration d'eau dosée par la méthode de Karl Fischer a été étudiée par des expériences de SLRT. Le nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination augmente de 0 à 10 avec la concentration d'eau entre 120 et 6000 ppm (0,5 M). Au-delà de 6000 ppm, la sphère de coordination est saturée en eau et contient alors 10 molécules d'eau. Il est à noter que, du fait de l'incertitude sur la détermination du nombre de molécules d'eau autour de chaque atome d'euporium, il est délicat de mesurer expérimentalement la concentration d'eau libre. Ces résultats ont été confirmés par des études EXAFS qui permettent en outre de montrer que les molécules d'eau remplacent progressivement les anions NTf₂ en première sphère de coordination lorsque la concentration d'eau augmente.

Le couple Eu(III)/Eu(II) dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂] a ensuite été étudié. Les expériences de voltampérométrie cyclique montrent qu'il s'agit d'un couple quasi-réversible sur platine avec un potentiel standard apparent de 0,18 V vs Fc⁺/Fc. La variation de ce potentiel standard apparent avec la concentration d'eau semble indiquer que le complexe aquo Eu(H₂O)₁₀ est plus stable que le complexe [Eu(NTf₂)_x]^(3-x) présent dans le liquide ionique sec puisque son potentiel de réduction est plus négatif. Le couple Eu(III)/Eu(II) observé en présence de quantités d'eau supérieures à 0,2 M semble plus rapide mais l'espèce Eu(II) moins stable. On peut penser que dans un liquide ionique sec, une réorganisation de la sphère de coordination entraîne un écart de pic plus important mais une meilleure stabilité de l'euporium au degré d'oxydation +II.

Des électrolyses de la solution de Eu(NTf₂)₃ ont été réalisées à -0,48 V vs Fc⁺/Fc et la faisabilité du suivi *in situ* de la réaction de réduction par différentes analyses spectroscopiques a été démontrée. En particulier, le suivi par spectroscopie d'absorption des rayons X a mis en évidence un effet du faisceau qui induit un phénomène de photo-oxydation de Eu(II) en Eu(III). Malgré cela, cette technique permet, après déconvolution, d'obtenir les spectres XANES et EXAFS de Eu(II) en solution. L'analyse du spectre EXAFS montre bien un changement du mode de coordination lors de la réduction de Eu(III) en Eu(II). Il est probable que l'azote de l'anion NTf₂ devienne coordonnant et que le mode de coordination soit donc du type η¹-N ou η²-N,O.

CHAPITRE C.3

ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DU COUPLE Ce(IV)/Ce(III) DANS LE LIQUIDE IONIQUE [EMIm][NTf₂]

Après avoir montré la possibilité d'étudier des couples III/II des lanthanides dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂], il apparaît intéressant de mener une étude similaire des couples IV/III. Parmi les couples IV/III des lanthanides, celui du cérium est le plus facilement accessible. Toutefois, comme il a été vu dans le chapitre C1, il est peu décrit dans la littérature en milieu liquide ionique. À notre connaissance, seules deux études sont disponibles et toutes deux ont été réalisées en présence d'ions chlorure qui permettent de stabiliser le degré d'oxydation IV du cérium. Nous étudierons donc dans un premier temps le comportement de cet élément seul puis en présence de différents ligands. Le comportement en présence d'ions chlorure sera tout d'abord étudié afin de valider les données de la littérature puis la possibilité de stabiliser le degré d'oxydation IV par l'ajout d'ions acétate sera explorée au cours d'une étude préliminaire.

I. Comportement électrochimique du cérium dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂]

La figure 87 montre le voltampérogramme cyclique obtenu pour une solution de Ce(NTf₂)₃ dans [EMIm][NTf₂] sans autre ligand ajouté. Conformément à ce qui a été décrit dans la partie B, on observe bien les pics correspondant à la formation de l'oxyde de platine (1a) et (1b), à l'oxydation des traces d'eau (1b), à la réduction de l'oxyde de platine (2) puis à l'adsorption (3) et à la désorption (4) des protons de l'interface du platine. On peut noter que, du fait de la plus faible viscosité du liquide ionique [EMIm][NTf₂] devant celle de [N₄₁₁₁][NTf₂], les signaux correspondant aux phénomènes interfaciaux sont moins intenses et moins bien définis que ceux observés précédemment. On relève également un pic (5) à partir de -1 V vs Fc⁺/Fc avec un potentiel de pic vers -1,4 V vs Fc⁺/Fc. L'expérience ayant été réalisée en boîte-à-gants et après bullage d'argon sec dans la cellule électrochimique, il est peu probable que ce signal corresponde à la réduction de l'oxygène. On attribue donc ce pic à la réduction du Ce(III) en Ce(II) comme observé par Chou *et al.* [156] au potentiel de -1,4 V vs Fc⁺/Fc. Un pic retour (6), d'intensité bien moindre, est visible vers -0,8 V vs

Fc⁺/Fc. Ce pic d'oxydation a également été observé par les auteurs [156]. Cela semble donc bien être le couple irréversible Ce(III)/Ce(II) qui est observé.

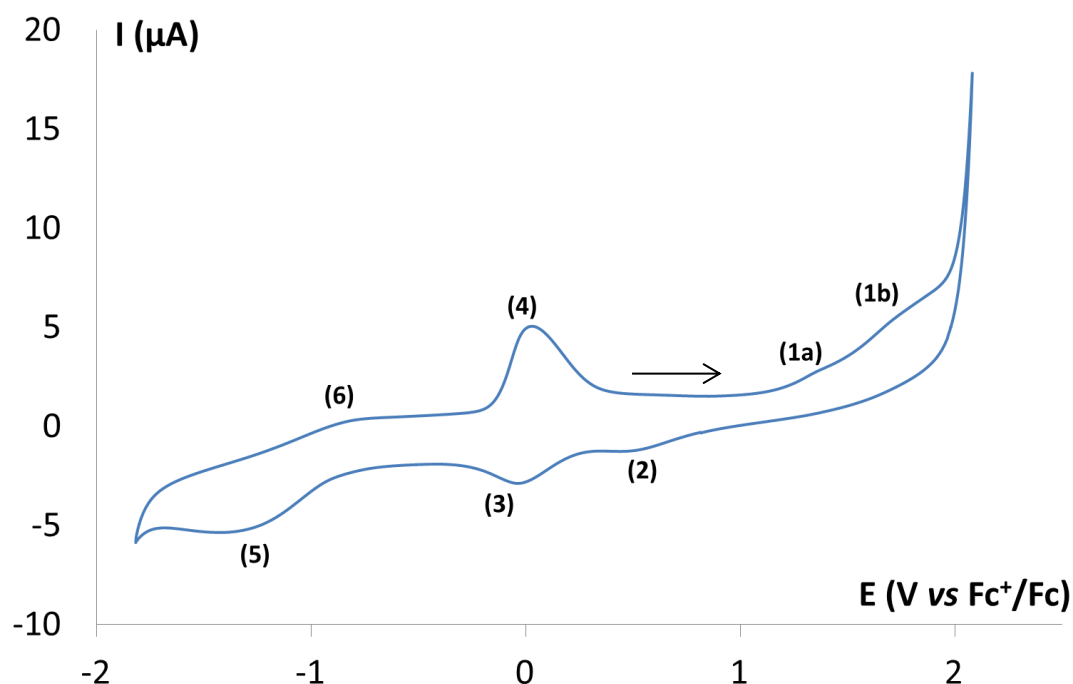
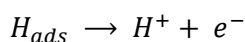


Figure 87 : Voltampérogramme cyclique d'une solution de Ce(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] sur électrode Pt (A = 0,0314 cm²) à 100 mV/s et 40°C ([H₂O] = 41 ppm i.e. 3,5 mM)

Cette irréversibilité a également été observée pour les couples Yb(III)/Yb(II) et Sm(III)/Sm(II) (Annexe 7) et systématiquement, la présence de ce couple irréversible s'accompagne d'une augmentation de l'intensité du pic (4). Ce couplage semble indiquer une réaction de dismutation de Ce(II) puis une réaction de Ce(0) finement divisé et très réactif avec le cation du liquide ionique lui-même. Différents auteurs font état de la formation par ce mécanisme d'un film solide à l'interface électrode/électrolyte [177]. La réduction du cation imidazolium pouvant mener au dégagement du proton en position C₂ et son adsorption à la surface du platine [178], on observerait ainsi vers 0 V vs Fc⁺/Fc la réaction :



Équation 47

Cette hypothèse est étayée par la superposition parfaite entre le signal observé et celui de la désorption des protons.

Quoi qu'il en soit, le couple Ce(IV)/Ce(III) n'est pas observé dans la fenêtre électrochimique du solvant lorsque le cerium est en solution sous la forme [Ce(NTf₂)_x(H₂O)_y]^{3-x}. Comme dans le cas de l'euporium, on peut supposer qu'après séchage le nombre d'hydratation est nul, sans toutefois de confirmation expérimentale. Le tableau 22 présente les équations associées à chacun des couples observés sur la figure 87.

Tableau 22 : Équations associées aux couples observés sur les voltampérogrammes de la figure 87

Couples	Équations associées
(1)/(2)	$Pt + H_2O \leftrightarrow Pt^{(II)} - O + 2 H^+ + 2 e^-$
(3)/(4)	$H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2$
(5)/(6)	$Ce(III) \leftrightarrow Ce(II) + e^-$

II. Comportement électrochimique du cérium dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂] en présence d'ions chlorure

II.1. Comportement électrochimique des ions chlorure seuls

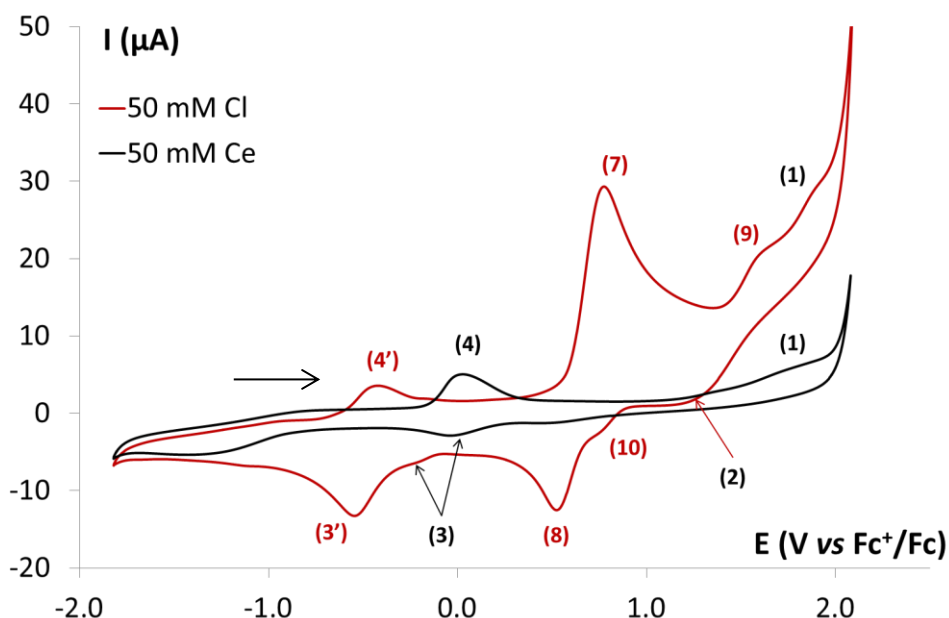


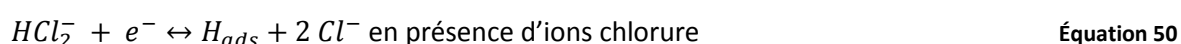
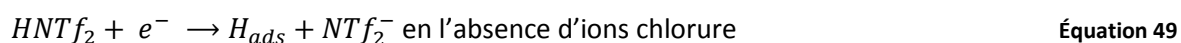
Figure 88 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de Ce(NTf₂)₃ 0,05 M (courbe noire) et de [EMIm][Cl] 0,05 M (courbe rouge) dans [EMIm][NTf₂] sur électrode Pt (A = 0,0314 cm²) à 100 mV/s et 40°C ([H₂O] = 41 ppm i.e. 3,5 mM et 32 ppm i.e. 2,7 mM respectivement)

Afin de pouvoir discriminer les réactions liées aux ions chlorure de celles liées au cérium, le comportement des ions chlorure seuls dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂] a tout d'abord été étudié. La figure 88 permet un comparatif des voltampérogrammes obtenus à concentrations d'eau équivalentes avec 50 mM de Ce(NTf₂)₃ d'une part et 50 mM de [EMIm][Cl] d'autre part. Les réactions surfaciques sur électrode de platine subsistent mais on remarque des décalages en potentiel. En particulier, la réduction de l'oxyde de platine (2) a lieu à des potentiels plus anodiques, vers 1,3 V vs Fc⁺/Fc. Il pourrait s'agir d'une réaction de réduction non plus d'un oxyde de platine mais d'un

oxychlorure de platine comme déjà observé dans la littérature en milieu chlorhydrique [179]. Il a d'ailleurs été observé par Balva *et al.* [180] qu'à partir de 50 mM d'ions chlorures en solution, la lixiviation du platine pouvait avoir lieu lors de la polarisation anodique de l'électrode. Un dépôt grisâtre est d'ailleurs observé sur l'électrode de platine après la répétition de nombreux cycles en polarisant l'électrode à des potentiels supérieurs à 1,5 V vs Fc⁺/Fc. Par ailleurs, l'adsorption réductrice des protons a lieu à -0,05 V vs Fc⁺/Fc (pic (3)) en l'absence d'ions chlorure et vers -0,55 V vs Fc⁺/Fc (pic (3')) en présence d'ions chlorure. Ce décalage a été observé dans la littérature [101] et est attribué à la spéciation des protons en présence d'ions chlorure. En effet, dans ces conditions, les protons présents dans le liquide ionique sous forme de HNTf₂ peuvent former avec les ions chlorure une espèce dichlorure d'hydrogène [101] :



Un décalage en potentiel est alors observé pour la réduction de cette espèce du fait de son acidité différente de celle des protons libres comme indiqué dans la partie B. Les réactions suivantes ont lieu :

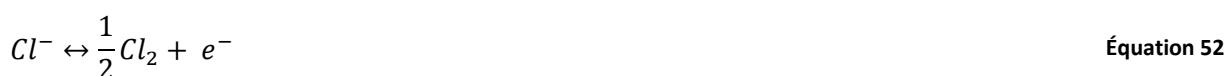


Il est d'ailleurs possible d'estimer ainsi le pK_a du couple HCl₂⁻/Cl⁻ dans le liquide ionique étudié. Soit E^{0'}₁ le potentiel standard apparent du couple HCl₂⁻/Cl⁻ et E^{0'}₂ le potentiel standard apparent du couple HNTf₂/NTf₂⁻, il vient alors que :

$$E_1^{0'} - E_2^{0'} = -0,49 - (-0,04) = -0,45 = -\frac{2,3RT}{\mathcal{F}} pK_a \quad \text{Équation 51}$$

Le pK_a du couple HCl₂⁻/Cl⁻ est donc de 7,3 dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂].

Plus classiquement, les pics (7) et (8) du voltampérogramme enregistré en présence d'ions chlorure correspondent au couple Cl₂/Cl⁻ selon la réaction :



Le pic (9) correspondrait quant à lui à l'oxydation de l'espèce HCl₂⁻ en dichlore :



Une vague retour (10) est observée pour ce couple.

Les équations associées à chacun des couples sont détaillées dans le tableau 23. Toutefois, d'autres hypothèses sont également rapportées dans la littérature quant à la nature de ces pics. Hussey *et al.* [156] attribuent en particulier les pics (7) et (8) au couple Cl₃⁻/Cl⁻ :



Tableau 23 : Équations associées aux couples observés sur les voltampérogrammes de la figure 90

Couples	Équations associées
(1)/(2)	$Pt + H_2O \leftrightarrow Pt^{(II)} - O + 2 H^+ + 2 e^-$
(3)/(4)	$H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2$
(3')/(4')	$HCl_2^- + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2 + 2 Cl^-$
(7)/(8)	$Cl^- \leftrightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + e^-$
(9)/(10)	$HCl_2^- \leftrightarrow H^+ + Cl_2 + 2 e^-$

Comme observée sur la figure 89, l'augmentation de la concentration d'ions chlorure s'accompagne d'une augmentation de l'intensité des pics (3'), (4'), (7) et (8) en bon accord avec l'attribution de ces pics à des couples faisant intervenir les ions chlorure ou dichlorure d'hydrogène. Les pics (1) et (2) voient également leurs intensités augmenter ce qui semble confirmer la formation d'une espèce oxychlorure de platine.

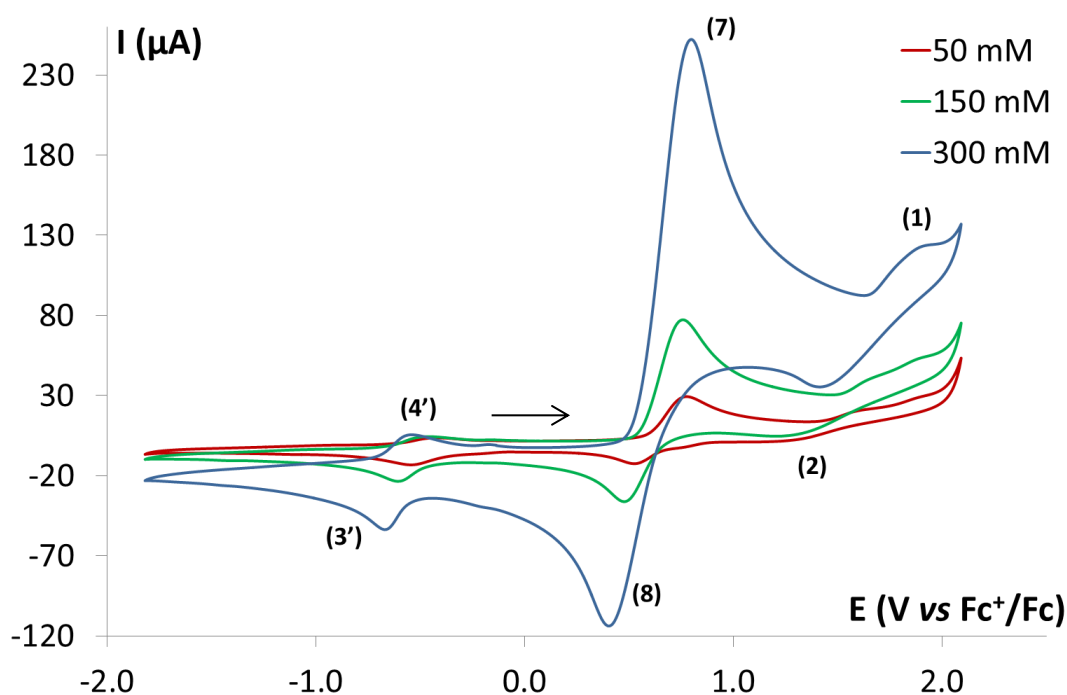


Figure 89 : Voltampérogrammes cycliques de solutions contenant différentes concentrations d'ions chlorure dans [EMIm][NTf₂] sur électrode Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C. Les concentrations d'eau mesurées dans le milieu sont respectivement de 32 ppm i.e. 2,7 mM, 29 ppm i.e. 2,5 mM et 53 ppm i.e. 4,5 mM.

Afin de confirmer l'attribution des pics (9) et (10) à l'oxydation du dichlorure d'hydrogène et à la réduction du dichlore ainsi formé, l'influence de la concentration de protons en solution est étudiée. Des quantités connues de HNTf₂ sont progressivement ajoutées à une solution contenant 200 mM de

[EMIm][Cl] dans [EMIm][NTf₂]. Les résultats sont présentés sur la figure 90. Il est à noter que pour pouvoir négliger la dilution, le HNTf₂ est ajouté pur et donc sans possibilité de séchage préalable. De plus, toujours pour garder un volume constant, les dosages de Karl Fischer ne peuvent pas être effectués au fur et à mesure des ajouts. Les concentrations d'eau initiale et finales sont toutefois déterminées et sont de 53 ppm (4,5 mM) et 458 ppm (38,7 mM) respectivement. Lorsque la concentration de protons augmente, les pics (7) et (8) disparaissent au profit des pics (9) et (10). Cela confirme donc la réaction entre les ions chlorure libres et les protons ajoutés pour former l'espèce HCl₂⁻ (équation 48) capable de s'oxyder en Cl₂ (équation 53) à des potentiels plus cathodiques que les ions chlorure libres (équation 52). Par ailleurs, les intensités des pics (3') et (4') augmentent jusqu'à l'apparition des pics (3) et (4). À ce stade, tous les ions chlorure présents en solution sont déjà sous la forme HCl₂⁻ et les protons ajoutés restent donc sous la forme HNTf₂.

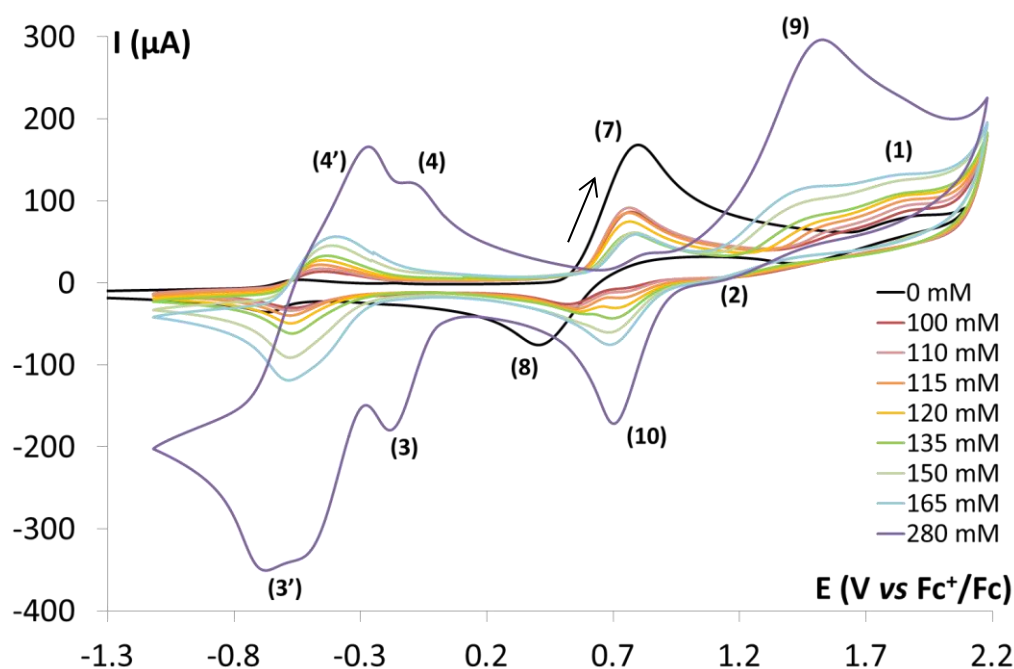
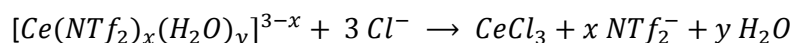


Figure 90 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de [EMIm][Cl] 200 mM dans [EMIm][NTf₂] enregistés à électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C pour différents ajouts dosés de HNTf₂.

II.2. Comportement électrochimique du cérium en présence d'ions chlorure

Lorsque des ions chlorure sont ajoutés sous forme de [EMIm][Cl] à une solution contenant 0,05 mol/L de Ce(NTf₂)₃, la solution se trouble progressivement. Cette turbidité disparaît lorsqu'on ajoute 6 équivalents ou plus d'ions chlorure à la solution (figure 91). Ce phénomène, déjà observé dans la littérature est attribué à la formation de CeCl₃ peu soluble dans le liquide ionique :



Équation 55

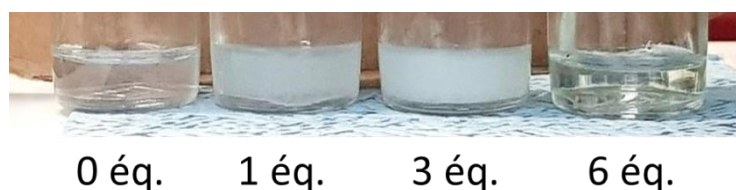


Figure 91 : Aspect des solutions pour différentes concentrations d'ions chlorure ajoutés.

Le produit de solubilité de CeCl₃ dans ce milieu peut être estimé grâce l'équation 56 en considérant les concentrations lors de l'apparition visuelle du premier grain de solide :

$$K_s = [Ce^{3+}] \cdot [Cl^-]^3 \quad \text{Équation 56}$$

Or, l'aspect trouble de la solution n'est clairement observé qu'à partir de l'ajout d'un demi-équivalent de Cl⁻. La constante de solubilité est donc inférieure à $7,8 \cdot 10^{-7}$ M. Ceci est en contradiction avec les observations de la littérature. L'apparition du précipité n'est observée par Hussey *et al.* [156] qu'à partir de 3,2 équivalents, ce qui donne une constante de solubilité de $2,7 \cdot 10^{-3}$. Des prises d'essais de 5 mL des solutions obtenues pour l'ajout de 1, 2, 3, 4 et 5 équivalents d'ions chlorure sont centrifugées et le solide est séparé puis pesé. Le liquide ionique ne pouvant être aisément évaporé, on pèse le solide encore imprégné de liquide ionique. La variation de la masse de précipité en fonction du nombre d'équivalents d'ions chlorure ajoutés peut tout de même être suivie et est présentée sur la figure 92.

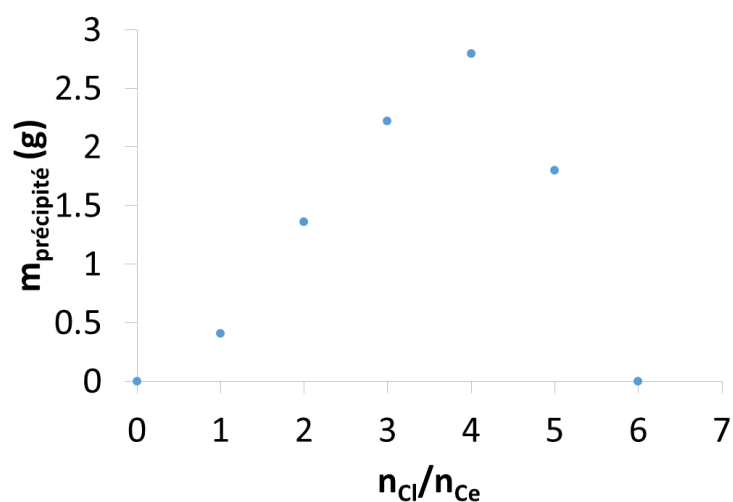
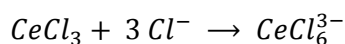


Figure 92 : Masse de précipité (imprégné de liquide ionique) obtenu en fonction du nombre d'équivalents d'ions chlorure ajoutés dans une solution initiale de Ce(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂].

La quantité de précipité augmente jusqu'à 4 équivalents puis diminue pour s'annuler à 6 équivalents. Cela semble indiquer la formation d'une espèce soluble présentant une stœchiométrie de 6 atomes de chlore pour un atome de cérium. Pour des ratios

$n(\text{Cl}^-)/n(\text{Ce}^{3+})$ compris entre 4 et 6, le précipité de CeCl_3 se redissout peu à peu selon l'équation 57 [156] et la solution précédemment blanchâtre perd en opacité. D'autre part, le fait que la masse maximale de précipité soit atteinte pour un rapport $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Ce}^{3+})$ de 4, indique que la précipitation de CeCl_3 n'est pas quantitative. Il faut toutefois rappeler que la spéciation des ions chlorure dans ce milieu n'est pas triviale. En particulier, les équilibres menant à la formation ou à la dissociation de l'espèce HCl_2^- peuvent avoir une influence sur les équilibres de précipitation et de redissolution.



Équation 57

La figure 93 représente les voltampérogrammes enregistrés au fur et à mesure des ajouts entre 0 et 3,1 équivalents d'ions chlorure, c'est-à-dire avec une insolubilisation d'une fraction de Ce(III). Les voltampérogrammes sont enregistrés avant centrifugation et donc en présence du précipité en suspension.

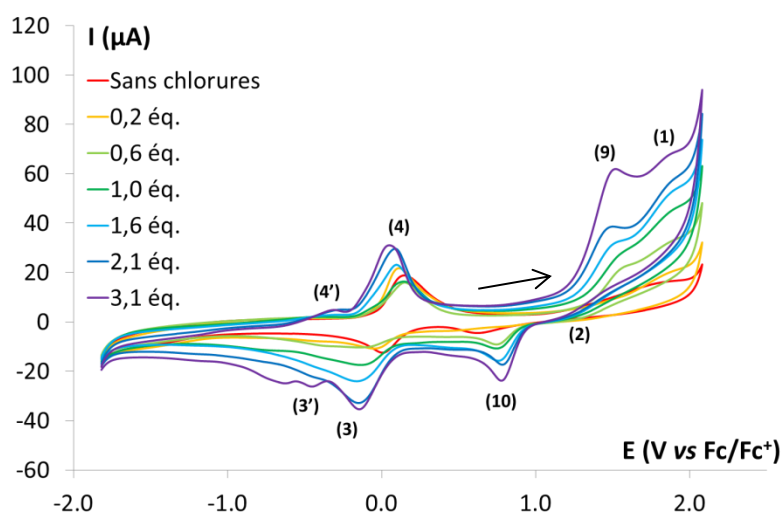


Figure 93 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $\text{Ce}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ pour différentes concentrations de $[\text{EMIm}][\text{Cl}]$ ajoutées. Voltampérogrammes enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C ($[\text{H}_2\text{O}] = 32 \text{ ppm}$ dans la solution initiale, concentrations non déterminées après les ajouts).

Il est à noter que le pic (7) associé à l'oxydation des chlorures libres n'est plus présent. En effet, du fait de la faible solubilité de CeCl_3 , la concentration effective d'ions chlorure en solution est faible. Les protons générés lors de la polarisation de l'électrode à des potentiels anodiques suffisent à complexer les ions chlorure restant en solution et ces derniers sont donc présents en solution sous forme de HCl_2^- comme en témoigne l'augmentation de l'intensité du pic (9) après chaque ajout. Les ajouts ont été réalisés successivement et, afin de ne pas modifier le volume réactionnel, la concentration d'eau n'a pu être suivie au cours de l'expérience. Toutefois, entre chaque ajout, un bullage d'argon d'une dizaine de minutes a été effectué. Il est raisonnable de considérer que ce

bullage permet d'enlever l'eau potentiellement ajoutée. Les concentrations d'eau initiale et finale ont toutefois été déterminées et sont de 32 ppm (2,7 mM) et 84 ppm (7,1 mM) respectivement.

À partir de $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Ce}) = 4$, un pic d'oxydation apparaît vers 0,42 V vs Fc⁺/Fc qui est attribué à l'oxydation de Ce(III) en Ce(IV) (figure 94). En effet, le cérium est alors probablement présent en solution sous la forme CeCl_6^{3-} [156] et peut s'oxyder en Ce(IV) selon l'équation 58 dans la fenêtre électrochimique du solvant. Les voltampérogrammes enregistrés pour des solutions contenant 4 à 6 équivalents d'ions chlorure entre -0,1 et 0,9 V vs Fc⁺/Fc sont présentés sur la figure 94.



Aucun décalage des potentiels de pic n'est observé sur les voltampérogrammes lorsque la concentration d'ions chlorure augmente. Cela semble indiquer qu'aucun complexe stable tetra ou pentachloro n'est formé de manière intermédiaire, confirmant ainsi la réaction proposée (équation 58).

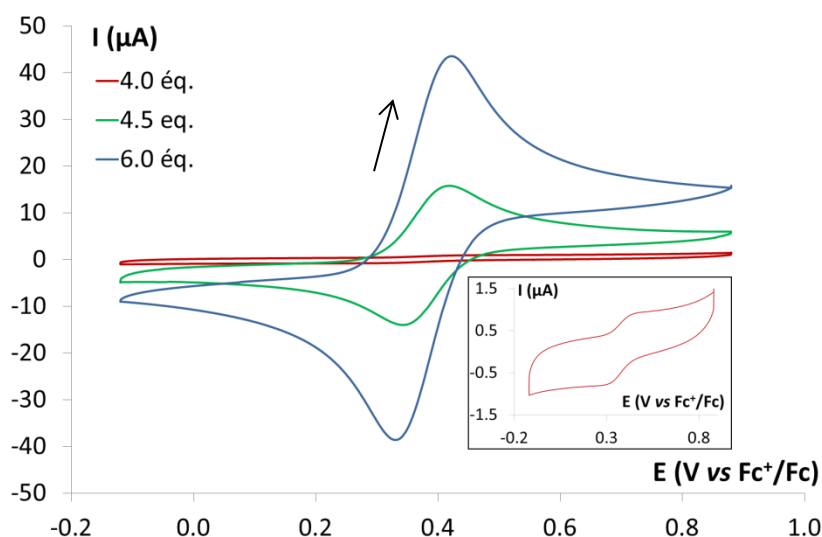


Figure 94 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $\text{Ce}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ pour différentes concentrations de $[\text{EMIm}][\text{Cl}]$ ajouté ($n(\text{Cl}^-)/n(\text{Ce}) = 4 ; 4,5 ; 6$). Voltampérogrammes enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C

Insert : Voltampérogramme pour $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Ce}) = 4$

La figure 95 montre les spectres d'absorption UV-Visible pour différentes concentrations de cérium avec un ratio $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Ce}^{3+})$ constant de 6 équivalents. Une bande d'absorption centrée à 330 nm caractéristique de l'espèce CeCl_6^{3-} [156] est visible. Il est à noter que même avec une cuve de 1 mm de trajet optique, les limites du spectrophotomètre sont atteintes pour des concentrations supérieures à 20 mM. Toutefois, l'absorbance mesurée est bien proportionnelle à la concentration de cérium et l'étalonnage réalisé permet donc, dans ces conditions, de mesurer la concentration de cérium au degré d'oxydation +III.

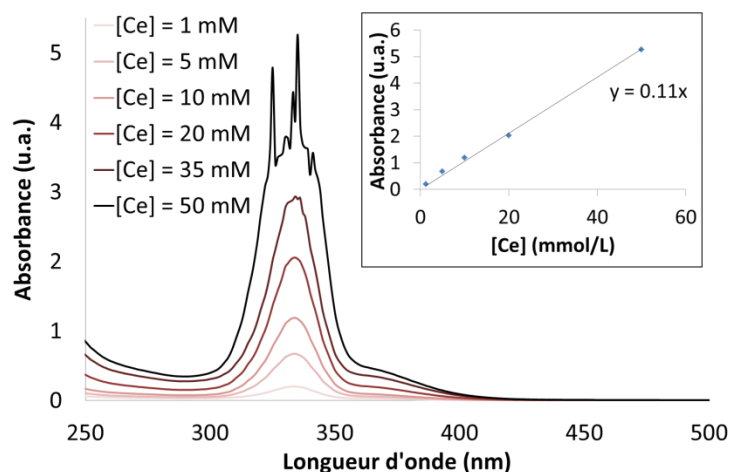


Figure 95 : Spectres d'absorption UV-Visible de solutions de Ce(NTf₂)₃ dans [EMIm][NTf₂] à différentes concentrations et avec 6 équivalents d'ions chlorure (spectres enregistrés hors boîte-à-gants dans des cuves de 1 mm de trajet optique)

Pour des rapports $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Ce})$ supérieurs à 6, l'ajout progressif d'ions chlorure engendre l'apparition d'un pic vers 0,7 V vs Fc⁺/Fc sur la figure 96 qui correspond à l'oxydation des chlorures libres selon les équations 52 ou 54. L'apparition de ce pic s'accompagne de celle d'un pic retour vers 0,4 V vs Fc⁺/Fc.

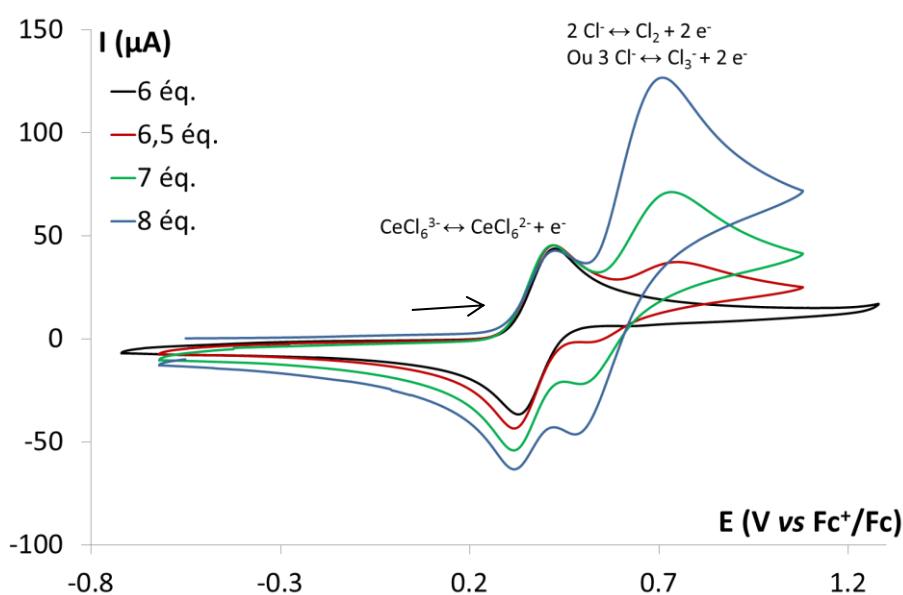


Figure 96 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de Ce(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] pour différentes concentrations de [EMIm][Cl] ($n(\text{Cl}^-)/n(\text{Ce}) = 6 ; 6,5 ; 7 ; 8$). Voltampérogrammes enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C

II.3. Étude du couple $Ce^{III}Cl_6^{3-}/Ce^{IV}Cl_6^{2-}$

Pour un rapport $n(Cl^-)/n(Ce)$ de 6, une caractérisation électrochimique du couple $CeCl_6^{3-}/CeCl_6^{2-}$ a été menée. Les voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sont présentés sur la figure 97. Tout d'abord, il est à noter que le rapport I_{ox}/I_{red} ne varie pas et est environ égal à 1. L'écart de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction augmente avec la vitesse de balayage et les intensités de pics ne sont pas proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage sur toute la gamme de vitesses de balayage. Une rupture de pente est observée avec un point singulier à 80 mV/s, pour une intensité de 27,9 μA (figure 97). Il est difficile de déterminer si cette rupture de pente est un artefact lié à la mesure ou s'il s'agit de la manifestation d'une limitation réelle. En effet, il faut préciser qu'il n'y a aucune compensation de la chute ohmique. Toutefois, ce phénomène n'a pas été observé dans le cas de l'euprémium. À faibles vitesses de balayage, la limitation observée pourrait donc bien être due au transfert de charge. Ainsi, le couple Ce(IV)/Ce(III) en présence d'ions chlorure ne serait pas uniquement limité par la diffusion et ne serait donc pas réversible. En appliquant néanmoins l'approximation faite pour les couples quasi-réversibles, le potentiel standard apparent peut être estimé :

$$E^{0'} \approx \frac{E_{ox}^p + E_{red}^p}{2} = 0,37 \text{ V vs } Fc^+/Fc \quad \text{Équation 59}$$

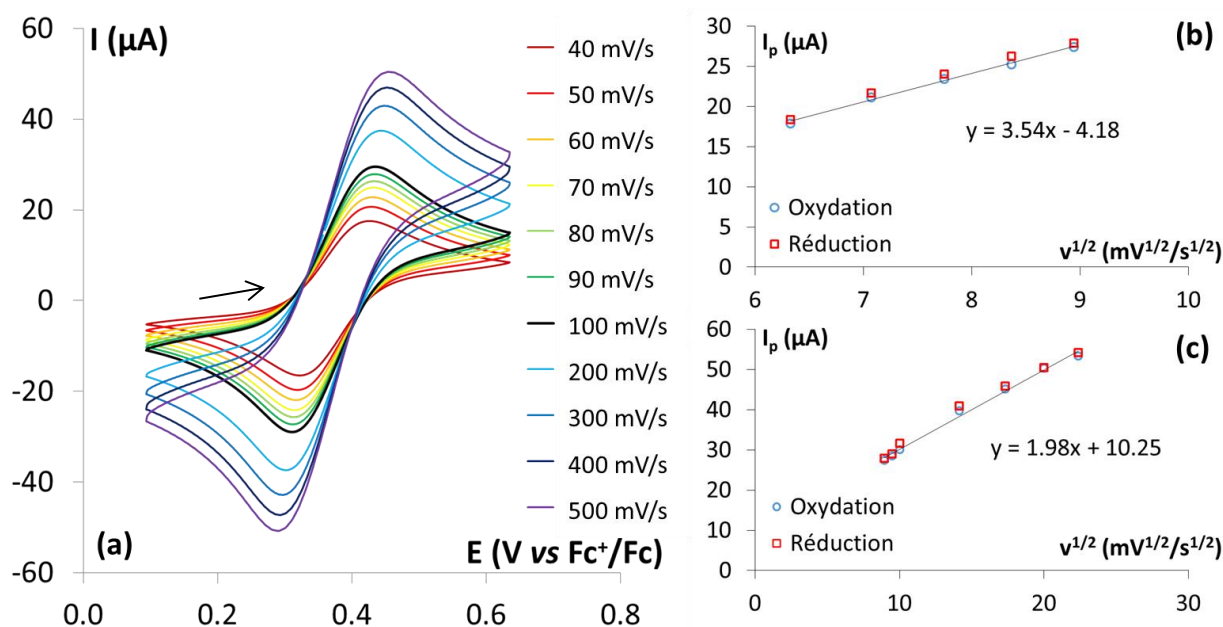


Figure 97 : (a) Voltampérogrammes à différentes vitesses de balayage d'une solution de $Ce(NTf_2)_3$ 0,05 M dans $[EMIm][NTf_2]$ contenant 0,3 M (6 équivalents) de $[EMIm][Cl]$ à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C ($[H_2O] = 71 \text{ ppm i.e. } 6,0 \text{ mM}$).

(b) Évolution des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (de 40 à 80 mV/s)

(c) Évolution des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (de 80 à 500 mV/s)

Le coefficient de diffusion de CeCl_6^{3-} est déterminé par voltampérométrie cyclique (VC) sur les deux domaines de vitesse de balayage. Les deux valeurs sont proches : $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour les fortes vitesses de balayage et $5,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour les faibles vitesses de balayage. La valeur déterminée pour les grandes vitesses de balayage est plus significative puisque qu'à faible vitesse de balayage, on ne peut pas être sûr que le régime est toujours transitoire. Le coefficient de diffusion est également déterminé par des expériences de chronoampérométrie (CA) pour un potentiel appliqué de 0,36 à 0,42 V vs Fc^+/Fc avec un pas de 0,01 V. Les résultats obtenus s'échelonnent de $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour un potentiel appliqué de 0,36 V vs Fc^+/Fc à $5,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour un potentiel appliqué de 0,42 V vs Fc^+/Fc . La valeur moyenne calculée pour les 7 expériences de chronoampérométrie est de $3,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par voltampérométrie cyclique. Enfin, le coefficient de diffusion est déterminé par chronopotentiométrie (CP). L'utilisation de la chronopotentiométrie conduit à un résultat bien supérieur à ceux obtenus par les deux autres techniques. Cette différence est attribuée à la difficulté de la lecture graphique des temps de transition pour l'application de la loi de Sand. La moyenne des autres valeurs donne un coefficient de diffusion de $D = 3,7 \cdot 10^{-8} \pm 2,1 \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur est proche de la valeur de $5,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ déterminée pour $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ dans le même liquide ionique. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 24.

Tableau 24 : Coefficients de diffusion de CeCl_6^{3-} dans [EMIm][NTf₂] à 40°C déterminés par différentes méthodes électrochimiques

Technique	D ($10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)
VC	1,8 – 5,7
CA	1,4 – 5,9
CP	72

II.4. **Électrolyse d'une solution de Ce(III) en présence d'ions chlorure**

Une solution contenant 50 mM de $\text{Ce}(\text{NTf}_2)_3$ dans [EMIm][NTf₂] en présence 6 équivalents d'ions chlorure a été électrolysée à +0,58 V vs Fc^+/Fc et un suivi *in situ* de la réaction d'électrolyse par spectroscopie d'absorption UV-Vis a été effectué. L'expérience est réalisée en boîte-à-gants dans la cellule spectro-électrochimique ACS de 1 mm de trajet optique. Les spectres correspondants sont présentés sur la figure 98. Avant électrolyse le spectre présente bien la bande d'absorption centrée à 330 nm caractéristique de l'espèce CeCl_6^{3-} [156]. Après 15h d'électrolyse, cette bande n'est plus visible mais une bande plus large et plus intense centrée vers 373 nm est présente et est attribuée à

l'espèce oxydée Ce(IV) : CeCl_6^{2-} . La solution présente alors une intense couleur jaune. Dans l'UV, des bandes d'absorption très intenses attribuées à des phénomènes de transferts de charge conduisent à la saturation du signal d'absorption. Le spectre n'évolue plus après $t = 15\text{h}$ et le courant d'électrolyse est alors de quelques nA. Il semblerait donc que l'électrolyse soit exhaustive. Cette hypothèse a été vérifiée en reproduisant les spectres expérimentaux grâce à une combinaison linéaire du spectre initial et du spectre enregistré après 15h d'électrolyse. Cette méthode permet effectivement de reproduire les différents spectres et donc de déterminer la proportion de Ce(IV) à chaque temps.

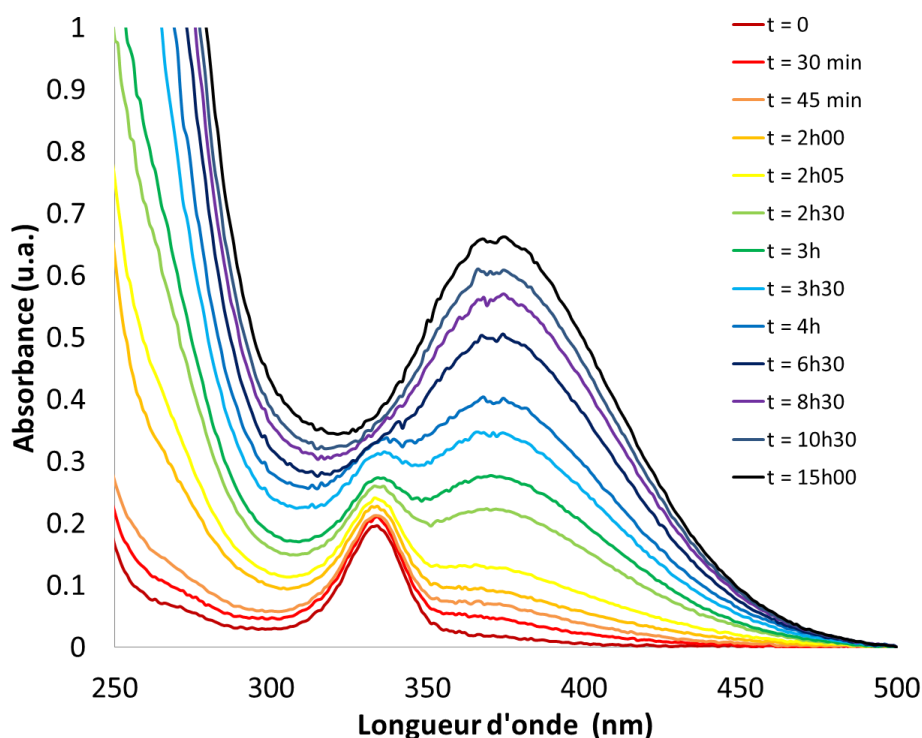


Figure 98 : Suivi UV-Vis de l'électrolyse à +0,58 V vs Fc⁺/Fc d'une solution de Ce(NTf₂)₃ 0,001 M avec 6 équivalents d'ions chlorure

La figure 99 représente la variation de la proportion de Ce(IV) en solution déterminée par les ajustements, d'une part, et par lecture graphique de l'absorption à 373 nm normalisée par rapport au spectre à $t = 15\text{ h}$ d'autre part. Les deux méthodes sont en bon accord et la variation exponentielle inverse avec un comportement asymptotique correspond bien au comportement attendu lors d'une électrolyse. Le point singulier à $t = 120\text{ minutes}$ (insert de la figure 99) correspond à une coupure volontaire de l'agitation au cours de l'expérience puis à une reprise de l'agitation en augmentant le potentiel d'électrolyse de +0,48 à +0,58 V vs Fc⁺/Fc.

La figure 100, montre l'évolution des coefficients d'extinction molaires des espèces Ce(III) et Ce(IV) en présence de 6 équivalents d'ions chlorure en fonction de la longueur d'onde entre 250 et 500 nm.

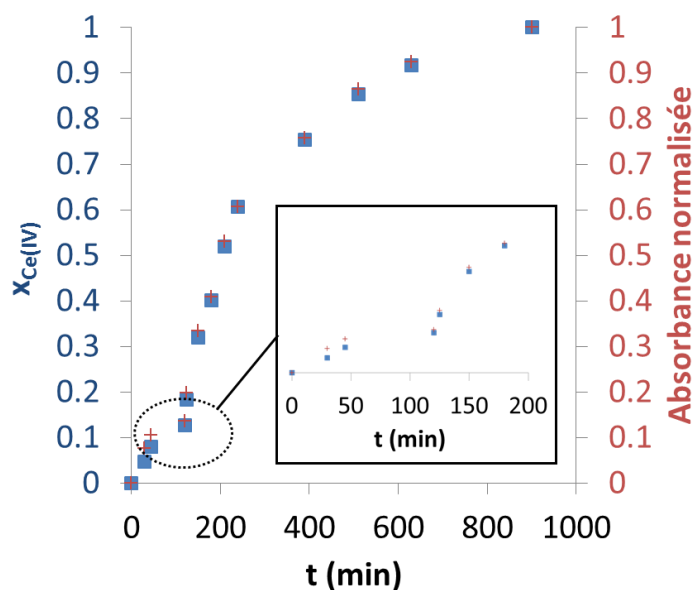


Figure 99 : Évolution de la proportion de Ce(IV) (déterminée par déconvolution) et de l'absorbance à 373 nm (normalisée par rapport au spectre t=15h) lors de l'électrolyse d'une solution de Ce(NTf₂)₃ 0,001 M avec 6 équivalents d'ions chlorure

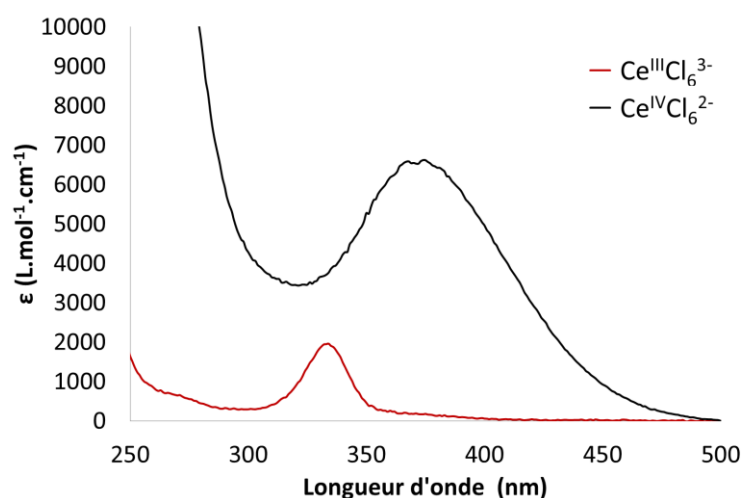


Figure 100 : Coefficients d'extinction molaires des espèces Ce^{III}Cl₆³⁻ et Ce^{IV}Cl₆²⁻ dans [EMIm][NTf₂] en fonction de la longueur d'onde

En parallèle, la même électrolyse est menée dans une cellule électrochimique classique de plus grand volume ($V = 7,0$ mL), à plus forte concentration ($[Ce] = 8$ mM) et sous agitation (figure 101). Le suivi UV-Vis *in situ* n'est alors pas possible du fait des coefficients d'extinction molaires importants des espèces en solution. Il est toutefois possible de prélever la solution après électrolyse et de l'analyser dans une cuve standard ayant un trajet optique de 1 mm.

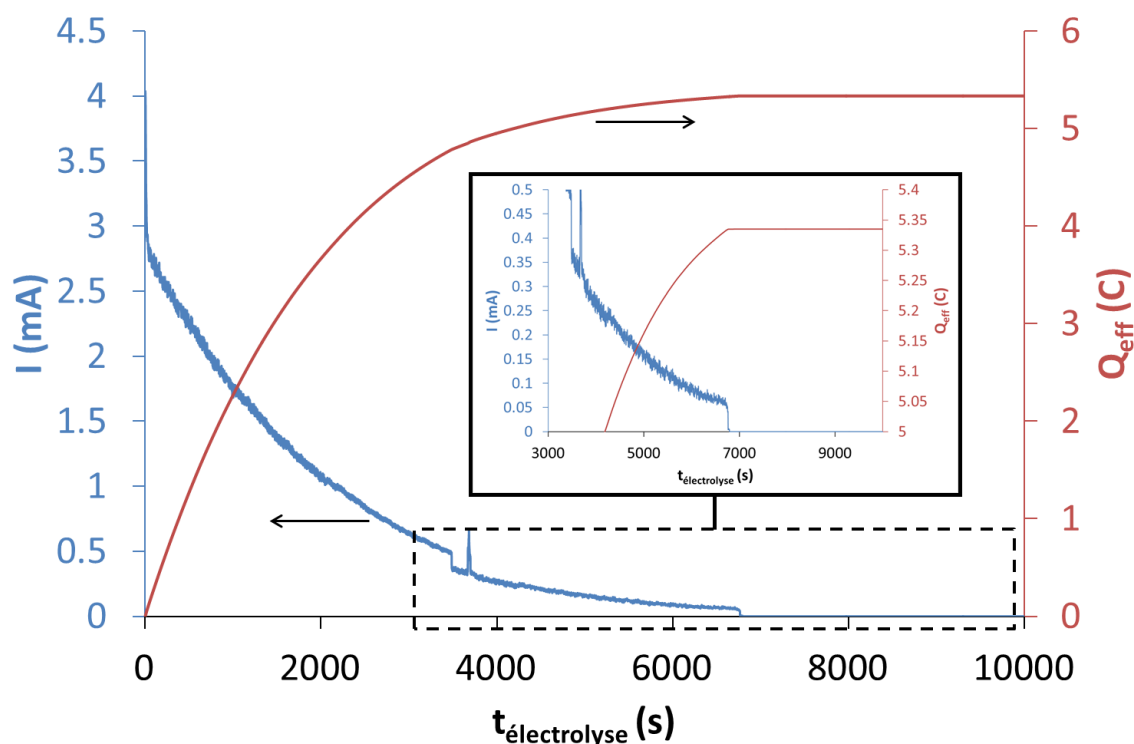


Figure 101 : Courant et charge effective en fonction du temps lors de l'électrolyse d'une solution de Ce(NTf₂)₃ 8 mM avec 7,4 équivalents de [EMIm][Cl] dans [EMIm][NTf₂] à 0,48 V vs Fc⁺/Fc

La charge théorique pour une électrolyse exhaustive est de 5,6 C. La charge effective dans ce cas est de 5,3 C ce qui semble indiquer que l'électrolyse n'est pas complète à $t = 10\,000$ s. On observe d'ailleurs après 6700 s d'électrolyse, alors que cette dernière ne semble pas terminée, une brusque chute du courant qui se stabilise à une valeur quasi-nulle. Cette chute peut être liée au bouchage d'un fritté qui empêche de poursuivre l'électrolyse. La charge effective correspond à un rendement faradique de 95 %.

La solution est conservée hors boîte-à-gants dans une cuve en quartz fermée par un simple bouchon en Teflon. Le suivi UV-Vis de la stabilité de la solution ainsi conservée est effectué. Les résultats sont présentés sur la figure 102. Il faut travailler ici encore à la limite d'utilisation du spectrophotomètre. En effet, la saturation du signal d'absorption (supérieur à 3 unités d'absorbance) est observée juste après électrolyse. Après 24 h, la concentration de Ce(IV) a suffisamment diminué pour pouvoir suivre la variation du pic à 373 nm. Par combinaison linéaire des spectres de Ce(III) et Ce(IV) obtenus précédemment, les proportions de Ce(IV) au bout de 24 h, 21 jours et 28 jours sont estimées respectivement à 75 ± 5 %, 45 ± 5 % et 35 ± 5 %. Il est donc possible de conserver une solution de Ce^{IV}Cl₆²⁻ obtenue par électrolyse dans [EMIm][NTf₂] suffisamment longtemps pour effectuer, par exemple, d'autres analyses.

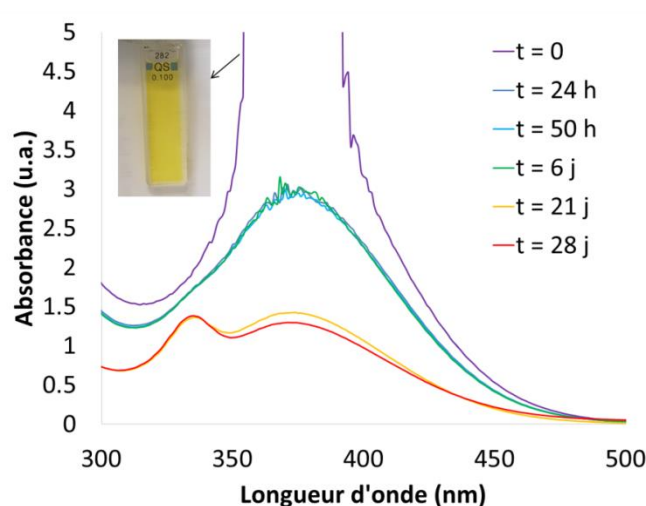


Figure 102 : Suivi UV-Vis de la stabilité de la solution de CeCl_6^{2-} 0,01 M obtenue après électrolyse à 0,48 V vs Fc^+/Fc .

Insert : Aspect de la solution après électrolyse ($t=0$) dans une cuve de 1 mm de trajet optique.

La complexation par les ions chlorure permet de décaler le potentiel d'oxydation de Ce(III) en Ce(IV) dans la fenêtre électrochimique de [EMIm][NTf₂]. Le complexe de cérium formé est un complexe hexa-chloro $\text{Ce}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ dont le coefficient de diffusion est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette espèce peut s'oxyder en $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ et le couple ainsi formé a un potentiel standard apparent de 0,37 V vs Fc^+/Fc . L'électrolyse d'une solution de Ce(NTf₂) dans [EMIm][NTf₂] avec 6 équivalents d'ions chlorure a pu être réalisée et suivie par UV-Vis grâce à la bande caractéristique du complexe de Ce(III) à 330 nm et celle du complexe de Ce(IV) à 373 nm. La solution de Ce(IV) obtenue est stable durant une semaine même lorsqu'elle est conservée hors boîte-à-gants et sans précaution particulière.

III. Comportement électrochimique du cérium dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂] en présence d'ions acétate

Avant toute chose, il faut noter que le travail présenté dans ce paragraphe constitue une étude préliminaire qui nécessite d'être poursuivie et complétée. Par ailleurs, pour cette série d'expériences, une réaction secondaire entre les ions acétate et le solvant utilisé pour le dosage de Karl Fischer semble se produire. Les valeurs de concentrations d'eau ne sont donc pas connues.

III.1. Comportement électrochimique des ions acétate seuls

De même que précédemment, le comportement des ions acétate ajoutés sous forme d'acétate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ([EMIm][Ac]) est étudié à l'aide d'une électrode de platine.

Comme le montre la figure 103, les pics relatifs à l'oxydation des ions acétate apparaissent clairement au fur et à mesure des ajouts. Deux pics (11a) et (11b) se distinguent d'ailleurs à fortes concentrations. Ils pourraient correspondre à deux voies d'oxydation possibles comme indiqué dans la littérature [181] :

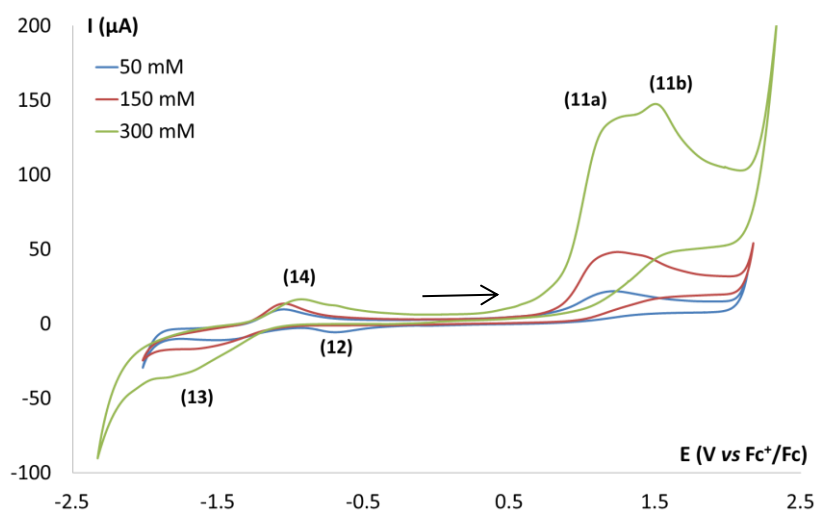


Figure 103 : Voltampérogrammes cycliques de solutions de [EMIm][Ac] à différentes concentrations dans [EMIm][NTf₂] enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C ([H₂O] non déterminée)

Pour attribuer les pics (11a) et (11b), il est possible de comparer sur la figure 104 les voltampérogrammes obtenus, à concentration égale d'ions acétate en solution, avant et après séchage par bullage d'argon sec.

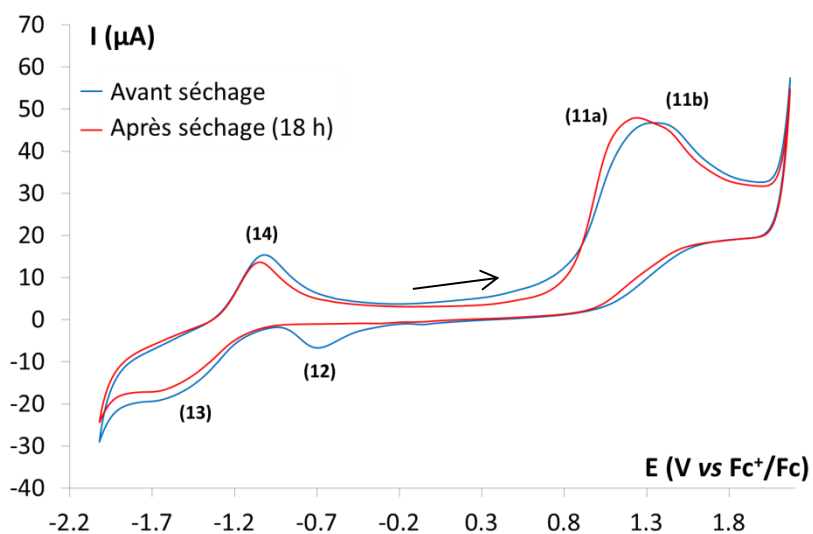


Figure 104 : Voltampérogrammes cycliques de solutions de [EMIm][Ac] 150 mM dans [EMIm][NTf₂] à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C avant et après 18 h de séchage par bullage d'argon ([H₂O] non déterminée)

En présence d'eau, le pic (11b) est prédominant par rapport au pic (11a). Il est donc raisonnable de penser que le pic (11b) correspond à l'oxydation en présence d'eau (équation 61) et le pic (11a) à l'oxydation incomplète qui mène à la formation d'éthane (équation 60). Le voltampérogramme enregistré avant séchage montre d'ailleurs un pic (12) vers -0,7 V vs Fc⁺/Fc qui pourrait correspondre à la réduction de l'acide acétique. Ce dernier serait formé par protonation des ions acétate grâce aux protons formés en présence d'eau (équation 61). Les pics (13) et (14) correspondent quant à eux au couple CO₂/CO₂^{•-} comme observé par Barrosse *et al.* [182] dans [BMIm][Ac].

III.2. Comportement du cérium en présence d'ions acétate

Lorsque des ions acétate sont ajoutés à une solution de 50 mM de Ce(NTf₂)₃ dans [EMIm][NTf₂], le comportement est similaire à celui observé avec des ions chlorure. En effet, la solution se trouble progressivement jusqu'à l'ajout de 3 équivalents. Il s'agit probablement de la précipitation de Ce(CH₃COO)₃(H₂O)_z. Lorsque 6 équivalents d'ions acétate sont ajoutés, la solution redevient translucide (figure 105). Les réactions associées à ces phénomènes pourraient être :

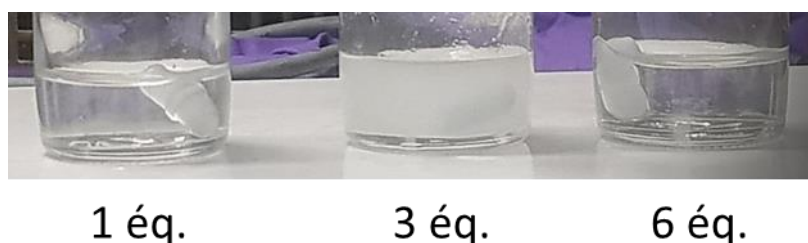
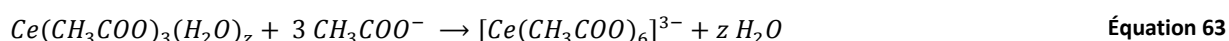


Figure 105 : Aspect des solutions pour différentes concentrations d'ions acétate ajoutés

Après centrifugation, le précipité, toujours imprégné de liquide ionique, est pesé. La variation de la masse de précipité en fonction du nombre d'équivalents d'ions acétate ajoutés est représentée sur la figure 106. La masse de précipité augmente jusqu'à 3 équivalents puis chute brusquement à 4 équivalents pour s'annuler à 6 équivalents. Cela confirme la précipitation quantitative d'un composé Ce(CH₃COO)₃(H₂O)_z. La redissolution de ce composé est quantitative à partir de 6 équivalents ce qui semble indiquer, comme dans le cas des ions chlorure, la formation d'un complexe hexaacétate de cérium (III).

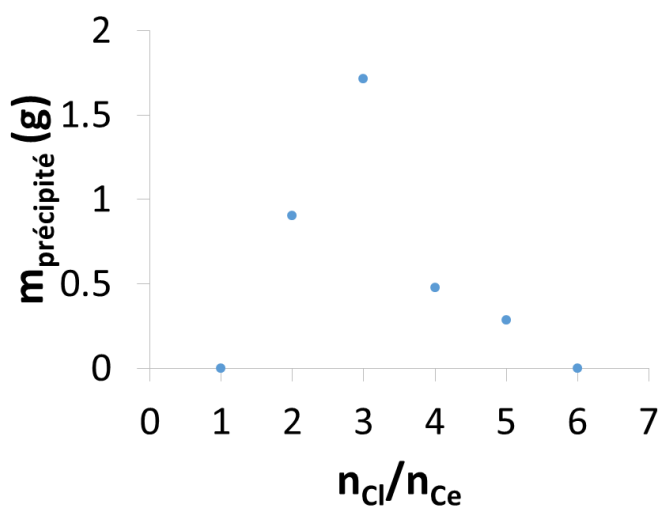


Figure 106 : Masse de précipité (imprégné de liquide ionique) obtenu en fonction du nombre d'équivalents d'ions acétate dans une solution de Ce(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂]

Lorsque 6 équivalents d'ions acétate sont ajoutés, un couple de pics apparaît vers 0 V vs Fc⁺/Fc sur le voltampérogramme comme le montre la figure 107 (pics 15 et 16). Ces pics sont attribués au couple Ce(IV)/Ce(III).

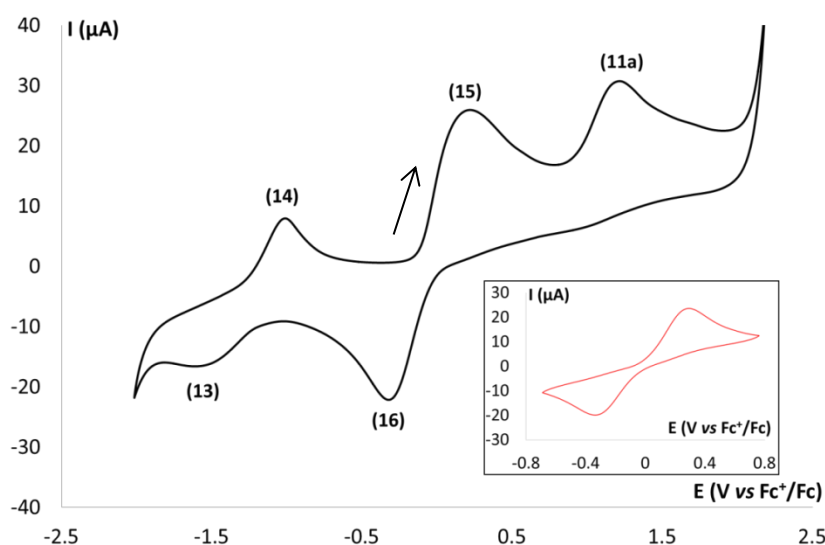


Figure 107 : Voltampérogramme cyclique d'une solution de Ce(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] avec 6 équivalents de [EMIm][Ac] ajoutés. Voltampérogrammes enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C ([H₂O] non déterminée).

Insert : Voltampérogramme autour du couple Ce(IV)/Ce(III).

L'influence de la concentration d'eau dans le liquide ionique sur ce voltampérogramme est illustrée sur la figure 108. Une solution de Ce(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] avec 6 équivalents de [EMIm][Ac] préparée dans un liquide ionique humide ([H₂O] = 3761 ppm i.e. 32 mM) a été

progressivement ajoutée à une solution identique préparée dans un liquide ionique sec ([H₂O] = 57 ppm i.e. 4,8 mM). Il apparaît alors encore une fois que les pics (11b) et (12) sont couplés et liés à la présence d'eau en solution ce qui semble confirmer la nature des réactions mises en jeu. Le tableau 25 donne les équations associées à chacun des pics.

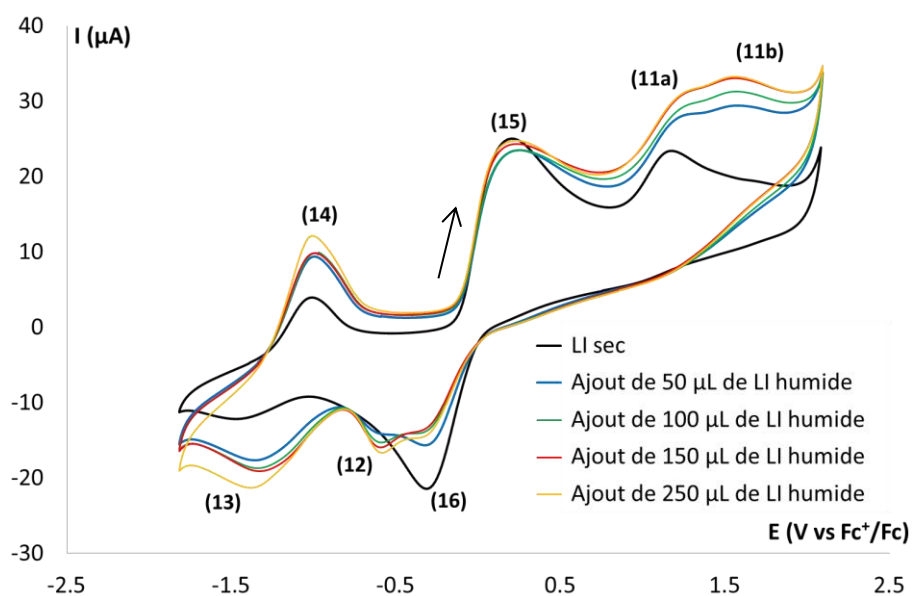


Figure 108 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $\text{Ce}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ avec 6 équivalents de $[\text{EMIm}][\text{Ac}]$ ajoutés. Solution initiale préparée dans le LI sec ([H₂O] = 57 ppm) puis ajouts d'une solution identique préparée dans un LI humide ([H₂O] = 3761 ppm)

Tableau 25 : Équations associées aux couples observés sur les voltampérogrammes de la figure 108

Pics	Équations associées
(11a)	$\text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 + e^-$
(11b)	$\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 7\text{H}^+ + 8e^-$
(12)	$\text{CH}_3\text{COOH} + e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$
(13)/(14)	$\text{CO}_2 + e^- \leftrightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$
(15)/(16)	$\text{Ce}(\text{III}) \leftrightarrow \text{Ce}(\text{IV}) + e^-$

Le spectre d'absorption UV-Visible de la solution de $\text{Ce}(\text{NTf}_2)_3$ à 50 mM dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ sec en présence de 6 équivalents de $[\text{EMIm}][\text{Ac}]$ (figure 109) montre bien la formation d'au moins un complexe en solution avec des bandes d'absorption centrées à 293 nm et 273 nm. Pour un nombre

d'équivalents d'ions acétate fixé à 6, l'intensité de ces bandes est proportionnelle à la concentration de cérium.

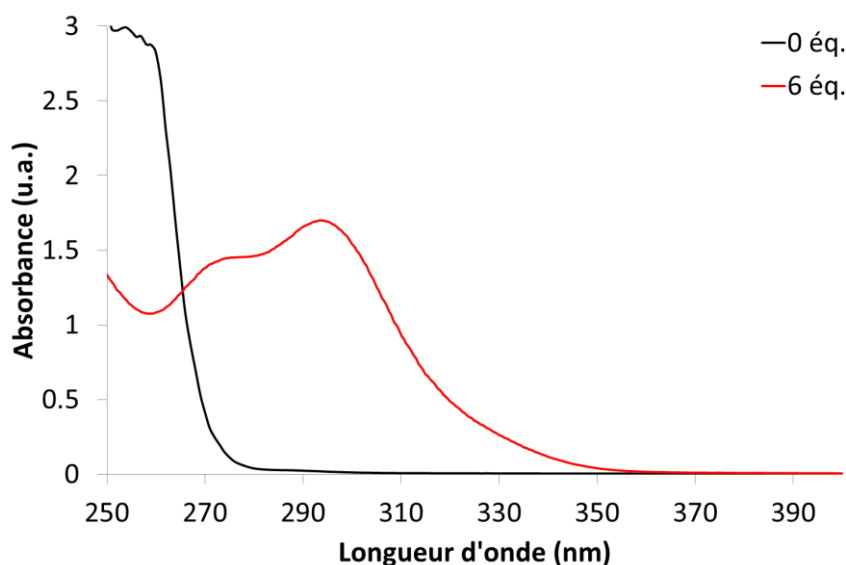


Figure 109 : Spectres d'absorption UV-Visible de solutions de Ce(NTf₂)₃ à 50 mM dans [EMIm][NTf₂] sans [EMIm][Ac] ajouté (noire) et avec 6 équivalents de [EMIm][Ac] (rouge). Spectres enregistrés hors boîte-à-gants dans une cuve de 1 mm de trajet optique.

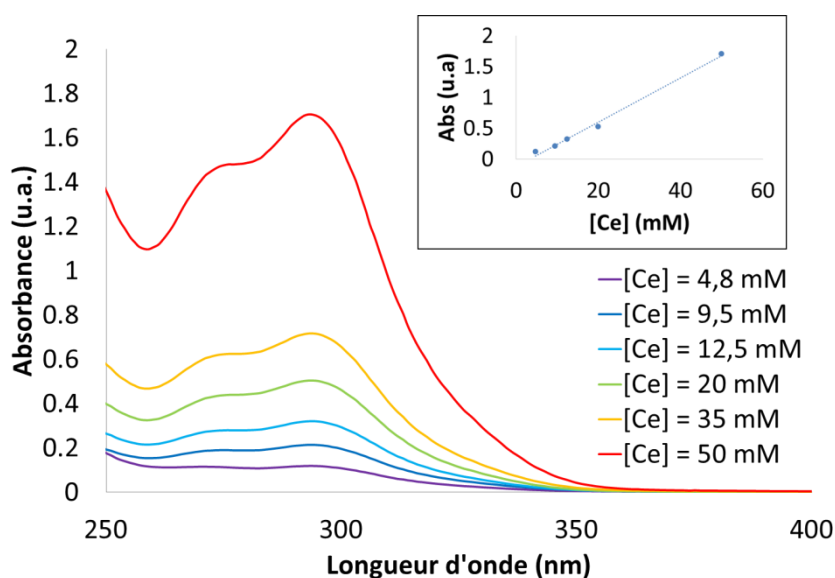


Figure 110 : Spectres d'absorption UV-Visible de solutions de Ce(NTf₂)₃ à différentes concentrations dans [EMIm][NTf₂] avec 6 équivalents de [EMIm][Ac]. Spectres enregistrés hors boîte-à-gants dans une cuve de 1 mm de trajet optique.

Insert : Absorbance à 293 nm en fonction de la concentration de cérium en solution

III.3. Étude du couple Ce(IV)/Ce(III) en présence d'ions acétate

La figure 111 montre les voltampérommes de la solution avec 6 équivalents de [EMIm][Ac] enregistrés à différentes vitesses de balayage. Un brusque changement de comportement peut être observé en augmentant la vitesse de balayage de 90 à 100 mV/s. Les potentiels de pics sont légèrement décalés et les voltampérommes à des vitesses de balayage supérieures à 100 mV/s font apparaître deux signaux confondus en réduction. Comme dans le cas du complexe chlorure, le graphe représentant la variation de l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure 111 b) montre donc une rupture de pente entre 90 et 100 mV/s. Le courant augmente alors brusquement de 19,8 à 23,5 μA . Comme le montre la figure 112, la concentration d'eau dans le liquide ionique a une forte influence sur la forme des voltampérommes. En présence d'eau, l'écart entre les potentiels des pics d'oxydation et de réduction augmente et le pic de réduction est déformé par l'apparition d'un second pic. D'après les observations précédentes, et en particulier celles de la figure 108, le deuxième pic dans cette gamme de potentiel pourrait correspondre à la réduction de l'acide acétique (pic 12). Ce phénomène pourrait alors s'expliquer par la présence en solution d'ions acétate libres sous la forme protonée. Quelle que soit sa nature, ce phénomène rend l'étude de ce couple plus délicate.

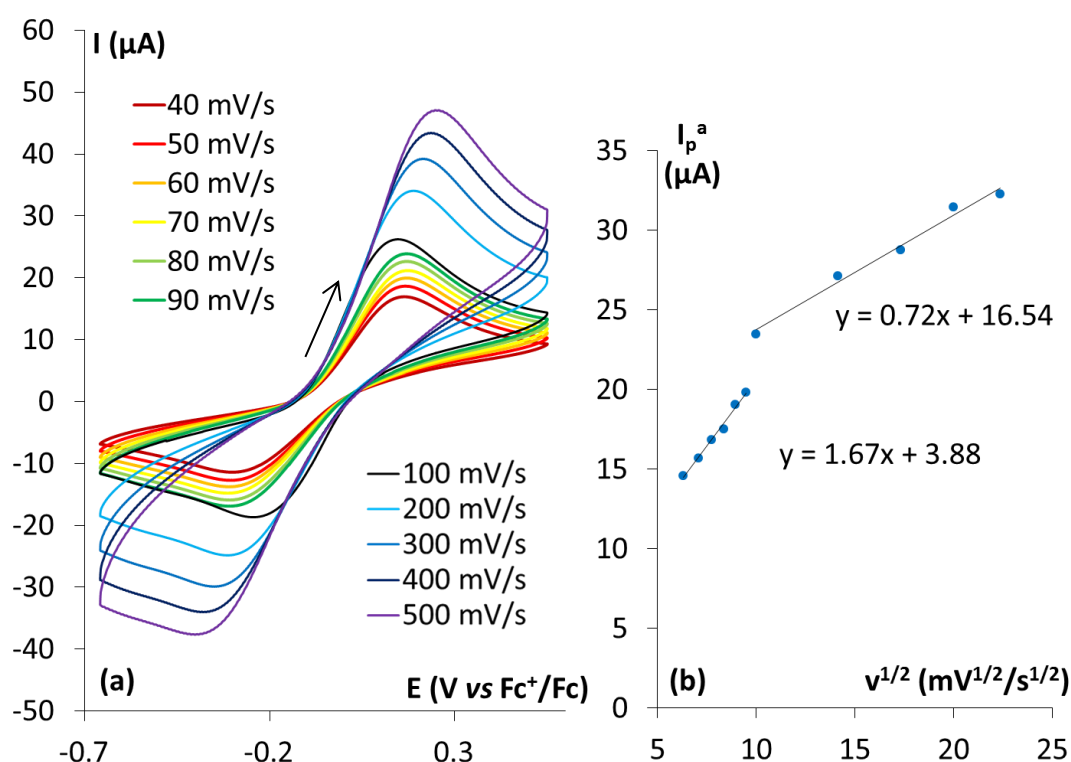


Figure 111 : (a) Voltampérommes à différentes vitesses de balayage d'une solution de $\text{Ce}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] contenant 0,3 M (6 équivalents) de [EMIm][Ac] enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 40°C ([H₂O] non déterminée).

(b) Évolution des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

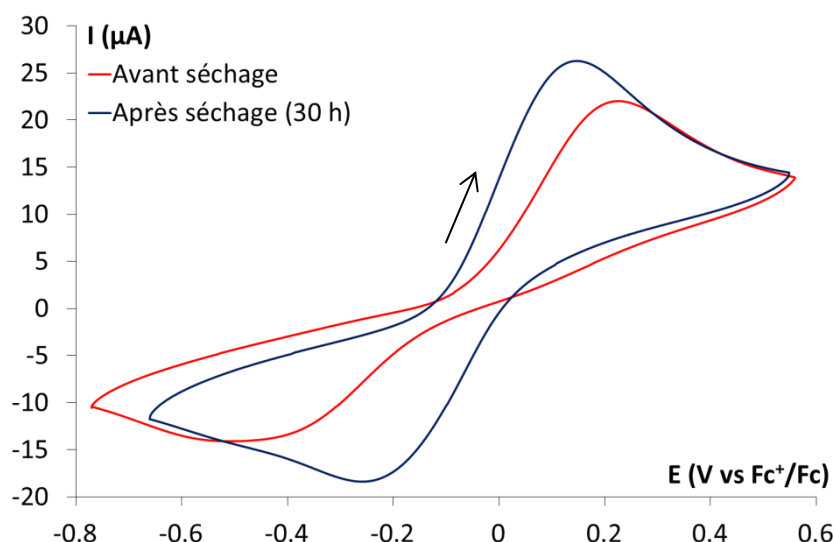


Figure 112 : Voltampérogrammes d'une solution de Ce(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] contenant 0,3 M (6 équivalents) de [EMIm][Ac] enregistrés à une électrode de Pt (A = 0,0314 cm²) à 100 mV/s et 40°C avant et après séchage de la solution pendant 30 h ([H₂O] non déterminées).

En appliquant malgré tout l'approximation faite pour les couples quasi-réversibles, on peut estimer le potentiel standard apparent du couple Ce(IV)/Ce(III) dans ces conditions :

$$E^{0'} \approx \frac{E_{ox}^p + E_{red}^p}{2} = -0,05 \text{ V vs } Fc/Fc^+ \quad \text{Équation 64}$$

Une erreur de 0,04 V est estimée du fait de l'irréversibilité du couple. Cette valeur de potentiel standard apparent est de 0,42 V inférieure à celle déterminée en présence d'ions chlorure. La stabilisation du degré d'oxydation IV du cérium est donc plus importante lorsque ce dernier est complexé par des ions acétate. De plus, il est à noter que l'écart entre les potentiels des pics anodique et cathodique est plus important. A 100 mV/s, il est de 370 mV pour le complexe acétate contre 130 mV pour le complexe chlorure. Cela semble indiquer une différence plus marquée dans la forme des complexes formés par Ce(III) et Ce(IV).

Le coefficient de diffusion de Ce(III) dans cette solution est déterminé par voltampérométrie cyclique (VC), chronoampérométrie (CA) et chronopotentiométrie (CP). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 26.

Tableau 26 : Coefficients de diffusion de Ce(III) dans [EMIm][NTf₂] en présence de 6 équivalents d'ions acétate à 40°C déterminés par différentes méthodes électrochimiques

Technique	D (10 ⁻⁸ cm ² /s)
VC	0,2 – 1,3
CA	15
CP	73

Dans le cas de l'estimation du coefficient de diffusion par voltampérométrie cyclique grâce à l'équation de Randles-Sevcik, le calcul a été effectué pour les deux gammes de vitesses de balayage. Des valeurs de $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $0,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ sont calculées respectivement pour des faibles et des fortes vitesses de balayage. Il faut noter encore une fois qu'à faible vitesse de balayage, le régime transitoire n'est pas assuré. Les valeurs obtenues par les différentes méthodes sont très dispersées. Comme dans le cas des ions chlorure, la valeur obtenue par chronopotentiométrie est supérieure aux deux autres. Celles obtenues par application de l'équation de Randles-Sevcik sur les voltampérogrammes de la figure 111 sont, dans ce cas, bien inférieures. Il pourrait s'agir là d'une erreur induite par la réaction de réduction de l'acide acétique, comme décrit précédemment. Néanmoins, ces valeurs sont, en moyenne, supérieures à celles déterminées pour le complexe chlorure. L'ion acétate a un rayon ionique apparent de 162 pm [183] contre 181 pm pour l'ion chlorure [167]. Ce résultat est donc cohérent et le complexe acétate, moins encombrant, diffuse plus vite dans le liquide ionique.

III.4. Électrolyse d'une solution de Ce(III) en présence d'ions acétate

L'électrolyse de 6,5 mL d'une solution à 14 mM de Ce(NTf₂)₃ dans [EMIm][NTf₂] avec 8,5 équivalents de [EMIm][Ac] a été réalisée dans la cellule électrochimique classique à un potentiel de 0,38 V vs Fc⁺/Fc. La charge théorique pour une électrolyse exhaustive est dans ce cas de 8,9 C et la charge effective de 10,6 C. Le rendement faradique de cette électrolyse est donc de 84,1 %. Une réaction parasite, certainement la réaction d'oxydation des acétates, semble avoir eu lieu. Il pourrait donc être opportun de réaliser cette électrolyse avec un potentiel imposé légèrement inférieur et un nombre d'équivalents d'ions acétate plus proche de 6.

Comme déjà précisé, cette étude du comportement du cérium en présence d'ions acétate demande à être complétée et les analyses spectroscopiques du complexe de Ce(IV) n'ont, pour l'heure, pas pu être effectuées.

Conclusion

Lorsque le cérium est introduit sous la forme d'un sel de bistriflimidure Ce(NTf₂)₃, le couple Ce(IV)/Ce(III) n'est pas observable dans la fenêtre électrochimique du solvant. L'ajout d'anions plus fortement complexant tels que les ions chlorure ou acétate permet de déplacer le potentiel apparent du couple et d'observer ainsi le pic d'oxydation de Ce(III) en Ce(IV) avant l'oxydation du solvant. L'ajout d'ions chlorure conduit à la formation d'un précipité jusqu'à un rapport $n_{\text{Cl}}/n_{\text{Ce}}$ de 4 équivalents. Cet écart entre la stoechiométrie du précipité CeCl₃ et le nombre d'équivalents d'ions

chlorure ajoutés est probablement due à la spéciation des ions chlorure en solution. Ils peuvent en effet être présents sous la forme protonée HCl_2^- et aussi de nombreux équilibres chimiques sont en présence. En ajoutant des ions chlorure au-delà de 4 équivalents, le précipité CeCl_3 se redissout jusqu'à dissolution complète pour 6 équivalents. Les observations sont les mêmes dans le cas de l'ajout de l'anion acétate mais la quantité maximale de précipité est alors observée pour 3 équivalents ce qui semble indiquer que la spéciation des ions acétate est moins complexe que celle des ions chlorure.

Les résultats obtenus confirment qu'en présence de 6 équivalents d'ions chlorure dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂], le cérium est en solution sous la forme CeCl_6^{3-} . Cette espèce est capable de s'oxyder pour former CeCl_6^{2-} . Le couple $\text{CeCl}_6^{2-}/\text{CeCl}_6^{3-}$ est quasi-réversible dans [EMIm][NTf₂] et son potentiel standard apparent est de $0,37 \pm 0,02$ V vs Fc^+/Fc . Un coefficient de diffusion de l'ordre de $2 \cdot 10^{-8}$ cm²/s a pu être déterminé pour $\text{Ce}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ et semble être du même ordre de grandeur pour $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$. L'électrolyse exhaustive de $\text{Ce}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ en $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ à 0,5 V vs Fc^+/Fc a pu être suivie *in situ* par spectroscopie d'absorption UV-Vis, ce qui a permis de déduire les coefficients d'extinction molaires des deux espèces. La solution de Ce(IV) obtenue montre une bonne stabilité puisqu'une semaine après l'électrolyse, 75% du Ce(IV) est encore présent en solution sans précaution de stockage particulière. Cette stabilité pourrait être mise à profit pour effectuer d'autres caractérisations.

Le complexe soluble d'acétate de cérium est quant à lui observé pour la première fois et des données structurales sont encore nécessaires pour connaître précisément la spéciation du cérium dans ces conditions. Une stoechiométrie identique de 6 anions acétate autour du cérium est probable. Le complexe serait alors de la forme $[\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. Il est capable de s'oxyder pour former un complexe de spéciation différente à en juger par l'écart entre les potentiels de pics observé en voltampérométrie cyclique. Le potentiel standard apparent de ce couple est de $-0,05 \pm 0,04$ V vs Fc^+/Fc . Le complexe de Ce(IV) formé semble donc plus stable que le complexe hexachloro. Une électrolyse réalisée à 0,38 V vs Fc^+/Fc a permis d'obtenir une solution jaune vif de Ce(IV) avec un rendement faradique de 84,1 %.

Les solutions de Ce(IV) obtenues par électrolyse, en présence d'ions chlorure ou acétate, pourraient être analysées par des techniques spectroscopiques telles que la SAX qui pourraient apporter des informations sur la structure des complexes formés en solution. Une limitation est toutefois à prévoir : la fluorescence des lanthanides excités par des rayons X, qui est le mode de détection utilisé au cours de cette thèse en SAX, croît de manière exponentielle le long de la série des lanthanides. Une intensité de fluorescence particulièrement faible est donc à anticiper dans le cas du cérium.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés qui en font de bons candidats comme solvants pour la séparation électrolytique des lanthanides et des actinides. Ils ont une température de fusion faible, une pression de vapeur saturante négligeable, une bonne conductivité et une large fenêtre électrochimique. Ce dernier avantage permet en particulier d'explorer les degrés d'oxydation +II et +IV de certains lanthanides qui ne sont pas ou peu accessibles en solution aqueuse. Dans ce cadre, il a été choisi de travailler avec des liquides ioniques composés de l'anion perfluoré bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure (NTf_2) particulièrement hydrophobe et stable en oxydation (jusqu'à + 2,7 V vs Fc^+/Fc). Le choix des cations s'est, quant à lui, porté vers le N,N-triméthylbutylammonium (N_{4111}) pour sa bonne stabilité cathodique (jusqu'à - 3,0 V vs Fc^+/Fc) et le 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIm) pour sa capacité à former des liquides ioniques peu visqueux (28 à 34 mPa.s à 25°C pour [EMIm][NTf_2]). La concentration d'eau dans le liquide ionique est apparue tout au long de cette étude comme un paramètre clef qui contrôle non seulement les propriétés physico-chimiques du solvant mais aussi la stabilité des espèces. La présence d'oxygène dissous dans le liquide ionique engendre quant à elle des réactions parasites, notamment la réduction du dioxygène en ion superoxyde à -1,2 V vs Fc^+/Fc . Ces solvants doivent donc être manipulés sous atmosphère contrôlée et dépourvue d'eau et d'oxygène.

L'étude de l'influence de la concentration d'eau et de l'acidité sur le comportement électrochimique du liquide ionique a révélé que même après séchage du liquide ionique, l'eau résiduelle ($[\text{H}_2\text{O}] < 50$ ppm) interagit avec la surface des électrodes de métaux nobles. Lors de la polarisation anodique de l'électrode à des potentiels supérieurs à 1,0 V vs Fc^+/Fc , une couche d'oxyde se forme à la surface. Parallèlement, l'eau peut être oxydée à l'électrode pour former du dioxygène et des protons. La couche d'oxyde est réduite lors du balayage retour. Sur électrode de platine, la surface métallique reformée va permettre l'adsorption réductrice des protons et la formation de dihydrogène. Lorsque l'eau est présente en concentration plus élevée, les réactions contrôlées par la diffusion (oxydation de l'eau en O_2 et la réduction des protons en H_2) deviennent prépondérantes devant les réactions surfaciques (formation et réduction d'oxyde et adsorption/désorption des protons). Enfin, il est à noter que l'électrode de carbone vitreux n'est pas le siège de phénomènes surfaciques tels qu'observés sur les électrodes de métaux nobles.

L'étude du complexe en solution de $\text{Eu}(\text{NTf}_2)_3$ dans [EMIm][NTf_2] a été entreprise. Il a en particulier été montré que, dans un liquide ionique préalablement séché, la première sphère de

coordination du complexe ne contenait aucune molécule d'eau mais uniquement l'anion NTf_2 . Le cation europium(III) s'hydrate progressivement lorsque la concentration d'eau augmente pour atteindre 10 molécules d'eau pour une concentration correspondant à 10 équivalents. Cela montre que l'eau est un ligand plus fort que l'anion NTf_2 , comme déjà observé dans la littérature. Des analyses EXAFS confirment le remplacement progressif des ligands NTf_2 par l'eau à mesure que la concentration d'eau augmente.

Le couple redox Eu(III)/Eu(II) a ensuite été caractérisé comme un couple quasi-réversible dont le potentiel standard apparent est de +0,18 V vs Fc^+/Fc . Un coefficient de diffusion de l'ordre de $6.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ a été estimé pour les deux espèces. Une fois de plus, une forte influence de la concentration d'eau a été montrée. Des solutions contenant au moins 95 % de Eu(II) ont pu être préparées par électrolyse et conservées durant plusieurs semaines sous atmosphère inerte. Cela permettra par la suite de réaliser des caractérisations complémentaires du complexe divalent. En particulier, l'électrolyse a d'ores et déjà pu être suivie par SAX et a permis, après traitement, d'obtenir le spectre EXAFS de Eu(II) dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$. L'analyse de ces données semble confirmer les conclusions de l'étude électrochimique en montrant un changement de mode de coordination de l'anion NTf_2 lors de la réduction de Eu(III) en Eu(II) qui pourrait expliquer la plus grande stabilité du complexe d'europium(II) dans ces conditions.

Enfin, le couple Ce(IV)/Ce(III) a été étudié dans le même liquide ionique. L'oxydation du Ce(III) n'est pas observée dans la fenêtre électrochimique du solvant en l'absence de molécules complexantes. L'ajout de 6 équivalents d'ions chlorure ou acétate conduit, dans les deux cas, à la formation de complexes solubles : CeCl_6^{3-} et $[\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$. Le potentiel standard apparent du couple $\text{CeCl}_6^{3-}/\text{CeCl}_6^{2-}$ est de 0,37 V vs Fc^+/Fc et celui du couple Ce(IV)/Ce(III) en présence d'ions acétate est de -0,05 V vs Fc^+/Fc ce qui semble indiquer une meilleure stabilité de ce dernier complexe. Le couple est toutefois plus lent que dans le cas du complexe hexachloro. Des solutions de Ce(III) en présence d'ions chlorure et acétate ont pu être électrolysées pour obtenir des solutions jaune vif de Ce(IV) qui ont pu être conservées au moins une semaine.

Ce travail de thèse a permis d'enrichir les connaissances concernant le comportement électrochimique des liquides ioniques. Des précautions expérimentales ont en particulier été soulignées. L'étude des couples III/II et IV/III des lanthanides a permis l'acquisition de premières données structurales qui restent à compléter. De plus, cette étude a permis de développer des méthodes qui pourront être perfectionnées et mises à profit pour l'étude des lanthanides et des actinides dans les liquides ioniques.

RÉFÉRENCES

1. *Nomenclature of inorganic chemistry*. 1970. International Union of Pure and Applied Chemistry.
2. Schüler, Doris, Matthias Buchert, Ran Liu, Stefanie Dittrich, and Cornelia Merz. 2011. Study on rare earths and their recycling. *Öko-Institut eV Darmstadt*.
3. Chen, Ji, ed. 2016. *Application of Ionic Liquids on Rare Earth Green Separation and Utilization*. Green Chemistry and Sustainable Technology. Berlin, Heidelberg: Springer.
4. Liu, Yinghui, Ji Chen, and Deqian Li. 2012. Application and Perspective of Ionic Liquids on Rare Earths Green Separation. *Separation Science and Technology* 47: 223–232. doi:10.1080/01496395.2011.635171.
5. McGill, Ian. 2000. Rare Earth Elements. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
6. BRGM. 2017. Les Terres Rares. *Dossier "Enjeux des géosciences,"* January.
7. Hetzel, Patrick, and Delphine Bataille. 2014. *Les enjeux stratégiques des terres rares*. Etude de faisabilité. Assemblée Nationale.
8. Poisson, Régis. 2012. La guerre des terres rares. *L'Actualité Chimique*: 47.
9. European Union. 2017. *Study on the review of the list of Critical Raw Materials*. Publications Office of the European Union.
10. Ali, Saleem. 2014. Social and Environmental Impact of the Rare Earth Industries. *Resources* 3: 123–134. doi:10.3390/resources3010123.
11. Graedel, T.E., J. Allwood, J.P. Birat, B.K. Reck, S.F. Sibley, G. Sonnemann, M. Buchert, and C. Hagelüken. 2011. *Recycling rates of metals - A status report*. UNEP.
12. Gaétan Lefebvre. 2017. Sursaut sur le marché des Terres Rares en 2017. *Minéral Info*. October 20.
13. Billard, Isabelle. 2013. Ionic Liquids: New Hopes for Efficient Lanthanide/Actinide Extraction and Separation. In *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Elsevier, 43:213–273. North-Holland.
14. Moutiers, Gilles, and Isabelle Billard. 2005. Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie. *Techniques de l'ingénieur*.
15. Costa Gomes, Margarida. 2015. Physico-chimie des liquides ioniques : Pourquoi présentent-ils des opportunités uniques ? presented at the Tolosian Ionic Liquids Today, October 6, Université Paul Sabatier, Toulouse.
16. Pretti, Carlo, Cinzia Chiappe, Daniela Pieraccini, Michela Gregori, Francesca Abramo, Gianfranca Monni, and Luigi Intorre. 2006. Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*). *Green Chem.* 8: 238–240. doi:10.1039/B511554J.
17. Walden, Paul. 1914. *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg*: 1800.
18. Wilkes, John S., and Michael J. Zaworotko. 1992. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*: 965–967.
19. Souza, Michèle O. de. 2014. Ionic Liquids and Catalysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. doi:10.5935/0103-5053.20140275.
20. Hapiot, Philippe, and Corinne Lagrost. 2008. Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chemical Reviews* 108: 2238–2264. doi:10.1021/cr0680686.
21. Traore, Youssouf. 2012. Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante. Grenoble: Université de Grenoble.

22. Hanke, C. G., N. A. Atamas, and R. M. Lynden-Bell. 2002. Solvation of small molecules in imidazolium ionic liquids: a simulation study. *Green Chemistry* 4: 107–111. doi:10.1039/b109179b.
23. Hardacre, Christopher, John D. Holbrey, Mark Nieuwenhuyzen, and Tristan G. A. Youngs. 2007. Structure and Solvation in Ionic Liquids. *Accounts of Chemical Research* 40: 1146–1155. doi:10.1021/ar700068x.
24. Padua, A.H. Agilio. 2014. La thermodynamique moléculaire : comprendre les interactions et les propriétés des liquides ioniques. *L'Actualité Chimique*: 63.
25. Zhang, Suojang, Ning Sun, Xuezhong He, Xingmei Lu, and Xiangping Zhang. 2006. Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 35: 1475. doi:10.1063/1.2204959.
26. Jin, Hui, Bernie O'Hare, Jing Dong, Sergei Arzhantsev, Gary A. Baker, James F. Wishart, Alan J. Benesi, and Mark Maroncelli. 2008. Physical Properties of Ionic Liquids Consisting of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cation with Various Anions and the Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion with Various Cations. *The Journal of Physical Chemistry B* 112: 81–92. doi:10.1021/jp076462h.
27. Tsunashima, Katsuhiko, and Masashi Sugiya. 2007. Physical and electrochemical properties of low-viscosity phosphonium ionic liquids as potential electrolytes. *Electrochemistry Communications* 9: 2353–2358. doi:10.1016/j.elecom.2007.07.003.
28. Tsunashima, Katsuhiko, Atsuko Kawabata, Masahiko Matsumiya, Shun Kodama, Ryuichi Enomoto, Masashi Sugiya, and Yoshihito Kunugi. 2011. Low viscous and highly conductive phosphonium ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)amide anion as potential electrolytes. *Electrochemistry Communications* 13: 178–181. doi:10.1016/j.elecom.2010.12.007.
29. Matsumoto, Hajime, Hikari Sakaebe, and Kuniaki Tatsumi. 2005. Preparation of room temperature ionic liquids based on aliphatic onium cations and asymmetric amide anions and their electrochemical properties as a lithium battery electrolyte. *Journal of Power Sources* 146: 45–50. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.103.
30. Matsumoto, Hajime, Hiroyuki Kageyama, and Yoshinori Miyazaki. 2002. Room temperature ionic liquids based on small aliphatic ammonium cations and asymmetric amide anions. *Chemical Communications*: 1726–1727. doi:10.1039/b204046h.
31. Liu, Kai, Yi-Xuan Zhou, Hong-Bo Han, Si-Si Zhou, Wen-Fang Feng, Jin Nie, Hong Li, Xue-Jie Huang, Michel Armand, and Zhi-Bin Zhou. 2010. Ionic liquids based on (fluorosulfonyl)(pentafluoroethanesulfonyl)imide with various oniums. *Electrochimica Acta* 55: 7145–7151. doi:10.1016/j.electacta.2010.06.085.
32. Ignat'ev, N.V., U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, and H. Willner. 2005. New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions. *Journal of Fluorine Chemistry* 126: 1150–1159. doi:10.1016/j.jfluchem.2005.04.017.
33. Zhou, Zhi-Bin, Hajime Matsumoto, and Kuniaki Tatsumi. 2006. Cyclic Quaternary Ammonium Ionic Liquids with Perfluoroalkyltrifluoroborates: Synthesis, Characterization, and Properties. *Chemistry - A European Journal* 12: 2196–2212. doi:10.1002/chem.200500930.
34. Zhou, Zhi-Bin, Hajime Matsumoto, and Kuniaki Tatsumi. 2005. Low-Melting, Low-Viscous, Hydrophobic Ionic Liquids: Aliphatic Quaternary Ammonium Salts with Perfluoroalkyltrifluoroborates. *Chemistry - A European Journal* 11: 752–766. doi:10.1002/chem.200400817.
35. Deng, Ming-Jay, Po-Yu Chen, Tin-lao Leong, I-Wen Sun, Jeng-Kuei Chang, and Wen-Ta Tsai. 2008. Dicyanamide anion based ionic liquids for electrodeposition of metals. *Electrochemistry Communications* 10: 213–216. doi:10.1016/j.elecom.2007.11.026.
36. Okoturo, O.O., and T.J. VanderNoot. 2004. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 568: 167–181. doi:10.1016/j.jelechem.2003.12.050.

37. Matsumoto, Hajime, Toshihiko Matsuda, and Yoshinori Miyazaki. 2000. Room Temperature Molten Salts Based on Trialkylsulfonium Cations and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Chemistry Letters* 29: 1430–1431.
38. Galiński, Maciej, Andrzej Lewandowski, and Izabela Stepniak. 2006. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta* 51: 5567–5580. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.016.
39. Chen, Zheng Jian, Tong Xue, and Jong-Min Lee. 2012. What causes the low viscosity of ether-functionalized ionic liquids? Its dependence on the increase of free volume. *RSC Advances* 2: 10564. doi:10.1039/c2ra21772d.
40. Siqueira, Leonardo J. A., and Mauro C. C. Ribeiro. 2009. Alkoxy Chain Effect on the Viscosity of a Quaternary Ammonium Ionic Liquid: Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* 113: 1074–1079. doi:10.1021/jp807833a.
41. Chen, Zhengjian, Shimin Liu, Zuopeng Li, Qinghua Zhang, and Youquan Deng. 2011. Dialkoxyl functionalized quaternary ammonium ionic liquids as potential electrolytes and cellulose solvents. *New Journal of Chemistry* 35: 1596. doi:10.1039/c1nj20062c.
42. Tang, Shaokun, Gary A. Baker, and Hua Zhao. 2012. Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications. *Chemical Society Reviews* 41: 4030. doi:10.1039/c2cs15362a.
43. Yoshida, Yukihiro, and Gunzi Saito. 2011. Ionic liquids based on diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium cations and bis(perfluoroalkanesulfonyl)amide anions: influence of anion structure on liquid properties. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13: 20302. doi:10.1039/c1cp21783f.
44. Ohno, Hiroyuki. 2005. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. John Wiley & Sons.
45. Pringle, Jennifer M., Jake Golding, Krisztian Baranyai, Craig M. Forsyth, Glen B. Deacon, Janet L. Scott, and Douglas R. MacFarlane. 2003. The effect of anion fluorination in ionic liquids? physical properties of a range of bis(methanesulfonyl)amide salts. *New Journal of Chemistry* 27: 1504. doi:10.1039/b304072k.
46. Zhang, Suojiang, Jianji Wang, Xingmei Lu, and Qing Zhou, ed. 2013. *Structures and interactions of ionic liquids*. Springer. New York: D.M.P Mingos.
47. Vila, J., L.M. Varela, and O. Cabeza. 2007. Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids. *Electrochimica Acta* 52: 7413–7417. doi:10.1016/j.electacta.2007.06.044.
48. Ishii, Mai, Masahiko Matsumiya, and Satoshi Kawakami. 2012. Development of recycling process for rare earth magnets by electrodeposition using ionic liquids media. *ECS Transactions* 50: 549–560.
49. Jarosik, Anna, Sebastian R. Krajewski, Andrzej Lewandowski, and Przemysław Radzinski. 2006. Conductivity of ionic liquids in mixtures. *Journal of Molecular Liquids* 123: 43–50. doi:10.1016/j.molliq.2005.06.001.
50. Ong, Shyue Ping, Oliviero Andreussi, Yabi Wu, Nicola Marzari, and Gerbrand Ceder. 2011. Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations. *Chemistry of Materials* 23: 2979–2986. doi:10.1021/cm200679y.
51. Howlett, Patrick C., Ekaterina I. Izgorodina, Maria Forsyth, and Douglas R. MacFarlane. 2006. Electrochemistry at negative potentials in NTf₂ ionic liquids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 220: 1483–1498. doi:10.1524.
52. De Vos, Nils, Cédric Maton, and Christian V. Stevens. 2014. Electrochemical Stability of Ionic Liquids: General Influences and Degradation Mechanisms. *ChemElectroChem* 1: 1258–1270. doi:10.1002/celec.201402086.
53. O'Mahony, Aoife M., Debbie S. Silvester, Leigh Aldous, Christopher Hardacre, and Richard G. Compton. 2008. Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* 53: 2884–2891. doi:10.1021/jc800678e.

54. Wasserscheid, Peter, and Tom Welton. 2003. *Ionic Liquids in Synthesis*. Green Chemistry. Wiley-VCH.
55. Wu, Tzi-Yi, Shyh-Gang Su, Keng-Fu Lin, Yuan-Chung Lin, H. Paul Wang, Ming-Wei Lin, Shr-Tusen Gung, and I-Wen Sun. 2011. Voltammetric and physicochemical characterization of hydroxyl- and ether-functionalized onium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids. *Electrochimica Acta* 56: 7278–7287. doi:10.1016/j.electacta.2011.06.051.
56. Randström, Sara, Maria Montanino, Giovanni B. Appetecchi, Carina Lagergren, Angelo Moreno, and Stefano Passerini. 2008. Effect of water and oxygen traces on the cathodic stability of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Electrochimica Acta* 53: 6397–6401. doi:10.1016/j.electacta.2008.04.058.
57. Sakaebe, Hikari, and Hajime Matsumoto. 2003. N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13–TFSI) – novel electrolyte base for Li battery. *Electrochemistry Communications* 5: 594–598. doi:10.1016/S1388-2481(03)00137-1.
58. McFarlane, D. R., J. Sun, J. Golding, P. Meakin, and M. Forsyth. 2000. High conductivity molten salts based on the imide ion. *Electrochimica Acta* 45: 1271–1278.
59. Donato, Ricardo K., Marcelo V. Migliorini, Moisés A. Benvegnú, Jairton Dupont, Reinaldo S. Gonçalves, and Henri S. Schrekker. 2007. The electrochemical properties of a platinum electrode in functionalized room temperature imidazolium ionic liquids. *Journal of Solid State Electrochemistry* 11: 1481–1487. doi:10.1007/s10008-007-0304-6.
60. Ganapatibhotla, Lalitha V. N. R., Jianping Zheng, Dipankar Roy, and Sitaraman Krishnan. 2010. PEGylated Imidazolium Ionic Liquid Electrolytes: Thermophysical and Electrochemical Properties. *Chemistry of Materials* 22: 6347–6360. doi:10.1021/cm102263s.
61. Bhatt, Anand I., Iain May, Vladimir A. Volkovich, David Collison, Madeleine Helliwell, Ilya B. Polovov, and Robert G. Lewin. 2005. Structural Characterization of a Lanthanum Bistriflimide Complex, $\text{La}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3$, and an Investigation of La, Sm, and Eu Electrochemistry in a Room-Temperature Ionic Liquid, $[\text{Me}_3\text{N}^+\text{Bu}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$. *Inorganic Chemistry* 44: 4934–4940. doi:10.1021/ic048199u.
62. Matsumiya, Masahiko, Mai Ishii, Ryo Kazama, and Satoshi Kawakami. 2014. Electrochemical analyses of diffusion behaviors and nucleation mechanisms for neodymium complexes in [DEME][TFSA] ionic liquid. *Electrochimica Acta* 146: 371–377. doi:10.1016/j.electacta.2014.09.066.
63. Sato, Takaya, Gen Masuda, and Kentaro Takagi. 2004. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. *Electrochimica Acta* 49: 3603–3611. doi:10.1016/j.electacta.2004.03.030.
64. Chen, Ji, ed. 2016. *Application of Ionic Liquids on Rare Earth Green Separation and Utilization*. Green Chemistry and Sustainable Technology. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
65. Belhocine, Tayeb, Stewart A. Forsyth, H. Q. Nimal Gunaratne, Mark Nieuwenhuyzen, Peter Nockemann, Alberto V. Puga, Kenneth R. Seddon, Geetha Srinivasan, and Keith Whiston. 2011. Azepanium ionic liquids. *Green Chemistry* 13: 3137. doi:10.1039/c1gc15189d.
66. Bhatt, Anand I., Iain May, Vladimir A. Volkovich, Melissa E. Hetherington, Bob Lewin, Rob C. Thied, and Nigar Ertok. 2002. Group 15 quaternary alkyl bistriflimides: ionic liquids with potential application in electropositive metal deposition and as supporting electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*: 4532–4534. doi:10.1039/b208968h.
67. Kondo, Hitomi, Masahiko Matsumiya, Katsuhiko Tsunashima, and Shun Kodama. 2012. Attempts to the electrodeposition of Nd from ionic liquids at elevated temperatures. *Electrochimica Acta* 66: 313–319. doi:10.1016/j.electacta.2012.01.101.
68. Liu, Chengyong, Fei Xu, Shaowei Feng, Liping Zheng, Heng Zhang, Wenfang Feng, Xuejie Huang, Michel Armand, Jin Nie, and Zhibin Zhou. 2013. New hydrophobic ionic liquids based on (fluorosulfonyl)(polyfluorooxaalkanesulfonyl)imides with various oniums. *Electrochimica Acta* 99: 262–272. doi:10.1016/j.electacta.2013.02.095.
69. Mun, Junyoung, Yoon Seok Jung, Taeun Yim, Hyun Yeong Lee, Hyo-Jin Kim, Young Gyu Kim, and Seung M. Oh. 2009. Electrochemical stability of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-based

- ionic liquids at elevated temperature as a solvent for a titanium oxide bronze electrode. *Journal of Power Sources* 194: 1068–1074. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.05.048.
70. Kroon, Maaïke C., Wim Buijs, Cor J. Peters, and Geert-Jan Witkamp. 2006. Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing. *Green Chem.* 8: 241–245. doi:10.1039/B512724F.
 71. Cammarata, L., S. G. Kazarian, P. A. Salter, and T. Welton. 2001. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3: 5192–5200. doi:10.1039/b106900d.
 72. Bossé, Emilie. 2008. Comportement des actinides dans les liquides ioniques à température ambiante. Orsay: Paris XI.
 73. Freire, Mara G., Luís M.N.B.F. Santos, Ana M. Fernandes, João A.P. Coutinho, and Isabel M. Marrucho. 2007. An overview of the mutual solubilities of water–imidazolium-based ionic liquids systems. *Fluid Phase Equilibria* 261: 449–454. doi:10.1016/j.fluid.2007.07.033.
 74. Klähn, Marco, Claudia Stüber, Abirami Seduraman, and Ping Wu. 2010. What Determines the Miscibility of Ionic Liquids with Water? Identification of the Underlying Factors to Enable a Straightforward Prediction. *The Journal of Physical Chemistry B* 114: 2856–2868. doi:10.1021/jp1000557.
 75. Tran, Chieu D., Silvia H. De Paoli Lacerda, and Daniel Oliveira. 2003. Absorption of water by room-temperature ionic liquids: effect of anions on concentration and state of water. *Applied spectroscopy* 57: 152–157.
 76. Katase, Takuma, Susumu Imashuku, Kuniaki Murase, Tetsuji Hirato, and Yasuhiro Awakura. 2006. Water content and related physical properties of aliphatic quaternary ammonium imide-type ionic liquid containing metal ions. *Science and Technology of Advanced Materials* 7: 502–510. doi:10.1016/j.stam.2006.02.017.
 77. Silvester, Debbie S., and Richard G. Compton. 2006. Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: A Review and Some Possible Applications. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 220: 1247–1274. doi:10.1524/zpch.2006.220.10.1247.
 78. Kondo, Hitomi, Masahiko Matsumiya, Katsuhiko Tsunashima, and Shun Kodama. 2012. Investigation of oxidation state of the electrodeposited neodymium metal related with the water contents of phosphonium ionic liquids. *ECS Transactions* 50: 529–538.
 79. Legeai, Sophie, Sébastien Diliberto, Nicolas Stein, Clotilde Boulanger, Julien Estager, Nicolas Papaiconomou, and Micheline Draye. 2008. Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition. *Electrochemistry Communications* 10: 1661–1664. doi:10.1016/j.elecom.2008.08.005.
 80. Katayama, Yasushi, Hokuto Onodera, Masaki Yamagata, and Takashi Miura. 2004. Electrochemical Reduction of Oxygen in Some Hydrophobic Room-Temperature Molten Salt Systems. *Journal of The Electrochemical Society* 151: A59. doi:10.1149/1.1626669.
 81. Katayama, Yasushi, Kaori Sekiguchi, Masaki Yamagata, and Takashi Miura. 2005. Electrochemical Behavior of Oxygen/Superoxide Ion Couple in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Room-Temperature Molten Salt. *Journal of The Electrochemical Society* 152: E247. doi:10.1149/1.1946530.
 82. Randström, S., G.B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno, and S. Passerini. 2007. The influence of air and its components on the cathodic stability of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Electrochimica Acta* 53: 1837–1842. doi:10.1016/j.electacta.2007.08.029.
 83. Hapiot, Philippe, and Corinne Lagrost. 2008. Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chemical Reviews* 108: 2238–2264. doi:10.1021/cr0680686.
 84. Fang, Shaohua, Li Yang, Chao Wei, Chen Jiang, Kazuhiro Tachibana, and Kouichi Kamijima. 2009. Ionic liquids based on guanidinium cations and TFSI anion as potential electrolytes. *Electrochimica Acta* 54: 1752–1756. doi:10.1016/j.electacta.2008.09.065.
 85. Fang, Shaohua, Li Yang, Jixian Wang, Mingtao Li, Kazuhiro Tachibana, and Kouichi Kamijima. 2009. Ionic liquids based on functionalized guanidinium cations and TFSI anion as potential electrolytes. *Electrochimica Acta* 54: 4269–4273. doi:10.1016/j.electacta.2009.02.082.

86. Torriero, Angel A. J., ed. 2015. *Electrochemistry in Ionic Liquids*. Cham: Springer International Publishing.
87. Yamagata, Masaki, Yasushi Katayama, and Takashi Miura. 2006. Electrochemical Behavior of Samarium, Europium, and Ytterbium in Hydrophobic Room-Temperature Molten Salt Systems. *Journal of The Electrochemical Society* 153: E5. doi:10.1149/1.2136088.
88. Gritzner, G., and J. Kuta. 1984. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents (Recommendations 1983). *Pure and Applied Chemistry* 56: 461–466. doi:10.1351/pac198456040461.
89. Snook, G.A., A.S. Best, A.G. Pandolfo, and A.F. Hollenkamp. 2006. Evaluation of a Ag|Ag⁺ reference electrode for use in room temperature ionic liquids. *Electrochemistry Communications* 8: 1405–1411. doi:10.1016/j.elecom.2006.07.004.
90. Clavilier, J., J. M. Orts, R. Gomez, J. M. Feliu, and A. Aldaz. 1996. Comparison of electrosorption at activated polycrystalline and Pt (531) kinked platinum electrodes: surface voltammetry and charge displacement on potentiostatic CO adsorption. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 404: 281–289.
91. Le Naour, Claire. 1994. Etude voltampérométrique des acides formique et dihydroxymalonique sur platine en vue de la définition d'un procédé de destruction électrolytique d'acides carbocycliques d'effluents aqueux radioactifs. Orsay: Paris XI.
92. Ma, Wei, Yi-Lun Ying, Li-Xia Qin, Zhen Gu, Hao Zhou, Da-Wei Li, Sutherland Todd C., Hong-Yuan Chen, and Yi-Tao Long. 2013. Investigating electron-transfer processes using a biomimetic hybrid bilayer membrane system. *Nature Protocols* 8: 439–450. doi:10.1038/nprot.2013.007.
93. Bard, A.J., and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. second ed. New York: Wiley.
94. Rand, D. A. J., and R. Woods. 1971. The nature of adsorbed oxygen on rhodium, palladium and gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 31: 29–38.
95. Tachikawa, Naoki, Y. Katayama, and Takashi Miura. 2009. Electrode Kinetics of Ferrocenium/ferrocene in Room-temperature Ionic Liquids. In , 589–595. ECS. doi:10.1149/1.3159365.
96. Rogers, Emma I., Debbie S. Silvester, Darren L. Poole, Leigh Aldous, Christopher Hardacre, and Richard G. Compton. 2008. Voltammetric Characterization of the Ferrocene|Ferrocenium and Cobaltocenium|Cobaltocene Redox Couples in RTILs. *The Journal of Physical Chemistry C* 112: 2729–2735. doi:10.1021/jp710134e.
97. Antonio, M. R., L. Soderholm, and I. Song. 1997. Design of spectroelectrochemical cell for in situ X-ray absorption fine structure measurements of bulk solution species. *Journal of Applied Electrochemistry* 27: 784–792.
98. Takahashi, Y., G. R. Kolonin, G. P. Shironosova, I. I. Kupriyanova, T. Uruga, and H. Shimizu. 2005. Determination of the Eu(II)/Eu(III) ratios in minerals by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and its application to hydrothermal deposits. *Mineralogical Magazine* 69: 179–190. doi:10.1180/0026461056920245.
99. Liang, Hongbin, Hong He, Qinghua Zeng, Shubin Wang, Qiang Su, Ye Tao, Tiandou Hu, et al. 2002. VUV and Eu-L 3 edge XANES spectra of europium-doped strontium tetraborate prepared in air. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* 124: 67–72.
100. Buzzeo, Marisa C., Christopher Hardacre, and Richard G. Compton. 2006. Extended Electrochemical Windows Made Accessible by Room Temperature Ionic Liquid/Organic Solvent Electrolyte Systems. *ChemPhysChem* 7: 176–180. doi:10.1002/cphc.200500361.
101. Aldous, Leigh, Debbie S. Silvester, William R. Pitner, Richard G. Compton, M. Cristina Lagunas, and Christopher Hardacre. 2007. Voltammetric Studies of Gold, Protons, and [HCl₂] in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C* 111: 8496–8503. doi:10.1021/jp0709555.
102. Silvester, Debbie S., Leigh Aldous, Christopher Hardacre, and Richard G. Compton. 2007. An Electrochemical Study of the Oxidation of Hydrogen at Platinum Electrodes in Several Room

- Temperature Ionic Liquids[†]. *The Journal of Physical Chemistry B* 111: 5000–5007. doi:10.1021/jp067236v.
103. Bentley, Cameron L., Alan M. Bond, Anthony F. Hollenkamp, Peter J. Mahon, and Jie Zhang. 2014. Mass Transport Studies and Hydrogen Evolution at a Platinum Electrode Using Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as the Proton Source in Ionic Liquids and Conventional Solvents. *The Journal of Physical Chemistry C* 118: 29663–29673. doi:10.1021/jp510754m.
 104. Walsh, Darren A., Andinet Ejigu, Sayyar Muhammad, and Peter Licence. 2014. The Formation and Role of Oxide Layers on Pt during Hydrazine Oxidation in Protic Ionic Liquids. *ChemElectroChem* 1: 281–288. doi:10.1002/celec.201300111.
 105. Jerkiewicz, Gregory, Gholamreza Vatankhah, Jean Lessard, Manuel P. Soriaga, and Yeon-Su Park. 2004. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄. *Electrochimica Acta* 49: 1451–1459. doi:10.1016/j.electacta.2003.11.008.
 106. Angerstein-Kozłowska, H., B. E. Conway, and W. B. A. Sharp. 1973. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 43: 9–36.
 107. Conway, B. E. 1995. Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process. *Progress in Surface Science* 49: 331–452.
 108. Hammett, Louis P. 1924. The velocity of the hydrogen electrode reaction on platinum catalysts. *Journal of the American Chemical Society* 46: 7–19.
 109. Droessler, Janelle E., Kenneth R. Czerwinski, and David W. Hatchett. 2014. Electrochemical Measurement of Gold Oxide Reduction and Methods for Acid Neutralization and Minimization of Water in Wet Ionic Liquid. *Electroanalysis* 26: 2631–2638. doi:10.1002/elan.201400450.
 110. Tang, Yongan, Zhe Wang, Xiaowei Chi, Michael D. Sevilla, and Xiangqun Zeng. 2016. *In Situ* Generated Platinum Catalyst for Methanol Oxidation via Electrochemical Oxidation of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion in Ionic Liquids at Anaerobic Condition. *The Journal of Physical Chemistry C* 120: 1004–1012. doi:10.1021/acs.jpcc.5b09777.
 111. Motobayashi, Kenta, and Masatoshi Osawa. 2016. Potential-dependent condensation of Water at the Interface between ionic liquid [BMIM][TfSA] and an Au electrode. *Electrochemistry Communications* 65: 14–17. doi:10.1016/j.elecom.2016.01.018.
 112. Furuya, Yoshihisa, Tetsuya Mashio, Atsushi Ohma, Nilesh Dale, Kenzo Oshihara, and Gregory Jerkiewicz. 2014. Surface oxide growth on platinum electrode in aqueous trifluoromethanesulfonic acid. *The Journal of Chemical Physics* 141: 164705. doi:10.1063/1.4898707.
 113. Yuan, Xiao-Zi, Vanesa Alzate, Zhong Xie, Douglas G. Ivey, and Wei Qu. 2014. Oxygen Reduction Reaction in 1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide: Addition of Water as a Proton Species. *Journal of The Electrochemical Society* 161: A451–A457.
 114. Sumino, Masae P., and Shigeo Shibata. 1992. Specific adsorption of hydrogen on polycrystalline platinum electrode. *Electrochimica acta* 37: 2629–2635.
 115. Armand, D., and J. Clavilier. 1989. Electrochemical behaviour of the (110) orientation of a platinum surface in acid medium: the role of anions. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* 263: 109–126.
 116. Armand, D., and J. Clavilier. 1989. Influence of specific adsorption of anions on the electrochemical behaviour of the Pt (100) surface in acid medium: Comparison with Pt (111). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 270: 331–347.
 117. Rollet, Anne-Laure, Patrice Porion, Michel Vaultier, Isabelle Billard, Michael Deschamps, Catherine Bessada, and Laurence Jouvensal. 2007. Anomalous Diffusion of Water in [BMIM][TFSI] Room-Temperature Ionic Liquid. *The Journal of Physical Chemistry B* 111: 11888–11891. doi:10.1021/jp075378z.
 118. Hanke, C. G., and R. M. Lynden-Bell. 2003. A Simulation Study of Water–Dialkylimidazolium Ionic Liquid Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B* 107: 10873–10878. doi:10.1021/jp034221d.

119. Farebrother, M., M. Goledzinowski, G. Thomas, and V. I. Birss. 1991. Early stages of growth of hydrous platinum oxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 297: 469–488.
120. Barhdadi, Rachid, Michel Troupel, Clément Comminges, Michel Laurent, and Andrew Doherty. 2012. Electrochemical Determination of pK_a of N-Bases in Ionic Liquid Media. *The Journal of Physical Chemistry B* 116: 277–282. doi:10.1021/jp204949a.
121. Bentley, Cameron L., Alan M. Bond, Anthony F. Hollenkamp, Peter J. Mahon, and Jie Zhang. 2015. Electrochemical Proton Reduction and Equilibrium Acidity (pK_a) in Aprotic Ionic Liquids: Protonated Amines and Sulfonamide Acids. *The Journal of Physical Chemistry C* 119: 21828–21839. doi:10.1021/acs.jpcc.5b05723.
122. Bordwell, Frederick G. 1988. Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution. *Accounts of Chemical Research* 21: 456–463. doi:10.1021/ar00156a004.
123. Burke, L. D., D. T. Buckley, and J. A. Morrissey. 1994. Novel view of the electrochemistry of gold. *Analyst* 119: 841–845.
124. Burke, L. D., and P. F. Nugent. 1997. The electrochemistry of gold: I the redox behaviour of the metal in aqueous media. *Gold Bulletin* 30: 43–53.
125. Hobart, D. E., K. Samhoun, J. P. Young, V. E. Norvell, G. Mamantov, and J. R. Peterson. 1980. Stabilization of Praseodymium (IV) and Terbium (IV) in aqueous carbonate solution. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* 16: 321–328.
126. Cicconi, M. R., G. Giuli, E. Paris, W. Ertel-Ingrisch, P. Ulmer, and D. B. Dingwell. 2012. Europium oxidation state and local structure in silicate glasses. *American Mineralogist* 97: 918–929. doi:10.2138/am.2012.4041.
127. Diaz, L., P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, and J. Serp. 2017. Electrochemical Behavior of Neodymium in Molten Chloride Salts. In *Rare Metal Technology 2017*, ed. Hojong Kim, Shafiq Alam, Neale R. Neelameggham, Harald Oosterhof, Takanari Ouchi, and Xiaofei Guan, 77–86. Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-51085-9_8.
128. Zhang, Qibo, Yixin Hua, Cunying Xu, Yan Li, Jian Li, and Peng Dong. 2015. Non-haloaluminate ionic liquids for low-temperature electrodeposition of rare-earth metals—A review. *Journal of Rare Earths* 33: 1017–1025. doi:10.1016/S1002-0721(14)60520-2.
129. Nugent, L. J., R. D. Baybarz, J. L. Burnett, and J. L. Ryan. 1971. Electron-transfer and $f \rightarrow d$ absorption bands of some lanthanide and actinide complexes and the standard (III–IV) oxidation potentials for each member of the lanthanide and actinide series. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 33: 2503–2530.
130. Raymond Group Research. 2016. Luminescent Lanthanide Agents. <http://www.cchem.berkeley.edu/knrgrp/ln.html>. Accessed August 1.
131. Chandra, Sulekh. 2006. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. New Age International.
132. Binnemans, Koen. 2015. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews* 295: 1–45. doi:10.1016/j.ccr.2015.02.015.
133. Pan, Yunfeng, and Charles L. Hussey. 2013. Electrochemical and Spectroscopic Investigation of Ln^{3+} (Ln = Sm, Eu, and Yb) Solvation in Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-Based Ionic Liquids and Coordination by *N, N, N', N'*-Tetraoctyl-3-oxa-pentane Diamide (TODGA) and Chloride. *Inorganic Chemistry* 52: 3241–3252. doi:10.1021/ic3027557.
134. Binnemans, K., and C. Görller-Walrand. 1995. On the color of the trivalent lanthanide ions. *Chemical Physics Letters* 235: 163–174. doi:10.1016/0009-2614(95)00126-O.
135. Gopala Rao, G., and P. V. Krishna Rao. Ammonium hexanitratocerate(IV) as an oxidising agent - IV. *Talanta* 11: 1489–1496.
136. Greenwood, N. N., and A. Earnshaw. 1997. *Chemistry of the Elements*. 2nd Edition. Butterworth-Heinemann.
137. Nagaishi, Ryuji, Makoto Arisaka, Takaumi Kimura, and Yoshihiro Kitatsuji. 2007. Spectroscopic and electrochemical properties of europium(III) ion in hydrophobic ionic liquids under controlled condition of water content. *Journal of Alloys and Compounds* 431: 221–225. doi:10.1016/j.jallcom.2006.05.048.

138. Mekki, Soufiane. 2006. Speciation de l'euporium trivalent dans un liquide ionique basse température. Paris 11.
139. Horrocks, William DeW., and Daniel R. Sudnick. 1979. Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. *Journal of the American Chemical Society* 101: 334–340. doi:10.1021/ja00496a010.
140. Kimura, Takaumi, and Gregory R. Choppin. 1994. Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III). *Journal of Alloys and Compounds* 213–214: 313–317. doi:10.1016/0925-8388(94)90921-0.
141. Kimura, Takaumi, and Yoshiharu Kato. 1998. Luminescence study on hydration states of lanthanide(III)–polyaminopolycarboxylate complexes in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds* 275–277: 806–810. doi:10.1016/S0925-8388(98)00446-0.
142. Kurachi, Akifumi, Masahiko Matsumiya, Katsuhiko Tsunashima, and Shun Kodama. 2012. Electrochemical behavior and electrodeposition of dysprosium in ionic liquids based on phosphonium cations. *Journal of Applied Electrochemistry* 42: 961–968. doi:10.1007/s10800-012-0463-8.
143. Babai, Arash, Slawomir Pitula, and Anja-Verena Mudring. 2010. Structural and Electrochemical Properties of Yb^{III} in Various Ionic Liquids. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2010: 4933–4937. doi:10.1002/ejic.201000323.
144. Babai, Arash, and Anja-Verena Mudring. 2005. Anhydrous Praseodymium Salts in the Ionic Liquid [bmpyr][Tf₂N]: Structural and Optical Properties of [bmpyr]₄[PrI₆][Tf₂N] and [bmyr]₂[Pr(Tf₂N)₅]. *Chemistry of Materials* 17: 6230–6238. doi:10.1021/cm051137x.
145. Babai, Arash, and Anja-Verena Mudring. 2006. The first homoleptic bis(trifluoromethanesulfonyl)amide complex compounds of trivalent f-elements. *Dalton Transactions*: 1828. doi:10.1039/b517694h.
146. Williams, D. Bridget, Michael E. Stoll, Brian L. Scott, David A. Costa, and Warren J. Oldham, Jr. 2005. Coordination chemistry of the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion: molecular interactions in room temperature ionic liquids. *Chemical Communications*: 1438. doi:10.1039/b416830e.
147. Kuribara, Keita, Masahiko Matsumiya, and Katsuhiko Tsunashima. 2016. Solvation structure and thermodynamics for Pr(III), Nd(III) and Dy(III) complexes in ionic liquids evaluated by Raman spectroscopy and DFT calculation. *Journal of Molecular Structure* 1125: 186–192. doi:10.1016/j.molstruc.2016.06.059.
148. Matsumiya, Masahiko, Ryo Kazama, and Katsuhiko Tsunashima. 2016. Analysis of coordination states for Dy(II) and Dy(III) complexes in ionic liquids by Raman spectroscopy and DFT calculation. *Journal of Molecular Liquids* 215: 308–315. doi:10.1016/j.molliq.2015.12.049.
149. Billard, Isabelle, and C. Gaillard. 2009. Actinide and lanthanide speciation in imidazolium-based ionic liquids. *Radiochimica Acta* 97. doi:10.1524/ract.2009.1617.
150. Cui, Yan, Yi-xin Hua, and Yan Lin. 2010. Applications of ionic liquids in electrodeposition of rare earths.pdf. *Journal of Chongqing University (English Edition)* 9: 167–176.
151. Sasaya, Naoko, Masahiko Matsumiya, and Katsuhiko Tsunashima. 2015. Solvation and electrochemical analyses of neodymium complexes in TFSA-based ionic liquids dissolving the nitrates synthesized from spent Nd–Fe–B magnets. *Polyhedron* 85: 888–893. doi:10.1016/j.poly.2014.10.019.
152. Matsumiya, Masahiko, Yuya Kikuchi, Takahiro Yamada, and Satoshi Kawakami. 2014. Extraction of rare earth ions by tri-n-butylphosphate/phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition. *Separation and Purification Technology* 130: 91–101. doi:10.1016/j.seppur.2014.04.021.
153. Kazama, Ryo, Masahiko Matsumiya, Nanae Tsuda, and Katsuhiko Tsunashima. 2013. Electrochemical analysis of diffusion behavior and nucleation mechanism for Dy(II) and Dy(III) in phosphonium-based ionic liquids. *Electrochimica Acta* 113: 269–279. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.082.

154. Chou, Li-Hsien, and Charles L. Hussey. 2014. An Electrochemical and Spectroscopic Study of Nd(III) and Pr(III) Coordination in the 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquid Containing Chloride Ion. *Inorganic Chemistry* 53: 5750–5758. doi:10.1021/ic5005616.
155. Jagadeeswara Rao, Ch., K.A. Venkatesan, K. Nagarajan, T.G. Srinivasan, and P.R. Vasudeva Rao. 2010. 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: 81–86. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.01.005.
156. Chou, Li-Hsien, Walter E. Cleland, and Charles L. Hussey. 2012. Electrochemical and Spectroscopic Study of Ce(III) Coordination in the 1-Butyl-3-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquid Containing Chloride Ion. *Inorganic Chemistry* 51: 11450–11457. doi:10.1021/ic301172g.
157. Matsumiya, Masahiko, Seiichi Suda, Katsuhiko Tsunashima, Masashi Sugiya, Shin-ya Kishioka, and Haruaki Matsuura. 2008. Electrochemical behaviors of multivalent complexes in room temperature ionic liquids based on quaternary phosphonium cations. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 622: 129–135. doi:10.1016/j.jelechem.2008.04.021.
158. Glukhov, L. M., A. A. Greish, and L. M. Kustov. 2010. Electrodeposition of rare earth metals Y, Gd, Yb in ionic liquids. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 84: 104–108. doi:10.1134/S0036024410010206.
159. Jagadeeswara Rao, Ch., K.A. Venkatesan, K. Nagarajan, T.G. Srinivasan, and P.R. Vasudeva Rao. 2009. Electrochemical behavior of europium (III) in N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Electrochimica Acta* 54: 4718–4725. doi:10.1016/j.electacta.2009.03.074.
160. Rama, R., Alok Rout, K.A. Venkatesan, M.P. Antony, and P.R. Vasudeva Rao. 2015. Electrochemical behavior of Eu(III) in imidazolium ionic liquid containing tri-n-butyl phosphate and N,N-dihexyloctanamide ligands. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 757: 36–43. doi:10.1016/j.jelechem.2015.09.005.
161. Bhatt, Anand I., Iain May, Vladimir A. Volkovich, Melissa E. Hetherington, Bob Lewin, Rob C. Thied, and Nigar Ertok. 2002. Group 15 quaternary alkyl bistriflimides: ionic liquids with potential application in electropositive metal deposition and as supporting electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*: 4532–4534. doi:10.1039/b208968h.
162. Gupta, Ruma, Santosh K. Gupta, J. S. Gamre, K. V. Lohithakshan, V. Natarajan, and S. K. Aggarwal. 2015. Understanding the Dynamics of Eu³⁺ Ions in Room-Temperature Ionic Liquids - Electrochemical and Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy Studies: The Dynamics of Eu³⁺ Ions in Room-Temperature Ionic Liquids. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2015: 104–111. doi:10.1002/ejic.201402713.
163. Sengupta, Arijit, M.S. Murali, and P.K. Mohapatra. 2014. Electrochemical behavior of cerium(IV) in a RTIL and its mixture with ethanol. *Journal of Rare Earths* 32: 641–647. doi:10.1016/S1002-0721(14)60120-4.
164. Tan, Xiaoli, Qiaohui Fan, Xiangke Wang, and Bernd Grambow. 2009. Eu(III) Sorption to TiO₂ (Anatase and Rutile): Batch, XPS, and EXAFS Studies. *Environmental Science & Technology* 43: 3115–3121. doi:10.1021/es803431c.
165. Allen, P. G., J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, and I. Craig. 2000. Coordination Chemistry of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Dilute and Concentrated Chloride Solutions. *Inorganic Chemistry* 39: 595–601. doi:10.1021/ic9905953.
166. Clavaguéra, C., R. Pollet, J. M. Soudan, V. Brenner, and J. P. Dognon. 2005. Molecular Dynamics Study of the Hydration of Lanthanum(III) and Europium(III) Including Many-Body Effects. *The Journal of Physical Chemistry B* 109: 7614–7616. doi:10.1021/jp051032h.
167. Shannon, R.D. 1976. Revised Effective ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A* 32: 751.

168. Tachikawa, Naoki, Yasushi Katayama, and Takashi Miura. 2009. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Europium(II/III) Species in a Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquid. *Electrochemistry* 77: 642–644. doi:10.5796/electrochemistry.77.642.
169. Billard, Isabelle, Gilles Moutiers, Alexandre Labet, Antoine El Azzi, Clotilde Gaillard, Clarisse Mariet, and Klaus Lützenkirchen. 2003. Stability of Divalent Europium in an Ionic Liquid: Spectroscopic Investigations in 1-Methyl-3-butylimidazolium Hexafluorophosphate. *Inorganic Chemistry* 42: 1726–1733. doi:10.1021/ic0260318.
170. Fieser, Megan E., Maryline G. Ferrier, Jing Su, Enrique Batista, Samantha K. Cary, Jonathan W. Engle, William J. Evans, et al. 2017. Evaluating the electronic structure of formal Ln^{II} ions in Ln^{II}(C₅H₄SiMe₃)₃¹⁻ using XANES spectroscopy and DFT calculations. *Chem. Sci.* 8: 6076–6091. doi:10.1039/C7SC00825B.
171. Wang, Huixin, Cheng Hao Wu, Robert S. Weatherup, Bingmei Feng, Yifan Ye, Yi-Sheng Liu, Per-Anders Glans, Jinghua Guo, Hai-Tao Fang, and Miquel B. Salmeron. 2018. X-ray-Induced Fragmentation of Imidazolium-Based Ionic Liquids Studied by Soft X-ray Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9: 785–790. doi:10.1021/acs.jpcclett.8b00057.
172. Fonda, E., D. Andreatta, P. E. Colavita, and G. Vlaic. 1999. EXAFS analysis of the L₃ edge of Ce in CeO₂: effects of multi-electron excitations and final-state mixed valence. *Journal of Synchrotron Radiation* 6: 34–42. doi:10.1107/S0909049598010280.
173. Bénazeth, Simone, Juris Purans, Marie-Cécile Chalbot, M. Kim Nguyen-van-Duong, Louisette Nicolas, Françoise Keller, and Alain Gaudemer. 1998. Temperature and pH Dependence XAFS Study of Gd(DOTA)⁻ and Gd(DTPA)²⁻ Complexes: Solid State and Solution Structures. *Inorganic Chemistry* 37: 3667–3674. doi:10.1021/ic9707321.
174. Mishra, Ashutosh, and Samrath Ninama. 2014. Theoretical Analysis of EXAFS Spectra of Copper (II) amino Acid Using IFEFFIT Method. *Physical Review*: 9.
175. Audras, Matthieu, Laurence Berthon, Claude Berthon, Dominique Guillaumont, Thomas Dumas, Marie-Claire Illy, Nicolas Martin, et al. 2017. Structural Characterization of Am(III)- and Pu(III)-DOTA Complexes. *Inorganic Chemistry* 56: 12248–12259. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b01666.
176. Groom, C. R., I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, and S. C. Ward. 2016. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* 72: 171–179. doi:10.1107/S2052520616003954.
177. Lewandowski, Andrzej, and Agnieszka Świdarska-Mocek. 2009. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies. *Journal of Power Sources* 194: 601–609. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.089.
178. Michez, Roman, Julien Vander Steen, Thomas Doneux, Michel Luhmer, and Claudine Buess-Herman. 2018. Electroreduction of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid: Oriented product selectivity through the electrode material. *Electrochimica Acta* 270: 434–439. doi:10.1016/j.electacta.2018.03.057.
179. Peters, Dennis G., and James J. Lingane. 1962. Anodic Formation and Chemical Analysis of Oxchloride Films on Platinum Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 4: 193–217.
180. Balva, Maxime, Sophie Legeai, Nathalie Leclerc, Emmanuel Billy, and Eric Meux. 2017. Environmentally Friendly Recycling of Fuel-Cell Membrane Electrode Assemblies by Using Ionic Liquids. *ChemSusChem* 10: 2922–2935. doi:10.1002/cssc.201700456.
181. Koch, D.F.A., and R. Woods. 1968. The electro-oxidation of acetate on platinum at low potentials. *Electrochimica Acta* 13: 2101–2109. doi:10.1016/0013-4686(68)80119-7.
182. Barrosse-Antle, Laura E., and Richard G. Compton. 2009. Reduction of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. *Chemical Communications*: 3744. doi:10.1039/b906320j.
183. Jenkins, H. D. B., and K. P. Thakur. 1979. Reappraisal of thermochemical radii for complex ions. *Journal of Chemical Education* 56: 576. doi:10.1021/ed056p576.

184. Shkrob, Ilya A., Timothy W. Marin, Ye Zhu, and Daniel P. Abraham. 2014. Why Bis(fluorosulfonyl)imide Is a “Magic Anion” for Electrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C* 118: 19661–19671. doi:10.1021/jp506567p.
185. Bonhote, Pierre, Ana-Paula Dias, Nicholas Papageorgiou, Kuppuswamy Kalyanasundaram, and Michael Grätzel. 1996. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry* 35: 1168–1178.
186. Bunsen, Robert. 1853. Ueber eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 86: 265–291.
187. Fischer, Karl. 1935. Neues Verfahren zur massanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern. *Angewandte Chemie* 48: 394–396.
188. Rivera-Rubero, Selimar, and Steven Baldelli. 2004. Surface Spectroscopy of Room-temperature Ionic Liquids on a Platinum Electrode: A Sum Frequency Generation Study. *The Journal of Physical Chemistry B* 108: 15133–15140. doi:10.1021/jp048260g.
189. Atkin, Rob, Natalia Borisenko, Marcel Drüschler, Frank Endres, Robert Hayes, Benedikt Huber, and Bernhard Roling. 2014. Structure and dynamics of the interfacial layer between ionic liquids and electrode materials. *Journal of Molecular Liquids* 192: 44–54. doi:10.1016/j.molliq.2013.08.006.
190. Hayes, Robert, Natalia Borisenko, Matthew K. Tam, Patrick C. Howlett, Frank Endres, and Rob Atkin. 2011. Double Layer Structure of Ionic Liquids at the Au(111) Electrode Interface: An Atomic Force Microscopy Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* 115: 6855–6863. doi:10.1021/jp200544b.
191. Barnes, Alexander S., Emma I. Rogers, Ian Streeter, Leigh Aldous, Christopher Hardacre, and Richard G. Compton. 2008. Extraction of Electrode Kinetic Parameters from Microdisc Voltammetric Data Measured under Transport Conditions Intermediate between Steady-State Convergent and Transient Linear Diffusion As Typically Applies to Room Temperature Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* 112: 7560–7565. doi:10.1021/jp711897b.
192. Bünzli, J.-C.G., and V.K. Pecharsky. 2013. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier. Vol. 43. North-Holland.
193. Matsumiya, Masahiko, Takahiro Yamada, Yuya Kikuchi, and Satoshi Kawakami. 2016. Removal of Iron and Boron by Solvent Extraction with Ionic Liquids and Recovery of Neodymium Metal by Direct Electrodeposition. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 34: 522–534. doi:10.1080/07366299.2016.1218692.

ANNEXES

Annexe 1 : Nomenclature des liquides ioniques

Tableau 27 : Noms et formules générales des familles de cations d'intérêt pour les liquides ioniques rencontrés dans la littérature.

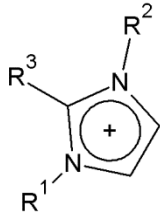
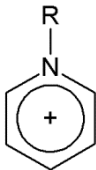
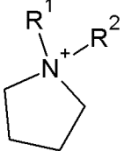
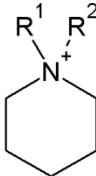
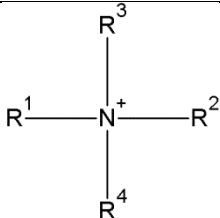
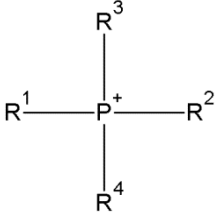
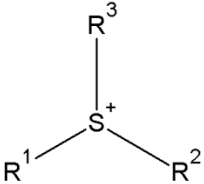
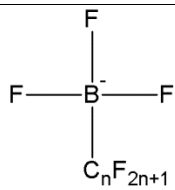
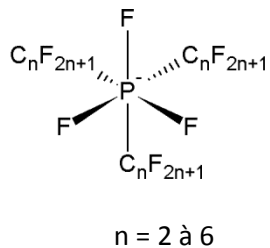
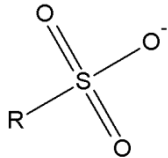
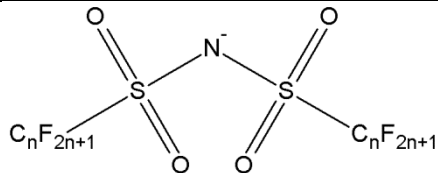
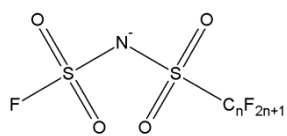
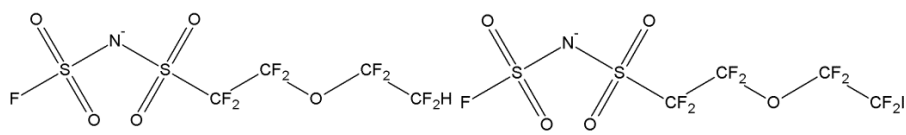
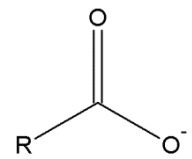
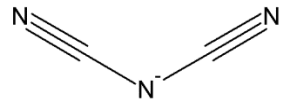
Noms	Formules	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Abréviation
Imidazolium		CH ₃	CH ₃			MMIm
		C ₂ H ₅	CH ₃			EMIm
		C ₄ H ₉	CH ₃			BMIm
		C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃		BMMIm
Pyridinium		CH ₃				MPy
		C ₂ H ₅				EPy
		C ₃ H ₇				PPy
Pyrrolidinium		CH ₃	CH ₃			MMPyr
		C ₂ H ₅	CH ₃			EMPy
		C ₄ H ₉	CH ₃			BMPyr
Piperidinium		CH ₃	CH ₃			MMPip
		C ₂ H ₅	CH ₃			EMPip
		C ₂ H ₅ OH	CH ₃			EOHMPip
Ammonium		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N ₁₁₁₁
		C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N ₄₁₁₁
		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ -O-CH ₃	CH ₃	N ₂₂₁₍₂₀₁₎
Phosponium		C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	CH ₃	P ₄₄₄₁
		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₁	P ₂₂₂₅
		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ -O-CH ₃	C ₂ H ₅	P ₂₂₂₍₂₀₁₎
Sulfonium		CH ₃	CH ₃	CH ₃		S ₁₁₁
		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		S ₂₂₂
		C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉		S ₄₄₄

Tableau 28 : Noms et formules générales des familles d'anions d'intérêt pour les liquides ioniques.

Noms	Formules	Exemples	Abréviations	Ref.
Halogénures	Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻			
Borate				[34]
Fluorophosphate	 n = 2 à 6	n = 0 n ≠ 0	PF ₆ FAP	[32]
Sulfonate		R = CF ₃ R = CH ₃	OTf Mes	
Sulfonylimidure		n = 0 n = 1	FSI TFSI NTf ₂	[184]
Autres déclinaisons de cet anion rencontrées dans la littérature				
	 [31]			
	 [68]			
Carboxylate		R = H R = CH ₃	OAc	[185]
Dicyanamide			DCA	[35]

Annexe 2 : Détermination de la concentration d'eau par titrage de Karl Fischer

Principe générale de la méthode

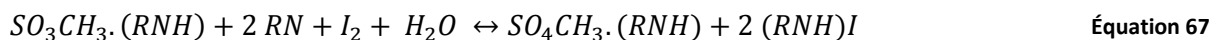
Il s'agit d'une méthode très classique de dosage de l'eau dans les solvants organiques. Elle est basée sur une réaction de l'iode avec le dioxyde de soufre en présence d'eau décrite par Bunsen [186] :



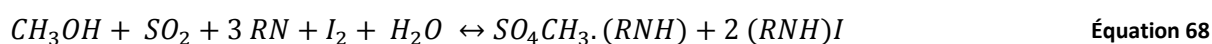
Cette réaction a ensuite été exploitée par Karl Fischer pour développer une méthode de dosage de l'eau [187]. En particulier, il a été montré que le mélange méthanol/pyridine était un bon solvant pour la réaction puisqu'il contenait une base (la pyridine) capable de neutraliser les acides formés par la réaction de Bunsen. Du fait de sa toxicité, la pyridine a depuis été remplacée par l'imidazole. Dans la réaction telle qu'expliquée par Karl Fischer, le méthanol n'a pas seulement le rôle de solvant, il participe entièrement à la réaction en réagissant avec le dioxyde de soufre et la base comme indiqué dans l'équation suivante où RN désigne la base azotée :



C'est le produit de cette réaction qui va alors réagir avec l'iode en présence d'eau :



On obtient donc la réaction bilan suivante :



À partir de cette réaction, deux méthodes ont été développées :

- Le titrage Karl Fischer volumétrique dans lequel l'iode est ajouté par une burette et qui convient pour des échantillons ayant une teneur en eau de 100 ppm à 100 %.
- Le titrage Karl Fischer coulométrique lors duquel l'iode est généré électrochimiquement à partir d'un réactif iodé et qui convient pour des échantillons ayant une teneur en eau de 1 ppm à 5%.

S'agissant, dans notre cas, de doser le plus souvent l'eau résiduelle dans les liquides ioniques, la méthode coulométrique a été préférée.

Le titrage Karl Fischer coulométrique

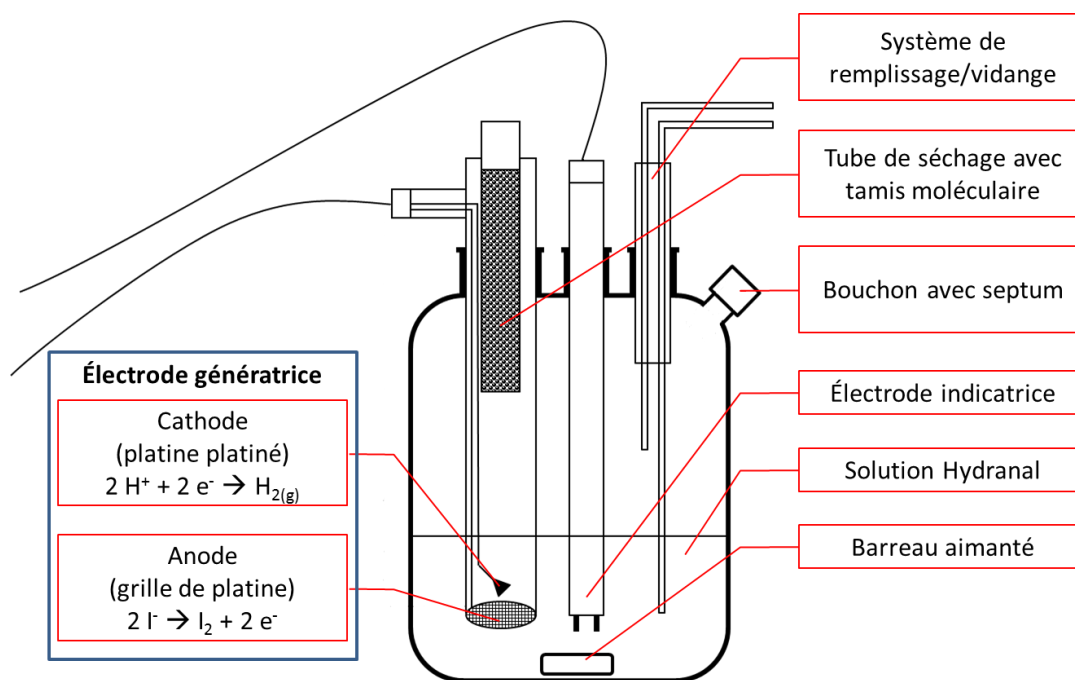
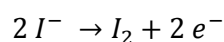


Figure 113 : Schéma de la cellule du coulomètre Karl Fischer.

Une cellule de titrage Karl Fischer coulométrique se compose d'une électrode génératrice dont le rôle est de générer l'iode et d'une électrode indicatrice qui permet de déterminer le point équivalent du titrage. Dès lors que l'échantillon est introduit, l'électrode génératrice génère l'iode à partir des ions iodure contenus dans le réactif et ce tant que de l'eau est présente dans le milieu. L'iode est généré à l'anode selon la demi-équation suivante :



Équation 69

L'électrode indicatrice consiste en une double électrode de platine aux bornes de laquelle est appliqué un courant alternatif d'intensité constante. On suit donc par potentiométrie le potentiel de la solution. Tant que l'eau est en excès et l'iode en défaut, cette différence de potentiel correspond à la différence entre le potentiel de réduction du solvant et celui de la vague d'oxydation de l'ion iodure. Ce dernier décroît lentement au cours du dosage. Lorsque de l'iode libre est présent en solution, la différence de potentiel mesurée correspond à la différence entre le potentiel de réduction de l'iode et celui d'oxydation de l'ion iodure. I_2/I^- étant un système rapide sur platine, la différence de potentiel chute donc brutalement à l'équivalence et l'électrode génératrice cesse de produire de l'iode. La quantité d'eau est alors déterminée à partir de la quantité d'électricité nécessaire pour générer l'iode consommé par la réaction de Karl Fischer (équations 68 et 69).

Annexe 3 : Électrochimie dans les liquides ioniques

On considérera dans cette annexe une réaction électrochimique du type : $O + n e^- \rightarrow R$

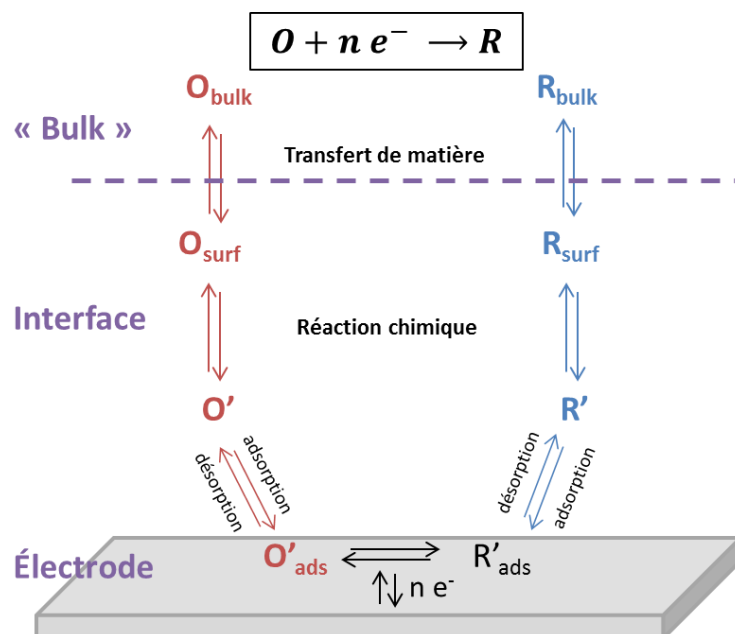


Figure 114 : Schéma des processus d'une réaction électrochimique (adapté de [86]).

Structure de la double-couche électrochimique

L'interaction dominante entre l'électrode et le liquide ionique est l'interaction électrostatique.

Ainsi, on différencie trois zones à la surface de l'électrode :

- La couche interne, la plus structurée, est une couche d'ions qui permet d'écranter la charge de l'électrode
- La zone de transition vers le « bulk »
- Le « bulk » de la solution

Les deux premières zones forment une double-couche dont la structure particulière dépend de la polarisation de l'électrode mais également de toutes les autres interactions (dispersion, dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, π -stacking, gêne stérique, ...). Les expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique visant à sonder cette structure donnent des résultats contradictoires difficiles à interpréter [188, 189].

Pour obtenir plus d'informations, Hayes *et al.* ont poursuivi cette étude à l'aide de l'AFM (*Atomic Force Microscopy*) [190]. Ils observent en particulier pour [EMIm][FAP] à la surface d'une

électrode Au(111) une première couche de cations, une deuxième couche d'anions puis 3 à 4 couches successives de paires d'ions. Pour [BMPyr][FAP], il semble que les interactions hydrophobes de la chaîne butyl soient plus importantes [190]. Ainsi, on observe une alternance de couches hydrophiles et hydrophobes avec un possible mélange de paires d'ions. De plus, la charge plus localisée du cation rend les interactions coulombiennes entre la surface et la première couche plus fortes. Lorsque l'électrode est polarisée cathodiquement, le liquide ionique devient encore plus structuré et 6 à 7 couches de paires d'ions ont été détectées. La première couche interagit alors plus fortement avec la surface de l'électrode [190]. Lorsque l'électrode est polarisée anodiquement, la structure de la double-couche est non seulement inversée (une couche d'anion a été observée en premier [190]) mais il a également été remarqué que les interactions sont moins fortes et la zone de transition moins étendue. D'après les auteurs [190], il s'agit possiblement d'un effet de l'anion FAP dans lequel la charge est délocalisée par un effet inductif sur les différents atomes de fluor et écrantée par les groupements C_2F_5 .

La double-couche électrochimique ainsi formée se comporte comme un condensateur capable de se charger et de se décharger et dont la capacité varie en fonction du potentiel appliqué mais également en fonction des propriétés du liquide ionique. Lors du balayage en potentiel, un courant capacitif est détecté qui décroît exponentiellement avec le temps selon une constante de temps $\tau = R_u \cdot C_{dl}$ (où R_u est la résistance non compensée et C_{dl} la capacité de la double couche). Dans les électrolytes classiques, la capacité de la double-couche électrochimique peut être mesurée par voltampérométrie cyclique ou par spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans les liquides ioniques, c'est cette dernière méthode qui peut être appliquée. En effet, la capacité de la double couche dépend de sa structure, et donc du potentiel appliqué. La grandeur τ n'est donc pas une constante lors des mesures électrochimiques ce qui rend difficiles les analyses par chronoampérométrie. Pour les analyses par voltampérométrie cyclique il est conseillé de faire les mesures à vitesse de balayage élevée pour diminuer la taille de la couche de diffusion et avoir des courants faradiques les plus précis possibles. La réorganisation de la double-couche qui est lente par rapport aux variations de potentiel peut alors être négligée. La valeur de la capacité de la double-couche peut donc être considérée comme une moyenne plutôt que comme une valeur dépendant du potentiel [86].

Régime transitoire et régime permanent en voltampérométrie

Dans une cellule électrochimique classique, la décroissance temporelle du courant faradique due à la variation de l'épaisseur de la couche de diffusion est, en général, bien plus lente que la décroissance du courant capacitif. On atteint donc rapidement un régime permanent. Cependant, les liquides ioniques étant particulièrement visqueux, la diffusion est lente et le régime transitoire est plus long. Pour caractériser ce régime, il faut comparer l'épaisseur de la couche de diffusion (liée à la vitesse de balayage) et le diamètre de l'électrode utilisée. Classiquement, on rencontre deux cas limites :

- L'utilisation de microélectrodes à des vitesses de balayage relativement basses avec un régime permanent et une diffusion sphérique,
- L'utilisation de macro-électrodes (ou de microélectrodes avec des vitesses de balayage rapide) avec un régime transitoire et une diffusion linéaire.

Dans le cas des liquides ioniques, l'analyse des courbes pour en déduire les coefficients de diffusion ainsi que les constantes cinétiques est plus complexe car le système ne peut souvent pas être décrit par l'un de ces deux cas limites. Barnes *et al.* ont développé une méthode qui permet d'obtenir ces paramètres à partir d'expériences de voltampérométrie sur microélectrodes disque pour des régimes de diffusion intermédiaires [191].

Cinétique du transfert électronique

Pour comprendre la cinétique du transfert électronique, il faut tout d'abord différencier les mécanismes de transfert par réorganisation de la sphère externe des mécanismes de transfert par réorganisation de la sphère interne. Dans le premier cas, l'espèce électro-active n'interagit pas fortement avec la surface de l'électrode. Au moins une couche de molécules de solvant sépare le complexe de l'électrode. À l'inverse, dans le cas d'un transfert par réorganisation de la sphère interne, il y a adsorption spécifique du complexe électro-actif à la surface de l'électrode. Ces réactions dépendent donc plus fortement du matériau d'électrode.

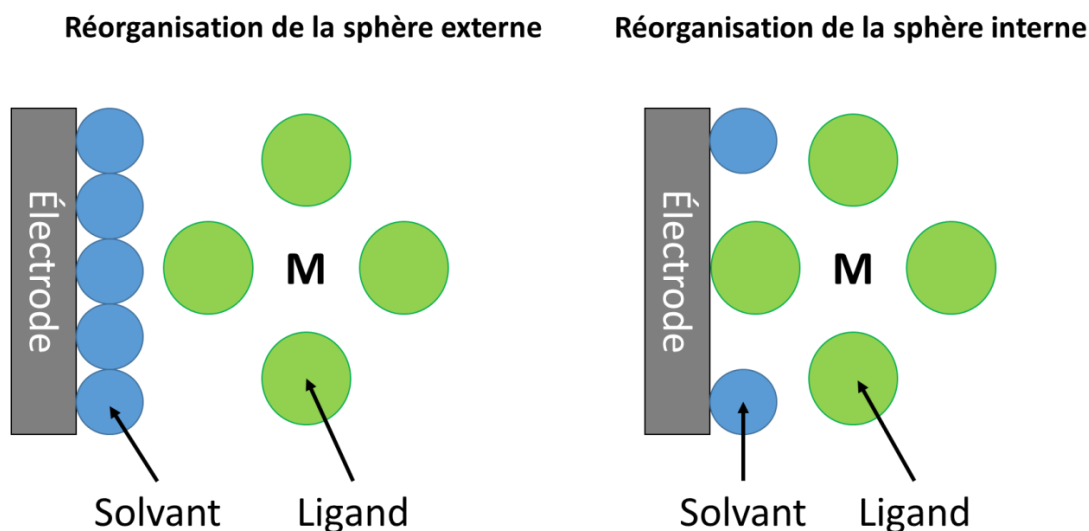


Figure 115 : Mécanismes de transfert électronique par réorganisation de la sphère externe et par réorganisation de la sphère interne.

On définit une constante standard de vitesse de transfert électronique k_s (en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) qui caractérise la cinétique du transfert électronique au sein d'un couple redox. C'est la valeur commune des constantes de vitesse de transfert électronique en oxydation et en réduction à l'équilibre (c'est-à-dire lorsque $i_{\text{red}} = i_{\text{ox}}$ et $E = E^\circ$). Lors du transfert électronique, la sphère de solvation de l'espèce concernée va se réorganiser afin de compenser la variation d'énergie potentielle et permettre de passer de la configuration des réactifs à celle des produits. S'il s'agit d'un mécanisme par réorganisation de la sphère interne, il y a alors rupture et formation de liaisons entre le métal et les ligands. Dans le cas d'un mécanisme par réorganisation de la sphère externe, il s'agit d'une réaction redox pure sans rupture ou formation de liaison. Seules les molécules présentes dans la deuxième sphère de coordination sont susceptibles de bouger ou de varier. Les mécanismes avec réorganisation de la sphère interne correspondent donc à des cinétiques lentes. C'est le transfert électronique qui, du fait du coût énergétique de la réorganisation, est l'étape cinétiquement limitante. Dans ce cas, on observe peu de variation du k_s entre les solvants classiques et les LIs. Pour les couples rapides, on observe, en revanche, une diminution du k_s jusqu'à deux ordres de grandeur dans les LIs par rapport aux solvants plus classiques. Il s'agit là d'un phénomène intuitif puisque le mouvement des molécules est freiné, dans les liquides ioniques, par la forte viscosité. D'ailleurs la théorie de Marcus, basée sur la réorganisation des dipôles de la sphère externe et qui permet de relier l'enthalpie d'activation de la réaction à l'énergie de réorganisation des molécules de solvant, n'est pas valable dans les liquides ioniques [66].

Techniques d'électrochimie analytique

Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est l'une des techniques les plus classiques en électrochimie analytique. Elle est souvent utilisée en premier lieu pour l'étude d'un système inconnu puisqu'elle permet de suivre son comportement en fonction du potentiel imposé. On applique à l'électrode de travail un potentiel qui varie linéairement en fonction du temps entre une borne de potentiel anodique (E_a) et une borne de potentiel cathodique (E_c). Ces deux bornes peuvent être distinctes du potentiel de départ qui est généralement le potentiel à circuit ouvert (E_{oc}). Au cours du balayage de potentiel, on enregistre l'évolution du courant dû aux réactions d'oxydo-réduction ayant lieu à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. On définit une vitesse de balayage ν (en $V.s^{-1}$) qui correspond à la vitesse d'évolution du potentiel en fonction du temps :

$$E(t) = E_i + \nu t \text{ pour } t < t_{inversion}$$

$$E(t) = E(t_{inversion}) - \nu(t - t_{inversion}) \text{ pour } t > t_{inversion}$$

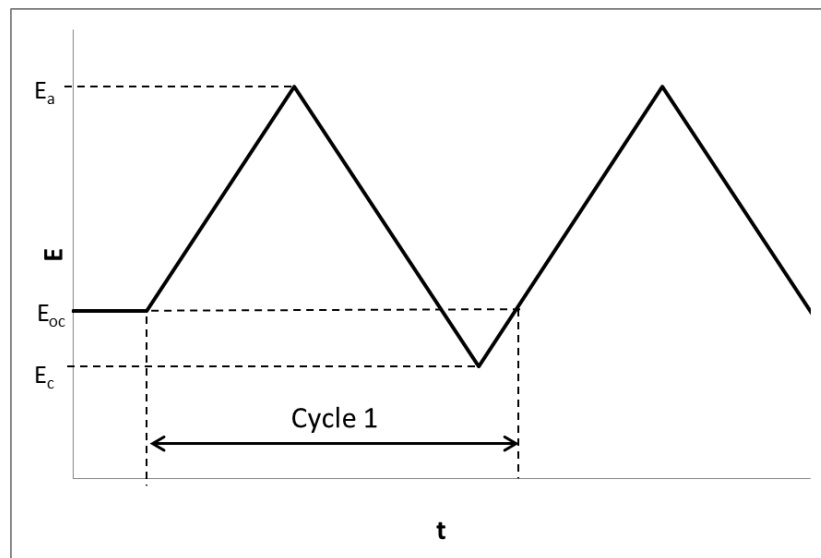


Figure 116 : Allure des courbes $E=f(t)$ dans le cas d'une expérience de voltampérométrie cyclique.

Dans le cas d'une réaction de réduction rapide et réversible de la forme $Ox + ne^- \rightarrow Red$, on peut décrire la variation du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage grâce à l'équation de Randles-Sevcik :

$$i_p = 0,4463 nFAC_o \sqrt{\frac{nF\nu D_o}{RT}}$$

Équation 70

Cette équation permet par exemple, si l'on connaît la surface de l'électrode, de déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce considérée grâce à la simple mesure du courant de pic. On déduit également de cette équation que pour une réaction réversible, le courant de pic varie avec la racine carrée de la vitesse de balayage.

Il est à noter que pendant un certain temps après l'application de l'échelon de potentiel, un courant i_c d'origine capacitive dû au chargement de la capacité de la double couche électrochimique circule également. Dans le cas d'un échelon de potentiel, l'intensité de ce dernier décroît avec une constante de temps $\tau = R_u C_d$ où R_u est la résistance non compensée de l'électrolyte et C_d la capacité de la double-couche électrochimique. Dans le cas de la voltampérométrie cyclique, le potentiel varie constamment et le courant capacitive est donc toujours présent avec une intensité :

$$i_c = AC_d v$$

Le courant capacitive sera donc d'autant plus important que la vitesse de balayage est grande. Ce phénomène impose donc une concentration minimale et/ou une vitesse de balayage maximale pour les études par voltampérométrie cyclique.

Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode à échelon de potentiel. Elle consiste à appliquer un potentiel contrôlé et constant à l'électrode de travail et à mesurer l'intensité du courant en fonction du temps. L'analyse de la décroissance du courant faradique permet ainsi l'étude de l'évolution des phénomènes ayant lieu à l'électrode à un potentiel donné en fonction du temps.

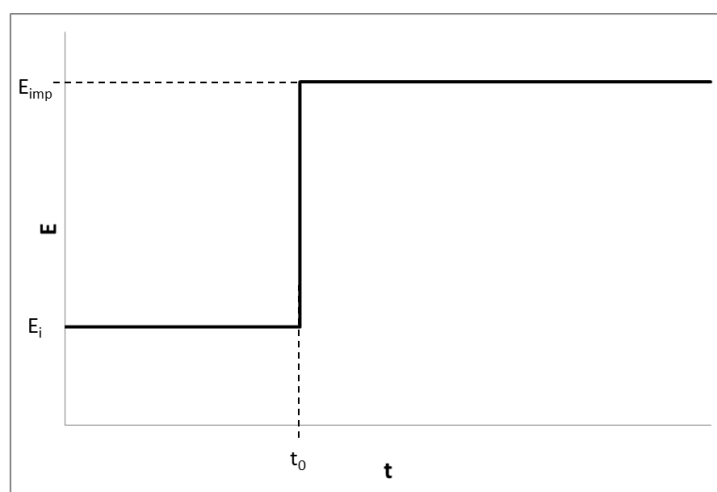


Figure 117 : Allure des courbes $E=f(t)$ dans le cas d'une expérience de chronoampérométrie.

Comme expliqué précédemment, après une variation du potentiel d'électrode, un courant capacitif qui décroît avec une constante de temps $\tau = R_u C_d$ apparaît. Pour pouvoir négliger la contribution du courant capacitif, il est donc nécessaire de se placer à des temps assez longs et on considère en général qu'il faut $t > 5 \tau$. Néanmoins, lors d'expériences trop longues, un gradient de densité peut apparaître au sein de la solution et causer des perturbations liées à des phénomènes de convection. On considère que des mesures de plus de 20 secondes sont susceptibles de montrer des effets de la convection. En dehors de ces limites et dans le cas d'une réaction de réduction dans un régime de diffusion linéaire semi-infinie, la résolution des équations de diffusion de Fick donne l'équation de Cottrell :

$$I(t) = nFAc_0 \sqrt{\frac{D_0}{\pi t}} \quad \text{Équation 71}$$

où I est le courant (en A), n le nombre d'électrons échangés, A la surface de l'électrode (en cm^2), C_0 la concentration de l'espèce Ox dans le cœur de la solution (en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), D_0 le coefficient de diffusion de l'espèce (en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) et t le temps (en s). En traçant l'évolution du courant en fonction de la racine carrée du temps, on peut ainsi accéder à différents paramètres. En particulier, si on connaît la surface de l'électrode, il s'agit d'une méthode de choix pour déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce. On trace pour cela la variation du courant en fonction de $\frac{1}{\sqrt{t}}$. Après décroissance du courant capacitif et tant que le système est toujours en régime transitoire, cette courbe est une droite dont la pente permet d'accéder au coefficient de diffusion. L'utilisation inverse de cette équation est également possible : la détermination de la surface active de l'électrode de travail par chronoampérométrie sur une espèce dont le coefficient de diffusion dans l'électrolyte utilisé est connu.

Chronopotentiométrie

À l'inverse des méthodes vues précédemment, la chronopotentiométrie est une méthode galvanostatique. Cela signifie qu'elle consiste à imposer l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode à l'aide d'un galvanostat et à mesurer l'évolution du potentiel en fonction du temps. Dans le cas d'une réaction de réduction réversible et en régime de diffusion naturelle, on peut montrer que la concentration d'espèce oxydante à l'électrode évolue en fonction du temps selon :

$$C_o(0, t) = C_o^* - \frac{2it^{1/2}}{nFAD_o^{1/2}\pi^{1/2}} \quad \text{Équation 72}$$

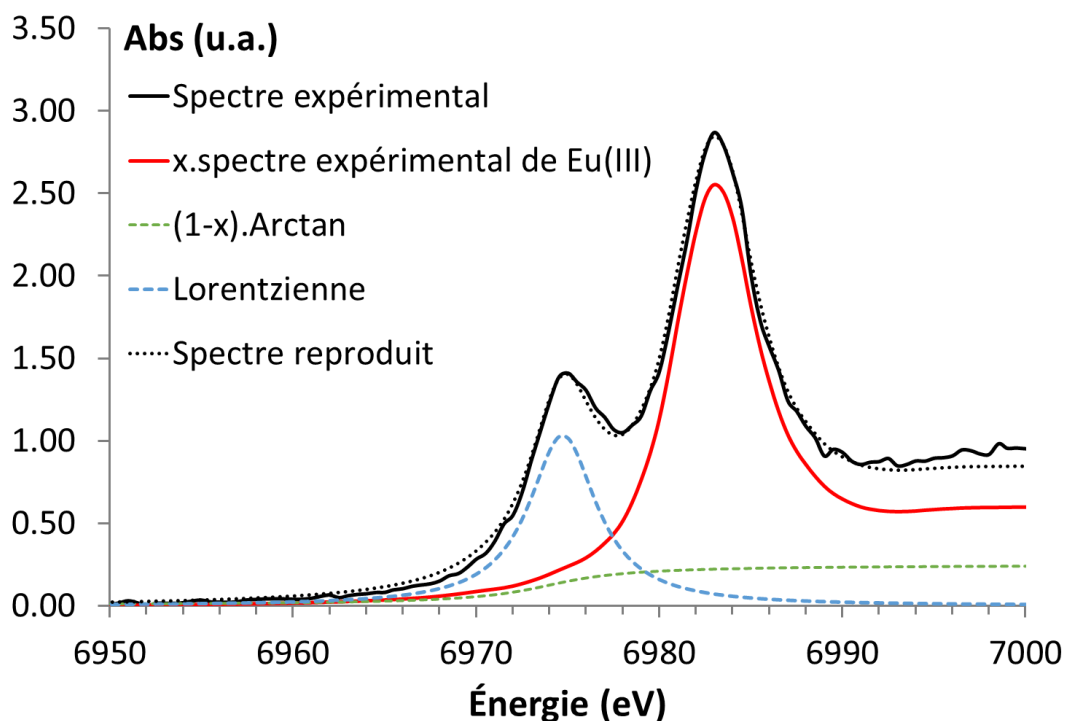
où $C_o(0, t)$ correspond à la concentration de l'analyte à l'électrode et C_o^* correspond à la concentration de l'analyte dans le cœur de la solution. Après un certain temps, la concentration à l'électrode s'annule et l'équation de Sand est alors vérifiée :

$$\frac{it^{1/2}}{C_o^*} = \frac{nFAD_o^{1/2}\pi^{1/2}}{2} = 85\,500\, nD_o^{1/2} A \quad \text{Équation 73}$$

S'ensuit une brusque variation du potentiel qui est alors imposé par une réaction électrochimique différente. La simple mesure de ce temps, appelé temps de transition, permet alors de déterminer des paramètres tels que D_o ou C_o^* .

Annexe 4 : Reproduction des spectres XANES par combinaison linéaire de fonctions lorentziennes et arctangentes

Afin de mettre en œuvre la méthode de déconvolution directe des spectres EXAFS par traitement statistique à partir d'une série de spectres, une première méthode de déconvolution a été testée. Il s'agit d'une méthode qui consiste à reproduire le spectre expérimental du mélange Eu(III)/Eu(II) à l'aide d'une combinaison linéaire du spectre de référence de Eu(III), d'une fonction lorentzienne et d'une fonction arctangente. La fonction lorentzienne sert à modéliser le pic de la raie blanche alors que la fonction arctangente permet de modéliser le seuil d'absorption. Cette méthode, illustrée sur la figure 118, est adaptée d'une méthode déjà décrite dans la littérature [97–99]. La proportion de Eu(III) est déterminée comme la valeur de x qui permet de reproduire le spectre de la manière la plus fidèle. Cette méthode permet de bien reproduire le seuil d'absorption. Toutefois, elle n'est pas complètement rigoureuse puisque les paramètres de la fonction lorentzienne sont ajustés indépendamment de la valeur de x . Cette méthode est donc utilisée en première approximation pour déterminer des valeurs de x initiales qui permettront de limiter le temps de calcul lors de la déconvolution directe.



Annexe 5 : Application des liquides ioniques au recyclage des terres rares

La figure 119 montre les principales voies de recyclage des terres rares à partir des aimants permanents Nd-Fe-B, des phosphores des lampes, des batteries ou encore des poudres abrasives. Les techniques utilisées ne sont pas différentes des techniques utilisées pour l'extraction des terres rares à partir de ressources primaires. Après séparation physique des principaux composants, deux types de méthodes sont en général utilisées :

- Les méthodes hydrométallurgiques – qui comprennent, entre autres, la cristallisation fractionnée, la lixiviation, la lixiviation sélective et l'extraction par solvant – permettent d'obtenir des oxydes de terres rares avec une bonne pureté. Toutefois elles utilisent une grande quantité de réactifs chimiques parfois volatils et nocifs pour l'homme et son environnement ainsi que des molécules extractantes onéreuses du fait de leurs synthèses délicates.
- Les méthodes pyrométallurgiques – qui comprennent les réactions gaz-solide, les réactions solide-liquide, la réduction métallothermique et l'électrolyse en sels fondus – permettent quant à elle de réduire les éléments à leur état métallique mais nécessitent d'opérer à très haute température entraînant ainsi une forte consommation d'énergie ainsi que de nombreux problèmes de corrosion.

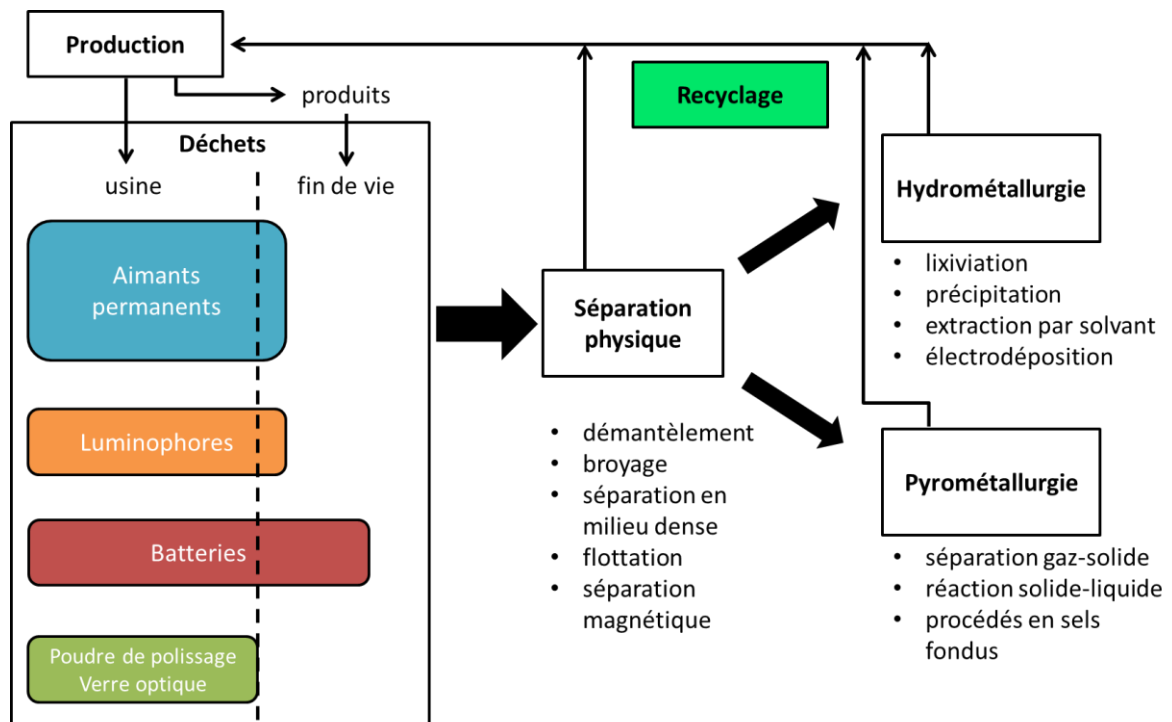


Figure 119 : Principaux procédés utilisés pour le recyclage des terres rares (d'après [192]).

La recherche de nouveaux solvants et de nouveaux procédés de recyclage des terres rares est donc un enjeu majeur et il semblerait que les liquides ioniques aient dans ce domaine un rôle important à jouer. En effet, ils offrent la possibilité d'atteindre les différents états d'oxydation des lanthanides par voie électrochimique. Les techniques électrochimiques en milieu liquide ionique peuvent donc avoir leur place dans un procédé de recyclage des lanthanides selon plusieurs méthodes.

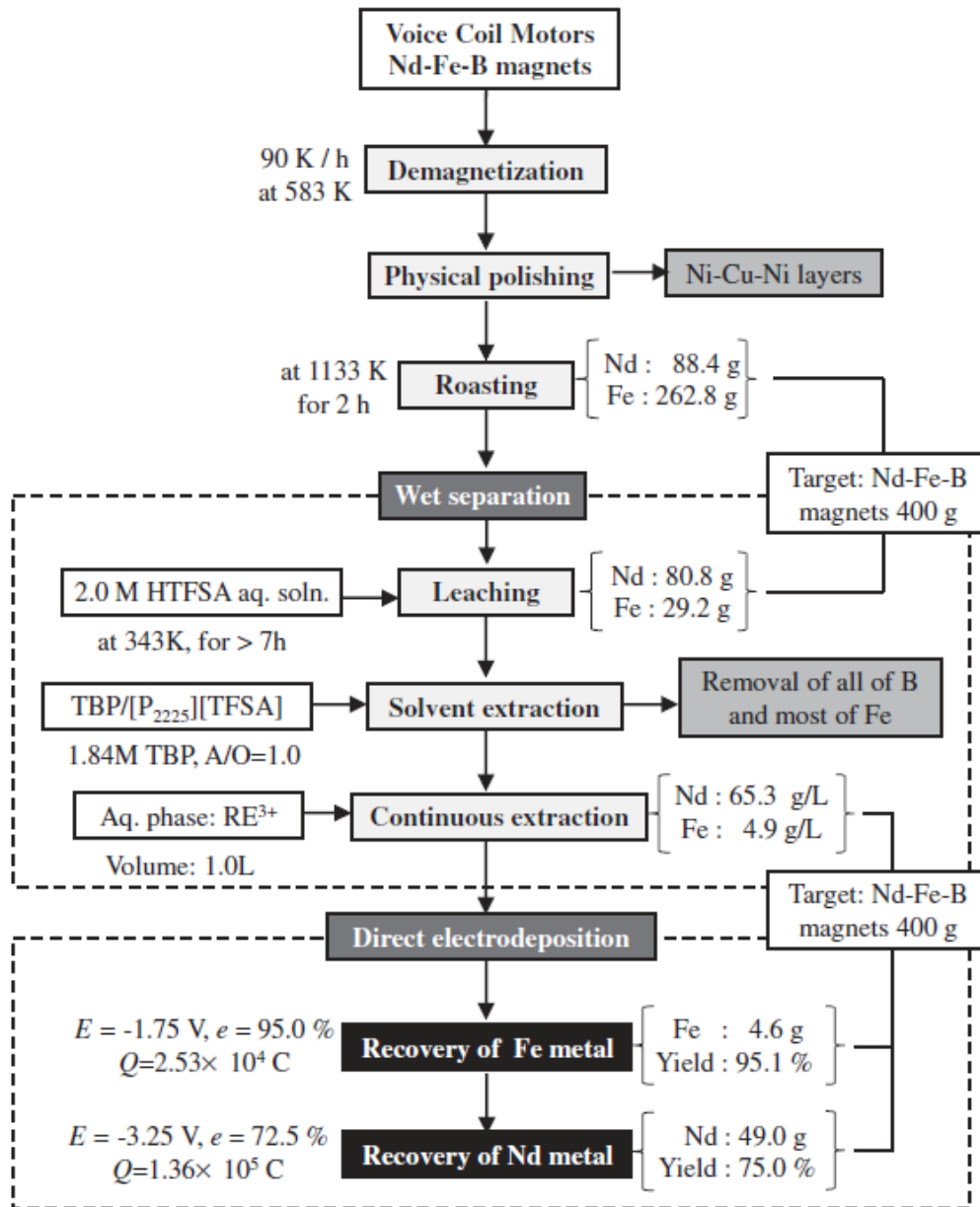


Figure 120: Schéma d'un procédé de récupération du néodyme à partir d'aimants Nd-Fe-B de bobines de moteurs

[193]

Une première méthode consiste, à la suite d'un procédé de séparation des différents lanthanides, à effectuer le dépôt électrolytique d'un élément à l'état métallique. La figure 120 montre un schéma de procédé déjà mis en œuvre à l'échelle du laboratoire pour le recyclage d'aimants permanents issus de bobines de moteurs [193]. Le liquide ionique intervient dans deux étapes différentes :

- Une étape d'extraction liquide/liquide dans $[P_{2225}][NTf_2]$ en présence de TBP qui permet d'éliminer le B et une grande partie du Fe. Cette étape permet d'obtenir une solution à 65,3 g/L en Nd et 4,9 g/L en Fe dans $[P_{2225}][NTf_2]$ en présence de TBP.
- L'étape finale est ensuite un procédé d'électrolyse effectué directement dans le même milieu et qui permet tout d'abord de déposer le Fe métallique à $E = -1,75$ V puis d'obtenir jusqu'à 49,0 g de néodyme métallique à $E = -3,25$ V.

Toutefois, ces valeurs théoriques sont basées sur des rendements mesurés pour un procédé à plus petite échelle et les hypothèses d'intensification ne sont pas précisées. D'après les données publiées, le plus gros dépôt réellement obtenu a été obtenu pour une charge totale transportée de 28,4 C soit environ un dépôt de 14 mg en considérant un rendement faradique de 100 %. De plus, comme expliqué dans la partie III.2, le dépôt obtenu est oxydé en surface [152].

Annexe 6 : Réduction des lanthanides à l'état métallique

Tableau 29 : Potentiels de réduction du Nd(III) en Nd(0) pour différents liquides ioniques et différents précurseurs.

Liquide ionique	Précurseur	C (M)	T (K)	$E_{Nd(III) \rightarrow Nd(0)}$ (V)	$E_{Nd(0) \rightarrow Nd(III)}$ (V)	Ref
[N ₁₁₁₆][NTf ₂]	Nd(NTf ₂) ₃	0,10	373	-3,0 vs Fc ⁺ /Fc	NA	[151]
[N ₁₁₁₆][NTf ₂]	Nd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	0,05	373	-3,6 vs Fc ⁺ /Fc	NA	[151]
[N ₁₂₂₍₁₀₂₎][NTf ₂]	Nd(NTf ₂) ₃	0,5	353	-3,30 vs Ag ⁺ /Ag	NA	[62]
[P ₂₂₂₅][NTf ₂]	Nd(NTf ₂) ₃	0,5	353	-3,3 vs Fc ⁺ /Fc	NA	[3]
[P ₂₂₂₅][NTf ₂]	[Nd(TBP) ₃] ³⁺		373	-2,4 vs Fc ⁺ /Fc	NA	[152]
[P ₂₂₂₅][NTf ₂]	Nd(NTf ₂) ₃	0,5	323 à 378	-2,5 vs Fc ⁺ /Fc	+0,5 vs Fc ⁺ /Fc	[67]

Annexe 7 : Étude spectro-électrochimique des couples Sm(III)/Sm(II) et Yb(III)/Yb(II) dans [EMIm][NTf₂]

Les espèces divalentes du samarium et de l'ytterbium sont également citées dans la littérature comme étant stables [5]. Une étude similaire à celle menée pour le couple Eu(III)/Eu(II) a donc été menée. Elle a conduit à des résultats assez différents.

Comportement électrochimique du samarium dans [EMIm][NTf₂]

Le voltampérogramme cyclique du couple Sm(III)/Sm(II) dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂] à 100 mV/s montre un pic de réduction (3) vers -1,37 V vs Fc⁺/Fc. Toutefois, contrairement à ce qui était observé dans le cas de l'euprimum, deux pics d'oxydation sont observés, l'un à -0,66 V et l'autre à 0,13 V vs Fc⁺/Fc. La figure 121 montre les voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage.

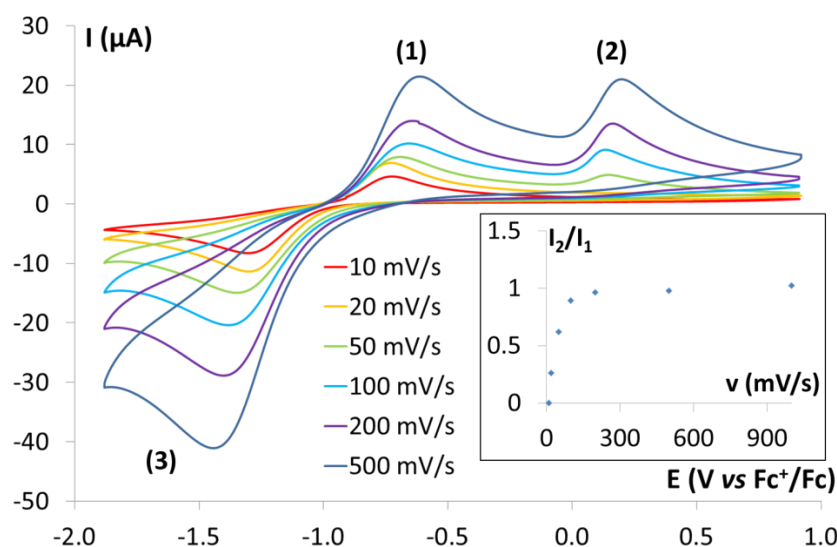


Figure 121 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de Sm(NTf₂)₃ 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] sur électrode Pt (A = 0,0314 cm²) à différentes vitesses de balayage et à 40°C ([H₂O] = 200 ppm)

Les pics (1) à -0,66 V vs Fc⁺/Fc et (3) à -1,37 V vs Fc⁺/Fc semblent correspondre au couple redox Sm(III)/Sm(II). Le rapport d'intensité des deux pics d'oxydation (I₂/I₁) augmente avec la vitesse de balayage jusqu'à un maximum de 1. Le pic (2) n'est pas observé à 10 mV/s. À cette vitesse de balayage, une forte dissymétrie entre les pics d'oxydation et de réduction est toutefois relevée. Le pic d'oxydation est moins intense que celui de réduction. Cela semble indiquer une réaction de dégradation du samarium divalent formé par réduction de Sm(III). Le produit de dégradation de la

réaction serait alors instable et ne serait observable qu'à haute vitesse de balayage. La figure 122 montre les voltampérogrammes enregistrés dans une solution de $\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ à une électrode de platine à différentes vitesses de balayage. Les bornes ont été choisies afin de ne pas aller jusqu'au pic (2). Le couple $\text{Sm}(\text{III})/\text{Sm}(\text{II})$ y apparaît clairement comme étant irréversible.

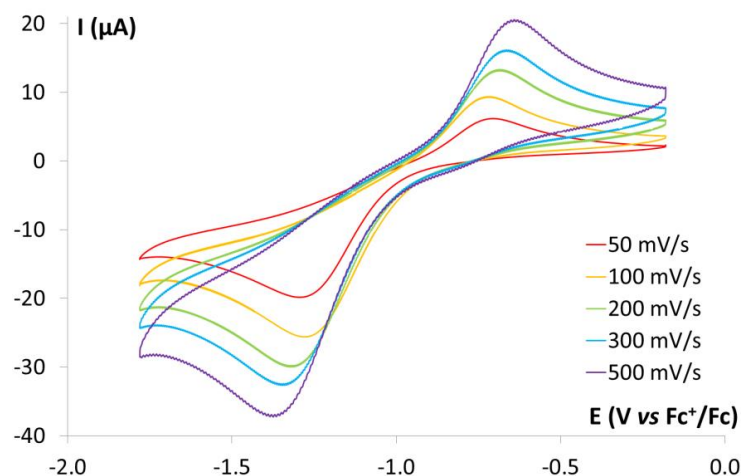


Figure 122 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C ($[\text{H}_2\text{O}] = 200 \text{ ppm}$)

Les voltampérogrammes précédents ont été enregistrés pour une concentration d'eau de 200 ppm. La figure 123 montre les voltampérogrammes enregistrés pour différentes concentrations d'eau. La stabilité du $\text{Sm}(\text{II})$ formé à l'électrode semble être étroitement liée à la concentration d'eau dans le liquide ionique. En effet, lorsque la concentration d'eau augmente de 15 à 100 ppm, l'intensité du pic (1) diminue de 16 à 11 μA et l'intensité du pic (2) augmente d'une valeur inférieure à 1 μA jusqu'à 10 μA . L'instabilité du samarium divalent pourrait donc être due à une réaction avec l'eau résiduelle. Il pourrait par exemple s'agir de la réaction :



Cette réaction permettrait d'expliquer l'apparition du pic (2) dont le potentiel de pic correspond en effet à l'oxydation du dihydrogène sur électrode de platine comme étudié dans la partie B. L'étude du couple $\text{Sm}(\text{III})/\text{Sm}(\text{II})$ ne peut donc s'effectuer que dans un liquide ionique extrêmement sec et sous une atmosphère particulièrement bien contrôlée.

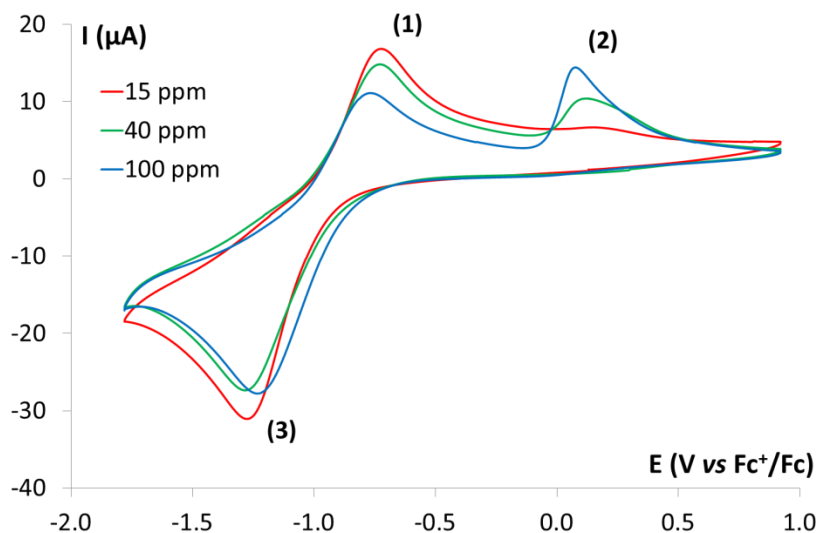


Figure 123 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ enregistrés à une électrode de Pt ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) à 100 mV/s et 40°C pour différentes concentrations en eau

Étude spectroscopique du samarium dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$

La figure 124 montre les spectres d'absorption UV-Vis de solutions de $\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$ à différentes concentrations dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$. L'intensité de la bande d'absorption à 401 nm permet de suivre la concentration de $\text{Sm}(\text{III})$ en solution. Les solutions de $\text{Sm}(\text{III})$ ainsi préparées ne présentent aucune couleur caractéristique à l'œil nu.

L'électrolyse de 2 mL d'une solution à 0,025 M au potentiel imposé de -1,38 V vs Fc^+/Fc est réalisée. Après quelques heures, une solution rouge sang est obtenue qui semble confirmer la présence de $\text{Sm}(\text{II})$ en solution [136]. La figure 125 présente le suivi par spectroscopie d'absorption UV-Vis de cette électrolyse. Une large bande d'absorption centrée à 530 nm apparaît après 20 minutes d'électrolyse. Après seulement 1h d'électrolyse, le signal d'absorption à 530 nm sature. Ces courbes ne peuvent donc pas être exploitées de manière quantitative et il est difficile de déterminer si l'électrolyse est exhaustive. Après 20h d'électrolyse, la charge effective transportée est de 5,3 C. pour une charge théorique de 4,8 C. Si l'électrolyse est effectivement exhaustive, le rendement faradique est alors de 91 %. Pour contourner le problème de saturation rapide de l'absorbance, une électrolyse a été réalisée avec une concentration de $\text{Sm}(\text{III})$ de 5 mM mais après une heure d'électrolyse, la bande d'absorption à 530 nm chute brusquement et la solution prend une teinte brune. Il est à noter que dans ces conditions, la concentration de samarium et la concentration d'eau dans le liquide ionique ($[\text{H}_2\text{O}] = 4,2 \text{ mM}$) sont proches. Cela confirme donc que c'est bien l'eau qui est à l'origine de l'instabilité du $\text{Sm}(\text{II})$ comme les expériences de voltampérométrie semblaient l'indiquer.

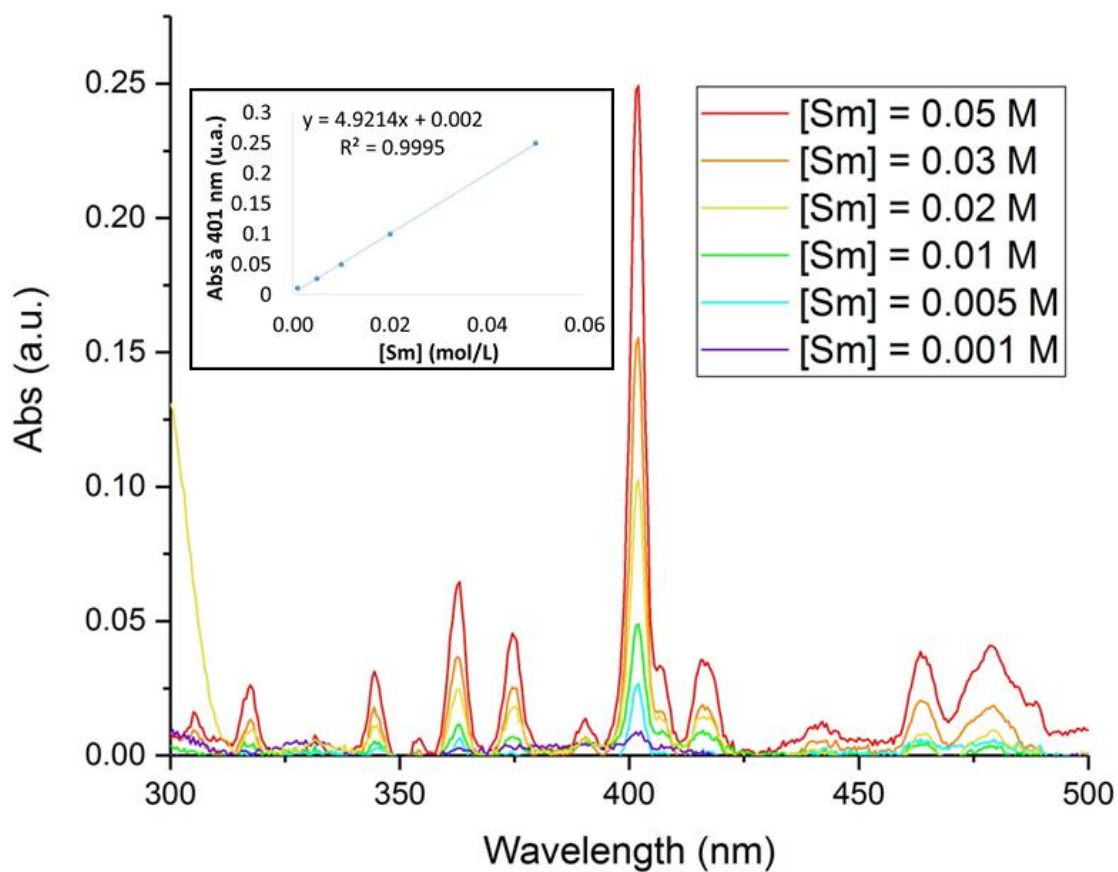


Figure 124 : Spectres d'absorption UV-Vis de solutions de $\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$ à différentes concentrations dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ après correction du signal diffusif dans l'UV.

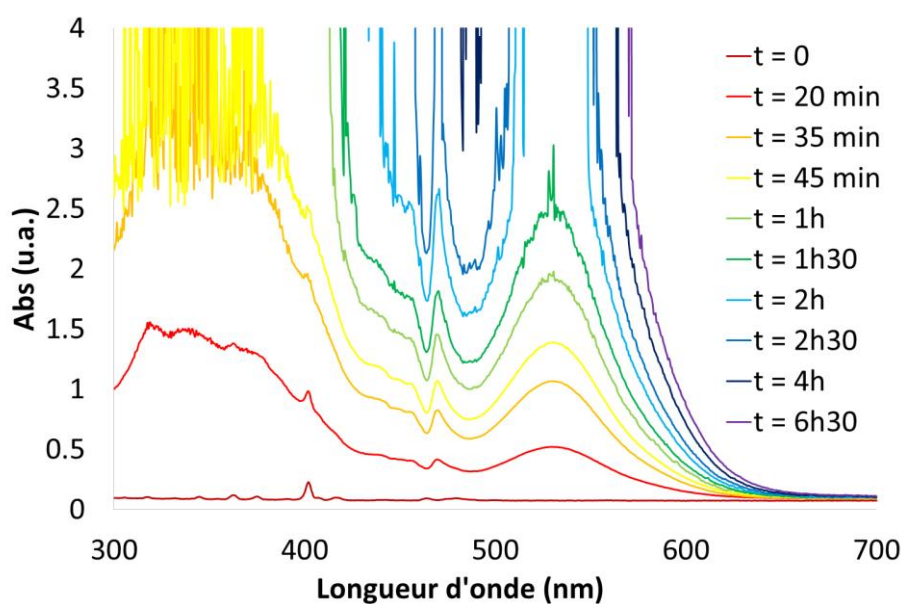


Figure 125 : Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de $\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ au cours de l'électrolyse à $-1,38 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc .

La figure 126 montre le suivi visuel, après électrolyse, d'une solution de $\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$ à 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ lorsque cette dernière est conservée hors boîte-à-gants. Comme attendu, l'exposition à l'air diminue grandement la stabilité du $\text{Sm}(\text{II})$ formé et entraîne la disparition progressive de la couleur rouge caractéristique des ions Sm^{2+} . La même solution, lorsqu'elle est conservée en boîte-à-gants, ne montre pas de variation notable après 24 h. Après 72 h toutefois, la solution a également retrouvé sa couleur transparente.

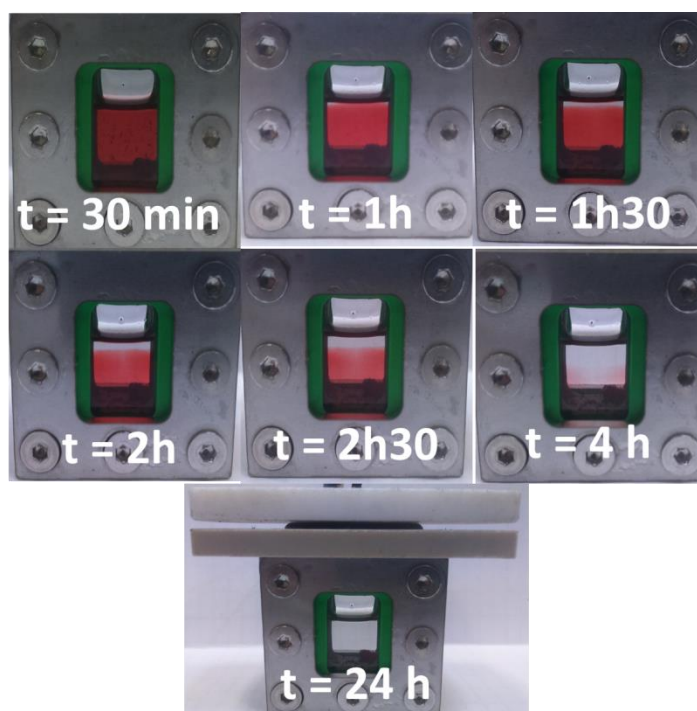


Figure 126 : Aspect d'une solution de $\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ différents temps après une électrolyse de 20h à -1,38 V vs Fc^+/Fc lorsque la solution est conservée hors boîte-à-gants.

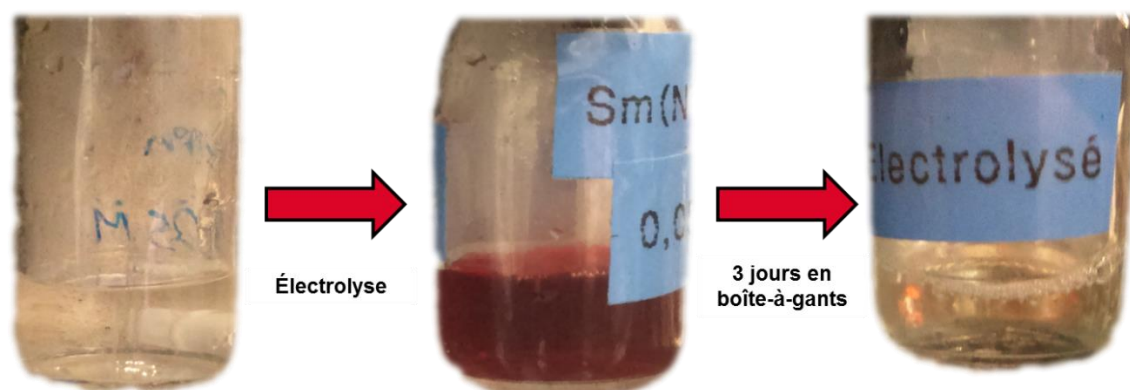


Figure 127 : Aspect d'une solution de $\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$ 0,05 M dans $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ différents temps après une électrolyse de 20h à -1,38 V vs Fc^+/Fc lorsque la solution est conservée dans un flacon fermé en boîte-à-gants.

Comportement électrochimique de l'ytterbium dans [EMIm][NTf₂]

Il faut tout d'abord noter que la synthèse du sel Yb(NTf₂)₃ réalisée par Solvionic a été particulièrement délicate. Le sel s'est avéré avoir une température de décomposition plus basse que les sels de lanthanides analogues. Le séchage de ce sel par les méthodes classiques a donc été impossible. Le sel a été dissous à hauteur de 1 mol/L dans le liquide ionique [EMIm][NTf₂] et cette solution a été séchée sous vide. La solution reçue de Solvionic est une solution très visqueuse de couleur jaunâtre.

Le voltampérogramme d'une solution de Yb(NTf₂)₃ dans [EMIm][NTf₂] est présenté sur la figure 128. Deux pics de réduction (5) à -0,62 V vs Fc⁺/Fc et (7) à -1,06 V vs Fc⁺/Fc sont observés. Lorsque le potentiel de renversement cathodique est fixé à -0,89 V vs Fc⁺/Fc, avant le pic de réduction (7), un pic d'oxydation associé (4) est observé à -0,35 V vs Fc⁺/Fc. En revanche, lorsque le potentiel de renversement cathodique est fixé à -1,68 V vs Fc⁺/Fc, le pic d'oxydation (4) n'est plus observé et le pic d'oxydation (6) à 0,4 V vs Fc⁺/Fc apparaît. Le Yb(II) formé à -0,62 V vs Fc⁺/Fc semble se dégrader à des potentiels plus réducteurs mais l'étude n'a à ce stade pas permis d'obtenir plus d'informations quant aux réactions mises en jeu.

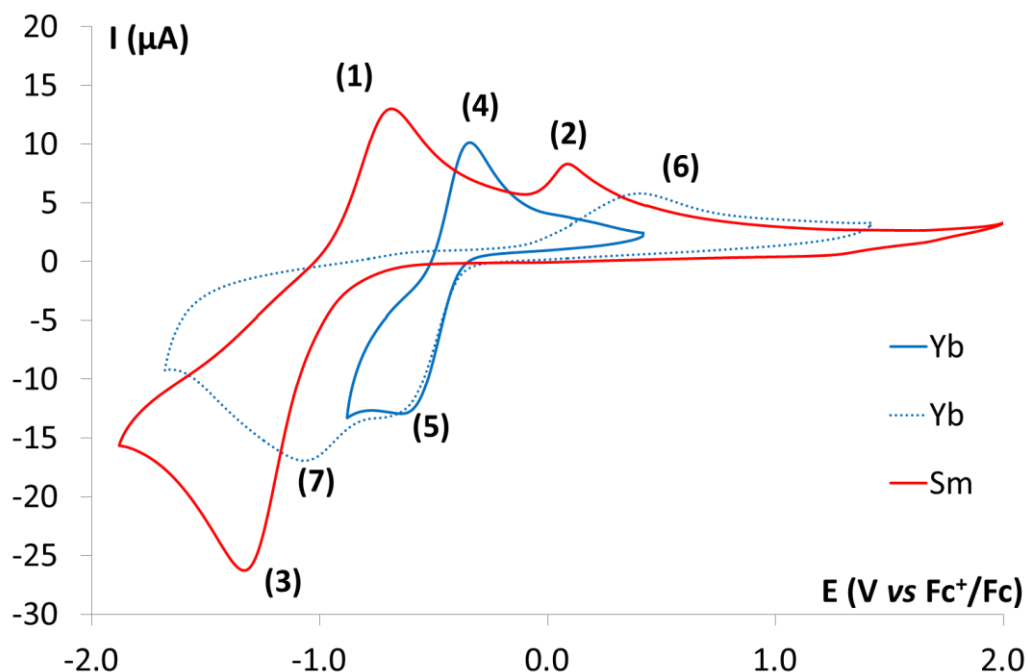


Figure 128 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de Sm(NTf₂)₃ (en rouge) et Yb(NTf₂)₃ (en bleu) 0,05 M dans [EMIm][NTf₂] sur électrode Pt (A = 0,0314 cm²) à 100 mV/s et 40°C