

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉTUDE DE NOUVEAUX MÉLANGES ÉLECTROLYTIQUES À BASE D'YLURES DE
PHOSPHORE OU DE PHOSPHINES AVEC LEURS SELS DE PHOSPHONIUM POUR
APPLICATION EN PILE SOLAIRE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
MATHIEU HÉBERT

AVRIL 2007

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

*Comme tous ceux qui vivent en ces temps,
qui n'ont point décidé de vivre en ces temps,
seulement quoi faire de ce temps qu'il m'est donné,
qu'il m'est possible de décider.*

Inspiré de Gandalf le Gris, LOTR.

REMERCIEMENTS

Je veux remercier le Dr. Benoît Marsan, professeur à l'Université du Québec à Montréal (UQÀM) et directeur de ce mémoire, de m'avoir accueilli au sein de son équipe à l'automne 2004. Ma gratitude ne pourra jamais être exprimée de façon juste envers cet homme qui m'a donné la chance de prouver que j'étais capable d'effectuer des études de 2^{ème} cycle. Au terme de ma maîtrise, ma formation d'électrochimiste a été grandement influencée par son expérience ainsi que sa sagesse. Grâce à ce dernier, le goût de continuer encore plus loin mes études persiste et grandit jour après jour.

Je témoigne ma gratitude envers le Dr. Amer Hammami, agent de recherche à l'UQÀM au laboratoire Marsan, qui a effectué une bonne partie du travail intellectuel ainsi que du choix des molécules à l'étude. Son expérience ainsi que ses conseils en chimie organique m'ont permis d'élaborer plusieurs chemins de synthèse afin de subvenir à mes besoins en produits durant le projet.

Je veux remercier tous mes collègues du laboratoire Marsan : Grégory, Mathieu, Simon-Claude, Jean-François, Fabrice, Régis et Alexandre avec qui j'ai énormément appris en électrochimie et surtout bien rigoler tout au long de la maîtrise. Nombreuses discussions intellectuelles ont permis de faire avancer le projet avec chacun d'entre eux. Je tiens aussi à remercier Daniel Grodzanov qui a accepté de travailler sur mon projet pendant un an comme stagiaire. Non seulement son travail m'a beaucoup aidé à ne pas tarder dans les échéanciers, mais il m'a permis de me découvrir un sens du leadership.

Je tiens à remercier les Dr. Suzanne Sirois, chargée de cours, et Jean-Pierre Schmit, professeur de chimie à l'UQÀM, pour m'avoir permis de travailler comme auxiliaire d'enseignement dans le cadre des cours CHI 1641 et CHI 2130 à deux reprises chacun. Ces

expériences m'ont beaucoup plu et permis de bien me former en tant qu'enseignant, formant des élèves débutant dans le domaine de la chimie. J'aimerais remercier tout particulièrement le Dr. Serge St-Pierre, professeur à l'UQÀM, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler dans le cadre du cours CHI 7200. L'expérience de M. St-Pierre m'a permis d'apprendre comment organiser un colloque scientifique dans tous ses moindres petits détails. La formation reçue durant son cours m'a permis d'acquérir une base solide en tant que scientifique communiquant ses recherches à des collègues du même domaine, autant lors d'une présentation orale que d'une communication par affiche (poster). Je remercie aussi toutes les techniciennes de laboratoire du département de chimie que j'ai côtoyées tout au long de la maîtrise pour leur gentillesse lors de services demandés.

Je remercie les professeurs Daniel Chapdelaine de l'UQÀM, Jean-François Morin de l'Université Laval et Benoît Marsan de l'UQÀM pour leur participation à la correction de ce mémoire.

J'exprime ma gratitude envers Jason Vachon, étudiant en maîtrise à l'Université de Montréal, pour m'avoir accordé de son temps lors des expériences de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire phosphore ainsi que l'aide pour l'interprétation des spectres obtenus expérimentalement. Je le remercie aussi d'avoir été un bon colocataire et ami tout au long de nos études respectives, et ce depuis le baccalauréat.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers ma tante Danielle qui m'a permis de terminer mon baccalauréat et faire ma maîtrise grâce à des moyens financiers. Toujours dans la famille, je ne peux passer sous silence l'appui inconditionnel de mes parents tout au long de mes études. Sans leurs conseils judicieux, leur foi en moi et leur amour, maintes fois j'aurais tout abandonné lors des temps les plus difficiles de ma vie.

Enfin, je veux remercier du plus profond de mon cœur la personne qui m'est devenue la plus chère depuis, Debby Correia Ledo. Non seulement en tant que collègue de travail dont plusieurs aspects de ce que je sais maintenant est grâce à toi, mais comme le trésor de

ma vie. Tu m'as redonné le sourire, la passion et le courage que j'avais perdus depuis jadis. Avec toi, j'ai accompli ce que je n'aurais jamais cru possible auparavant, et ça continue. Merci!

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xvii
RÉSUMÉ.....	xix
CHAPITRE I	
INTRODUCTION.....	1
1.1 Généralités.....	1
1.2 L'effet de serre.....	3
1.3 La demande énergétique mondiale.....	6
1.4 Les énergies alternatives.....	8
1.4.1 Les piles à combustibles H ₂ / O ₂ (PACs), historique et théorie.....	8
1.4.1.1 PAFC: «Phosphoric Acid Fuel Cell» ou pile à combustible à acide phosphorique.....	10
1.4.1.2 MCFC : «Molten Carbonate Fuel Cell» ou pile à combustible à carbonate fondu.....	11
1.4.1.3 SOFC : «Solid Oxide Fuel Cell» ou pile à combustible à oxyde solide ...	11
1.4.1.4 PEMFC : «Proton Exchange Membrane Fuel Cell» ou pile à combustible à membrane échangeuse de protons.....	13
1.4.2 L'énergie solaire.....	13
1.4.2.1 Le Soleil.....	13
1.4.2.2 Les piles solaires.....	15
1.4.2.3 Les semi-conducteurs et jonction semi-conducteur/électrolyte.....	25
1.5 Les ylures de phosphore.....	30
1.5.1 Historique.....	30
1.5.2 Réactivité et propriétés chimiques.....	32
1.6 Approche proposée.....	34
CHAPITRE II	
MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	37

2.1	Protocoles expérimentaux	37
2.1.1	Préparation des solvants et sel support utilisés pour les solutions électrolytiques.....	37
2.1.1.1	Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium EMITFSI.....	37
2.1.1.2	Préparation du mélange 1 :1 Éthylène carbonate-diméthylcarbonate EC-DMC	38
2.1.1.3	Préparation de l'acétonitrile ACN.....	39
2.1.1.4	Préparation du perchlorate de tétrabutylammonium TBAP.....	39
2.1.2	Synthèse des réactifs, ylures de phosphore, phosphines et sels de phosphonium	39
2.1.2.1	Synthèse du bromomalononitrile (I) BrCH(CN) ₂	39
2.1.2.2	Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamidure de potassium (II) KTFSI	40
2.1.2.3	Synthèse de l'iodure de (cyanométhyl)(triphényl)phosphonium (III) Ph ₃ PCH ₂ CNI	40
2.1.2.4	Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamidure de (cyanométhyl)(triphényl)phosphonium (IV) Ph ₃ PCH ₂ CNTFSI	41
2.1.2.5	Synthèse de l'iodure de (cyanométhyl)(triméthyl)phosphonium (V) Me ₃ PCH ₂ CNI.....	41
2.1.2.6	Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamidure de (cyanométhyl)(triméthyl)phosphonium (VI) Me ₃ PCH ₂ CNTFSI	42
2.1.2.7	Synthèse de l'iodure de (cyanométhyl)(triéthyl)phosphonium (VII) Et ₃ PCH ₂ CNI.....	42
2.1.2.8	Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamidure de (cyanométhyl)(triéthyl)phosphonium (VIII) Et ₃ PCH ₂ CNTFSI.....	43
2.1.2.9	Synthèse du chlorure de (cyanométhyl)(triméthyl)phosphonium (IX) Me ₃ PCH ₂ CNCl.....	43
2.1.2.10	Synthèse du chlorure de (cyanométhyl)(triéthyl)phosphonium (X) Et ₃ PCH ₂ CNCl	44
2.1.2.11	Synthèse du 2-(triméthyl-λ ⁵ -phosphanylidene)-acétonitrile (XI) Me ₃ PCHCN.....	44

2.1.2.12	Synthèse du 2-(triéthyl- λ^5 -phosphanylidene)-acétonitrile (XII) Et ₃ PCHCN	45
2.1.2.13	Synthèse du bromure de (dicyanométhyl)(triphényl)phosphonium (XIII) Ph ₃ PCH(CN) ₂ Br.....	45
2.1.2.14	Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl] méthanesulfonamidure de (dicyanométhyl)(triphényl)phosphonium (XIV) Ph ₃ PCH(CN) ₂ TFSI.....	46
2.1.2.15	Synthèse du 2-(triphényl- λ^5 -phosphanylidene)-malononitrile (XV) Ph ₃ PC(CN) ₂	46
2.1.2.16	Synthèse du cyanodiphénylphosphine (XVI) Ph ₂ PCN	47
2.1.2.17	Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl] méthanesulfonamidure de cyanodiphénylphosphonium (XVII) Ph ₂ PH(CN)TFSI	47
2.1.2.18	Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl] méthanesulfonamidure de triphénylphosphonium (XVIII) Ph ₃ PHTFSI.....	48
2.1.3	Préparation des solutions électrolytiques.....	48
2.2	La voltampérométrie cyclique (VC).....	52
2.2.1	Théorie.....	52
2.2.2	Procédure de polissage des électrodes et montage expérimental	61
2.3	La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	63
2.3.1	Théorie.....	63
2.3.2	Montage expérimental	69
2.4	La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	70
2.5	La viscosimétrie	71
CHAPITRE III		
ROUTE SYNTHÉTIQUE ET CARACTÉRISATIONS CHIMIQUES		73
3.1	Route synthétique.....	73
3.2	Caractérisations chimiques par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	81
3.2.1	Caractérisations ¹ H et ³¹ P des sels de phosphonium et des ylures de phosphore	81
3.2.2	Caractérisations ¹ H et ³¹ P des mélanges de sel de phosphonium et phosphine ou ylure de phosphore	96

CHAPITRE IV	
CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES ET RHÉOLOGIQUES	102
4.1 Conductivité ionique totale des solutions électrolytiques	102
4.2 Viscosité des solutions électrolytiques.....	113
CHAPITRE V	
CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES	117
5.1 Voltampérométrie cyclique.....	117
5.1.1 Mélange α	117
5.1.2 Mélanges β et γ	131
5.1.3 Mélange ε	142
5.1.4 Mélange ϕ	150
CHAPITRE VI	
CONCLUSION	152
6.1 Conclusions.....	152
6.2 Travaux futurs	155
RÉFÉRENCES.....	157

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Production des principaux CFCs entre 1980 et 1998.....	2
Figure 1.2	Spectre théorique du CO ₂ gazeux	5
Figure 1.3	Modes normaux de vibration du CO ₂ calculés à la figure 1.2.....	5
Figure 1.4	Modes normaux de vibration de l'eau.....	6
Figure 1.5	La consommation énergétique par habitant* du Québec ainsi que des principaux pays industrialisés (2002).....	6
Figure 1.6	a) Prix de l'électricité pour la clientèle résidentielle dans différentes villes d'Amérique du Nord en 2005 et b) exportations nettes d'électricité d'Hydro-Québec (1981-2005).....	7
Figure 1.7	Consommation d'énergie au Québec en 2003 : a) bilan énergétique et b) consommation d'énergie par secteur et selon la source.....	8
Figure 1.8	Représentation schématique d'une pile à combustible utilisant l'hydrogène comme combustible et l'oxygène comme comburant.....	9
Figure 1.9	Représentation schématique d'une SOFC à 1000 °C.....	12
Figure 1.10	Le spectre solaire (ISO AM 1.5).....	15
Figure 1.11	a) Fonctionnement d'une cellule photoélectrochimique effectuant l'électrolyse photoassistée de l'eau avec un semi-conducteur de type n ; b) position énergétique sur l'échelle des potentiels des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs, et de quelques couples redox dans l'eau.....	16
Figure 1.12	Représentation schématique de la CPE de Gerischer et Goberecht sous illumination ainsi que la réaction de photodécomposition du semi-conducteur. E _c : énergie du bas de la bande de conduction ; E _v : énergie du haut de la bande de valence ; E _f : niveau de Fermi ; E _g : bande interdite ; h ⁺ : trou photogénéré	18
Figure 1.13	Structure des molécules CsT et T ₂	19

- Figure 1.14 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque avec une teinture photosensible ancrée à la surface d'un semi-conducteur à large bande interdite, tel que le TiO_222
- Figure 1.15 Résumé des phénomènes se passant avant l'injection électronique dans le semi-conducteur. S_0 = niveau fondamental, S_1 = premier niveau excité singulet, T_1 = premier niveau excité triplet, VL = niveaux vibrationnels, BC = bande de conduction, BV = bande de valence, E_g = bande interdite, ISC = « inter system crossing ».....24
- Figure 1.16 Représentation schématique d'un semi-conducteur intrinsèque au zéro absolu : BC = bande de conduction vide, BV = bande de valence remplie d'électrons, E_g = bande interdite, E_C = niveau inférieur de la bande de conduction, E_V = niveau supérieur de la bande de valence, E_F = niveau de Fermi.....26
- Figure 1.17 Représentation schématique de semi-conducteurs ainsi que leur distribution de Fermi-Dirac : a) non dopé ; b) de type n et c) de type p . Les zones grises sont remplies d'électrons.....28
- Figure 1.18 Établissement de l'équilibre des niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte : a) avant la jonction et b) après la jonction. $E_{F,sc}$ = niveau de Fermi du semi-conducteur ; $E_{F,el}$ = niveau de Fermi du couple redox R/R^+29
- Figure 1.19 Diagramme énergétique de l'interphase semi-conducteur/électrolyte.....29
- Figure 1.20 Structures canoniques d'un ylure de phosphore.....32
- Figure 1.21 Stratégie de synthèse des ylures de phosphore selon la méthode dite sel.....32
- Figure 1.22 Classification des ylures de phosphore selon la nature des groupements ou atomes reliés au phosphore ou au carbone du lien $P=C$33
- Figure 2.1 Variation du potentiel en fonction du temps décrivant la technique de la voltampérométrie cyclique.....53
- Figure 2.2 Voltampérogramme cyclique obtenu à une électrode de platine pour le système réversible $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ dissous dans une solution aqueuse contenant KCl 1 M. Vitesse de balayage = 100 mV s^{-1}54
- Figure 2.3 Concentration des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à la surface d'une électrode de platine en fonction de la distance de séparation de l'électrode lors d'un voltampérogramme cyclique semblable à celui de la figure 2.2.....56

Figure 2.4	Effet d'un sel support (KCl 1 M) sur la réversibilité du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à 5 mM en milieu aqueux à une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} . GC : carbone vitreux.....	60
Figure 2.5	Montage expérimental pour les mesures électrochimiques : a) potentiostat, b) agrandissement de c) cellule électrochimique.....	63
Figure 2.6	Circuit équivalent de Randles pour une cellule électrochimique simple. R_p : résistance due à la polarisation ; C_{DL} : capacité attribuée à la double couche électrique ; R_Ω : résistance non-compensée de la solution comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.....	64
Figure 2.7	Représentation d'un voltage alternatif (vecteur en rotation) : $e = E \sin \omega t$	65
Figure 2.8	Diagramme montrant la relation entre le voltage et le courant alternatif à une fréquence ω	65
Figure 2.9	Graphiques a) de Bode et b) de Nyquist pour un système électrochimique simple.....	67
Figure 2.10	Diagramme de Nyquist pour une solution de KCl ($\sigma = 15000 \mu\text{S cm}^{-1}$) à 25°C . Trois mesures ont été réalisées.....	69
Figure 2.11	Montage expérimental utilisé pour les mesures de conductivités : a) potentiostat, b) générateur de fréquence, et c) microcellule de conductivité.....	70
Figure 3.1	Stratégie de synthèse dite «sel» pour les ylures de phosphore passant par la formation de sels de phosphonium.....	73
Figure 3.2	Mécanisme a) S_N2 et b) S_N1 pour la formation des sels de phosphonium.....	74
Figure 3.3	Stratégies et rendements de synthèse pour l'obtention des sels de phosphonium dont le contre-ion est le TFSI.....	74
Figure 3.4	Voie de synthèse pour l'obtention des ylures de phosphore c) triméthylés et d) triéthylés à partir des sels de phosphonium chlorés a) et b), respectivement.....	76
Figure 3.5	Formes de résonance de l'anion TFSI.....	77

Figure 3.6	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{CN})_2$ et expériences effectuées 4 jours plus tard; c) ^1H et d) ^{31}P du même échantillon dans CDCl_3 . Photos des solutions de l'ylure $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{CN})_2$ dans l'ACN anhydre : e) après dissolution et f) après 4 jours.....	79
Figure 3.7	Voie de synthèse pour le 2-(triphényl- λ^5 -phosphanylidene)-malononitrile, $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{CN})_2$	80
Figure 3.8	Mécanisme de la synthèse de l'iodure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, EMI^+I^- , servant à la préparation du sel fondu à température pièce EMITFSI.....	80
Figure 3.9	Spectre RMN ^1H du EMITFSI dans l'acétone- d_6	81
Figure 3.10	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel $\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$ dans CD_3CN	86
Figure 3.11	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P de l'ylure Me_3PCHCN dans CD_3CN	87
Figure 3.12	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel $\text{Et}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$ dans CD_3CN . Une précision doit être apportée à la figure 3.12b : la limite spectrale positive lors de l'expérience a été arrêtée à environ 44,0 ppm.....	88
Figure 3.13	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P de l'ylure Et_3PCHCN dans CD_3CN	89
Figure 3.14	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$ dans CDCl_3	90
Figure 3.15	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P de l'ylure commercial Ph_3PCHCN dans CDCl_3	91
Figure 3.16	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P de la phosphine Ph_2PCN dans CD_3CN	92
Figure 3.17	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel $\text{Ph}_2\text{PH}(\text{CN})\text{TFSI}$ dans CD_3CN	93
Figure 3.18	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel Ph_3PHTFSI dans CD_3CN	94
Figure 3.19	Voie de décomposition du bromomalononitrile.....	95
Figure 3.20	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel $\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{CN})_2\text{Br}$ dans CDCl_3	95
Figure 3.21	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel $\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{CN})_2\text{TFSI}$ dans CDCl_3	96
Figure 3.22	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du rapport 1-1 $\text{Ph}_3\text{PHTFSI}-\text{Ph}_3\text{P}$ dans CD_3CN	98
Figure 3.23	Équilibre en solution entre le complexe chargé et sa dissociation en phosphine et sel.....	99

Figure 3.24	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du rapport 1-1 $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI-Ph}_3\text{PCHCN}$ dans CD_3CN	100
Figure 3.25	Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du rapport 1-1 $\text{Et}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI-Et}_3\text{PCHCN}$ dans CD_3CN	101
Figure 4.1	Conductivités ioniques des solutions électrolytiques du mélange α dans a) ACN, b) EC-DMC et c) EMITFSI. Les deux premiers solvants contiennent un électrolyte support, du TBAP à 0,3 M.....	104
Figure 4.2	Conductivités ioniques des solutions électrolytiques du mélange β dans a) ACN, b) EC-DMC et c) EMITFSI. Les deux premiers solvants contiennent un électrolyte support, du TBAP à 0,3 M.....	107
Figure 4.3	Conductivités des solutions électrolytiques du mélange ϵ dans a) ACN et b) EC-DMC contenant chacun du TBAP à 0,3 M.....	110
Figure 4.4	Mécanisme de migration du complexe $[\text{Ph}_3\text{P-H-PPh}_3]^+$ en milieu organique en présence de PPh_3 sous l'effet d'un champ électrique.....	110
Figure 4.5	Viscosité et conductivité ionique des solvants EMITFSI et EC-DMC avec TBAP à 0,3 M en fonction de la température.....	114
Figure 4.6	Viscosité des différents rapports des mélanges a) α et b) ϵ et dans le EC-DMC TBAP à 0,3 M.....	116
Figure 5.1	Comparaison des voltampérogrammes cycliques (20 ^{ième} cycle) du mélange α pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$	118
Figure 5.2	Mécanisme de réduction du cation $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CN}$ selon la référence 93a.....	119
Figure 5.3	Mécanisme global électrochimique et chimique proposé pour l'ion $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CN}$ et l'ylure $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCN}$ dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.....	122
Figure 5.4	Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange α : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 ; c) le rapport 1-2 et d) le rapport 2-1 dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.....	124
Figure 5.5	Comparaison des voltampérogrammes cycliques (20 ^{ième} cycle) du mélange α pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M, à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$	125

- Figure 5.6 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange α : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 (Y-S) ; c) le rapport 1-2 (Y-S) et d) le rapport 2-1 (Y-S) dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M.....127
- Figure 5.7 Comparaison des voltampérogrammes cycliques (20^{ième} cycle) du mélange α pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans le EMITFSI à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$128
- Figure 5.8 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange α : a) et b) pour le rapport 1-1 (Y-S) ; c) le sel de phosphonium et d) le rapport 1-2 (Y-S) dans le EMITFSI.....130
- Figure 5.9 Comparaison des voltampérogrammes cycliques (20^{ième} cycle) du mélange β pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$132
- Figure 5.10 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange β : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 (Y-S) ; c) le rapport 1-2 (Y-S) et d) le rapport 2-1 (Y-S) dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.....133
- Figure 5.11 Comparaison des voltampérogrammes cycliques (20^{ième} cycle) du mélange γ pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$135
- Figure 5.12 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange γ : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 (Y-S) ; c) le rapport 1-2 (Y-S) et d) le rapport 2-1 (Y-S) dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.....136
- Figure 5.13 Comparaison des voltampérogrammes cycliques (20^{ième} cycle) du mélange β pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$138
- Figure 5.14 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange β : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 (Y-S) ; c) le rapport 1-2 (Y-S) ; et d) le rapport 2-1 (Y-S) dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M.....139
- Figure 5.15 Comparaison des voltampérogrammes cycliques (20^{ième} cycle) du mélange β pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans le EMITFSI à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$140

- Figure 5.16 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange β : a) pour le sel de phosphonium et b) le rapport 1-1 (Y-S) dans le EMITFSI.....141
- Figure 5.17 a) Voltampérogramme cyclique⁹⁵ de PPh_3 à 4,0 mM avec NaClO_4 à 0,2 M dans l'ACN à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ et b) comparaison des voltampérogrammes cycliques du mélange ϵ , pour la phosphine (PPh_3), le sel de phosphonium ($\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H TFSI}^-$) et le rapport 1-1 (P-S) dans l'ACN avec TBAP, à 0,3 M à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$142
- Figure 5.18 Étude de la plage de potentiel de la solution de la phosphine (PPh_3) du mélange ϵ (voir tableau 2.5) où prennent part les processus électrochimiques : a) oxydation de PPh_3 ; b) réduction de l'un des produits formés en a ; c) oxydation du complexe formé par PPh_3 et le cation phosphonium ($\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H}$). Dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M, à $v = 1500 \text{ mV s}^{-1}$143
- Figure 5.19 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange ϵ : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 (P-S) ; c) le rapport 1-2 (P-S) et d) le rapport 2-1 (P-S) dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.....145
- Figure 5.20 Zones d'adsorption de l'hydrogène sur le platine. Voltampérogramme cyclique du H_2SO_4 à 0,1 M et $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$146
- Figure 5.21 Comparaison des voltampérogrammes cycliques du mélange ϵ pour le rapport 1-1 (P-S), la phosphine (PPh_3) et le sel de phosphonium dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$147
- Figure 5.22 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange ϵ : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 (P-S) ; c) le rapport 1-2 (P-S) et d) le rapport 2-1 (P-S) dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M.....149
- Figure 5.23 Comparaison des voltampérogrammes cycliques du mélange ϕ pour le rapport 1-1, la phosphine (Ph_2PCN) et le sel de phosphonium ($\text{Ph}_2\text{P}^+\text{HCN}$) dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M à $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$150
- Figure 5.24 Variation des courants de pic selon la plage de potentiel balayée à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ du mélange ϕ a) pour le sel de phosphonium et b) le rapport 1-1 (P-S) dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M.....151
- Figure 6.1 Structure de l'ylure de phosphore où R_1 et R_2 sont des positions qui permettraient de moduler les propriétés électrochimiques de l'ylure....155

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Durée de séjour des principaux GES.....	3
Tableau 1.2	Principales CPEs à base de CdSe étudiées jusqu'en 1986.....	21
Tableau 1.3	a) Rendement de conversion énergétique de différentes DSSCs employant des teintures photosensibles variées et le TiO ₂ comme substrat semi-conducteur; b) DSSCs employant un semi-conducteur autre que TiO ₂ . Tableaux tirés de la référence 44.....	24
Tableau 1.4	Choix des couples redox.....	36
Tableau 2.1	Solutions mères des différents ylures de phosphore et phosphines.....	49
Tableau 2.2	Solutions électrolytiques des différents rapports ylure (Y) / sel de phosphonium (S) du mélange α dans ACN, EC-DMC et EMITFSI.....	49
Tableau 2.3	Solutions électrolytiques des différents rapports ylure (Y) / sel de phosphonium (S) du mélange β dans ACN, EC-DMC et EMITFSI.....	50
Tableau 2.4	Solutions électrolytiques des différents rapports ylure (Y) / sel de phosphonium (S) du mélange γ dans ACN.....	50
Tableau 2.5	Solutions électrolytiques des différents rapports phosphine (P) / sel de phosphonium (S) du mélange ϵ dans ACN et EC-DMC.....	51
Tableau 2.6	Solutions électrolytiques des différents rapports phosphine (P) / sel de phosphonium (S) du mélange ϕ dans EC-DMC et EMITFSI.....	51
Tableau 2.7	Paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques de la figure 2.4 pour le système Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ à 5 mM à une électrode de platine et de carbone vitreux.....	60
Tableau 2.8	Classification des noyaux selon Z et N en RMN.....	71
Tableau 3.1	Déplacements chimiques des sels de phosphonium, phosphines et ylures de phosphore obtenus par RMN ¹ H et ³¹ P dans le CDCl ₃ ou le CD ₃ CN.....	82

Tableau 3.2	Déplacements chimiques des mélanges obtenus par RMN ^1H et ^{31}P dans le CD_3CN	97
Tableau 4.1	Mesures de conductivité ionique (σ) du mélange α à différentes températures dans trois solvants.....	112
Tableau 5.1	Données électrochimiques du mélange α dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.....	120
Tableau 5.2	Données électrochimiques du mélange α dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M.....	126
Tableau 5.3	Données électrochimiques du mélange α dans le EMITFSI.....	129
Tableau 5.4	Données électrochimiques du mélange β dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.....	132
Tableau 5.5	Données électrochimiques du mélange γ dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.....	135
Tableau 5.6	Données électrochimiques du mélange β dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M.....	137
Tableau 5.7	Données électrochimiques du mélange β dans le EMITFSI.....	141
Tableau 5.8	Données électrochimiques du mélange ϵ dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.....	144
Tableau 5.9	Données électrochimiques du mélange ϵ dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M.....	148

RÉSUMÉ

Les ylures de phosphore, employés comme catalyseur latent dans plusieurs réactions, trouvent aussi des applications dans des réactions d'intérêt biologique. Par exemple, leur utilisation dans des réactions de Wittig permet de synthétiser la vitamine A et d'autres caroténoïdes. Récemment, les ylures ont même été employés dans la réaction de Mitsunobu afin de remplacer le diéthylazodicarboxylate (DEAD). Le groupe du Professeur Benoît Marsan à l'UQÀM, qui développe depuis plusieurs années une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE), s'est penché sur la réactivité des ylures de phosphore. Il a déjà été démontré, par voltampérométrie cyclique (VC), que la réduction électrochimique de certains sels de phosphonium mène à la formation de leur ylure correspondant. Ces comportements permettent de croire qu'il serait possible d'élaborer des couples redox organiques à partir de mélanges électrolytiques composés d'ylures de phosphore et de leur sel de phosphonium correspondant. La conception de nouveaux couples redox pour les CPEs et les cellules sensibilisées par un colorant, ou mieux connues sous le nom de piles de "type Grätzel", doit permettre l'amélioration de plusieurs points. Deux des principaux problèmes sont la faible conductivité ionique ainsi que la trop forte absorption de la lumière visible (empêchant celle-ci de se rendre à l'électrode photoactive) par le milieu électrolytique qui constitue l'une des composantes de la pile solaire qui limite son rendement de conversion d'énergie. Le système électrolytique ylure/sel pourrait grandement améliorer la conductivité ionique du milieu électrolytique, considérant la possibilité d'un échange de proton entre le sel et l'ylure, dont le mécanisme de migration de charges serait alors analogue au mécanisme de Grotthus dans l'eau.

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, des mélanges électrolytiques basés sur des ylures de phosphore (Ph_3PCHCN , Me_3PCHCN et Et_3PCHCN) en présence de leur sel de phosphonium correspondant ont été étudiés et comparés à des mélanges électrolytiques composés de phosphines (Ph_3P et Ph_2PCN), elles aussi en présence de leur sel de phosphonium. Tout d'abord, les ylures, les phosphines et les sels ont été synthétisés puis caractérisés chimiquement par spectroscopie RMN proton et phosphore. Par la suite, des mélanges ylure/sel et phosphine/sel de quelques compositions (rapports ylure ou phosphine/sel) ont été réalisés dans les solvants suivants: acétonitrile, éthylène carbonate-diméthylcarbonate en rapport molaire 1:1 (EC-DMC) et le sel fondu à température ambiante bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI). Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance montrent que ces systèmes sont bien conducteurs ($>1 \text{ mS cm}^{-1}$). Ces systèmes se sont avérés chimiquement et électrochimiquement stables sur une plage de température comprise entre 293 K et 353 K, en plus de présenter une faible coloration. Toutes ces propriétés sont recherchées pour améliorer la performance des systèmes électrolytiques, des CPEs et des piles de "type Grätzel". Les mesures de conductivité et de viscosité, ainsi que des expériences RMN ^{31}P , ont permis de

mieux comprendre les propriétés électrochimiques observées par VC. Cependant, il a aussi été démontré, par VC, que ces systèmes sont caractérisés par un mécanisme réactionnel irréversible ne permettant pas l'utilisation de ces mélanges en tant que couples redox. De plus, un mécanisme réactionnel associé aux réactions d'oxydation et de réduction observées par VC a été proposé dans ce travail.

Mots clés : Voltampérométrie cyclique, ylures de phosphore, conductivité, piles solaires.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Généralités

Depuis l'ère industrielle, la demande mondiale croissante en énergie associée à l'activité humaine a engendré l'altération de la composition de l'atmosphère terrestre en augmentant la quantité des gaz à effet de serre (GES). Ces derniers sont d'ailleurs connus pour leur capacité à capter la chaleur et la retourner par réflexion à la surface de la planète. Les conséquences de ce phénomène se traduisent par des changements climatiques, incluant une augmentation de la température globale ainsi que des événements climatiques de forts augures, tels que les tornades et les pluies diluviennes par exemple, dont leur apparition est de plus en plus fréquente. C'est en 1972, à Stockholm, qu'a eu lieu la première conférence des Nations Unies sur les problèmes environnementaux d'envergure mondiale et leurs impacts économiques.¹ En 1974, Molina et Rowland publièrent un article dans la revue prestigieuse *Nature* intitulé «Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalysed destruction of ozone».² Cet article mettait en évidence le mécanisme réactionnel radicalaire de dégradation de la couche d'ozone avec les composés chlorofluorocarbonés (CFCs) dans la stratosphère sous des conditions où les rayons UV sont très intenses :



Ce n'est qu'en septembre 1987 que le protocole de Montréal fut créé. Ce dernier traitait de la nécessité de la part des gouvernements de réduire de 50% la production des CFCs par rapport

à 1986 pour les années 1987 à 1990.³ La figure 1.1 montre l'évolution de la production des principaux CFCs entre 1980 et 1998. Il est à noter que certains composés ont été réduits alors que d'autres ont connu une augmentation de production. Le protocole de Montréal fut renforcé en 1990 par l'Amendement de Londres qui prévoyait l'enragement des principaux CFCs pour l'an 2000. L'accord de Copenhague a avancé la date butoir à 1996 et a prévu une période de grâce de dix ans pour les pays en voie de développement. La raison majeure de ces actions fut la découverte dramatique d'un trou dans la couche d'ozone au-dessus du pôle Sud.³ En effet, une chute d'environ 50 % de l'ozone totale a été enregistrée au printemps entre 1956 et 1992 en Antarctique. Déjà au prise avec ce sérieux problème environnemental, le monde fait face aujourd'hui à une autre crise d'envergure : la croissance incessante de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère. Cette ascension fulgurante provient majoritairement de la combustion des différentes sources de combustibles fossiles, d'hydrocarbures et de charbon.

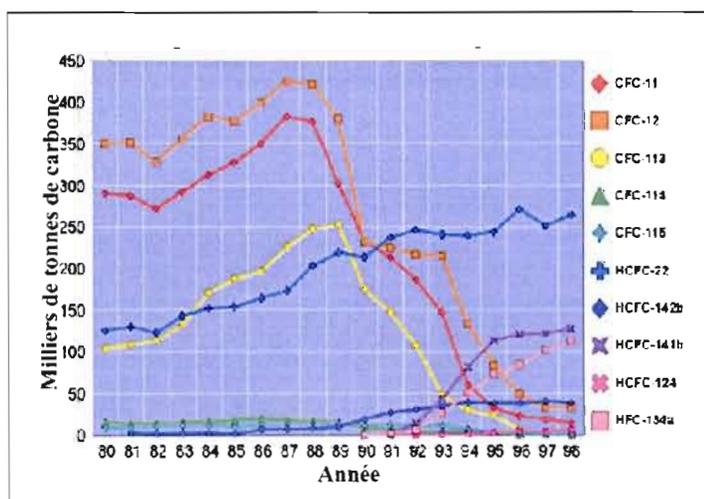


Figure 1.1 Production des principaux CFCs entre 1980 et 1998.⁴

Tableau 1.1
Durée de séjour des principaux GES³

GES	Formule	Durée de séjour (ans)
Dioxyde de carbone	CO ₂	50 - 200
Méthane	CH ₄	10 - 12
Peroxyde d'azote	N ₂ O	120 - 150
Dichlorodifluorométhane (CFC-12)	CCl ₂ F ₂	102 - 130
Chlorodifluorométhane (HCFC-22)	CHClF ₂	12,1
Tétrafluorure de carbone	CF ₄	50 000
Hexafluorure de soufre	SF ₆	3 200

Le tableau 1.1 indique la durée de vie des principaux GES dans l'atmosphère dont le CO₂ qui est de 50 à 200 ans. Ce constat fut à l'origine de l'élaboration du protocole de Kyoto en décembre 1997 où 38 pays industrialisés, dont le Canada, s'obligeaient à réduire la production des GES, principalement le CO₂, de 5,2% par rapport à 1990 pour les années 2008 - 2012.¹ Selon la majorité des climatologues, lorsque la concentration de CO₂ atmosphérique doublera, il ne sera pas possible d'empêcher une augmentation de la température terrestre moyenne de 1,5°C à 4,5°C, même si toutes les sources d'émission de dioxyde de carbone d'origine anthropique cessent du jour au lendemain, considérant une durée de vie de minimale de 50 ans dans l'atmosphère.⁴

1.2 L'effet de serre

Dans la section précédente, il a été question de la contribution des GES à l'effet de serre. Mais, qu'est-ce que l'effet de serre ? L'atmosphère terrestre est transparente au rayonnement visible du soleil, mais capte en partie le rayonnement infrarouge émis par la surface de la Terre. Ce phénomène repose sur les principes de la spectroscopie infrarouge. La majorité des gaz atmosphériques sont incapables d'absorber les radiations infrarouges

puisqu'ils ne respectent pas deux principes fondamentaux pour l'absorption électromagnétique de ce type³ :

- 1) Lorsqu'une radiation est absorbée par une molécule, une transition quantique se passe, impliquant un mouvement de la part des électrons ou du noyau ; l'énergie de cette radiation doit être supérieure ou égale à ladite transition. La partie infrarouge du spectre solaire fait intervenir les différents modes de vibration que peuvent avoir les différents noyaux de la molécule. Il est donc facile de comprendre que l'argon, troisième gaz en importance pour sa composition atmosphérique (0,9%), est un gaz monoatomique qui ne peut absorber les radiations infrarouges puisqu'il n'y a pas de mode de vibration observé. Par le fait même, ce gaz n'est pas un GES.
- 2) Le deuxième principe fait intervenir un changement du champ électrique de la molécule, modifiant son moment dipolaire électrique. Par conséquent, les molécules diatomiques homonucléaires, telles que O_2 et N_2 , ne sont pas actives en infrarouge, c'est-à-dire qu'elles n'interagissent pas avec l'onde électromagnétique en question. Par contre, les molécules hétéronucléaires, comme le monoxyde de carbone (CO), sont actives en infrarouge.

Pour les molécules polyatomiques, à priori toute la molécule vibre si une de ses liaisons commence à vibrer, la vibration se propageant alors au reste de la molécule. En réalité, il est possible d'isoler des modes de vibration indépendants les uns des autres : les modes normaux. Dans un premier temps, une molécule de N atomes possède $3N$ degrés de liberté. Cependant, trois d'entre eux correspondent à des translations globales et trois autres (pour des molécules non-linéaires) à des rotations globales. Il y a donc $3N - 6$ modes de vibration indépendants pour une molécule non-linéaire. Pour une molécule linéaire, il n'existe que deux modes de rotation globaux selon les deux axes orthogonaux à l'axe principal ; cette molécule possède donc $3N - 5$ modes de vibration. L'exemple du CO_2 donne $(3 \times 3 - 5) = 4$ modes dont deux ont le même nombre d'onde d'après le spectre théorique illustré à la figure 1.2. La figure 1.3 présente les trois modes normaux de vibration de ce gaz.

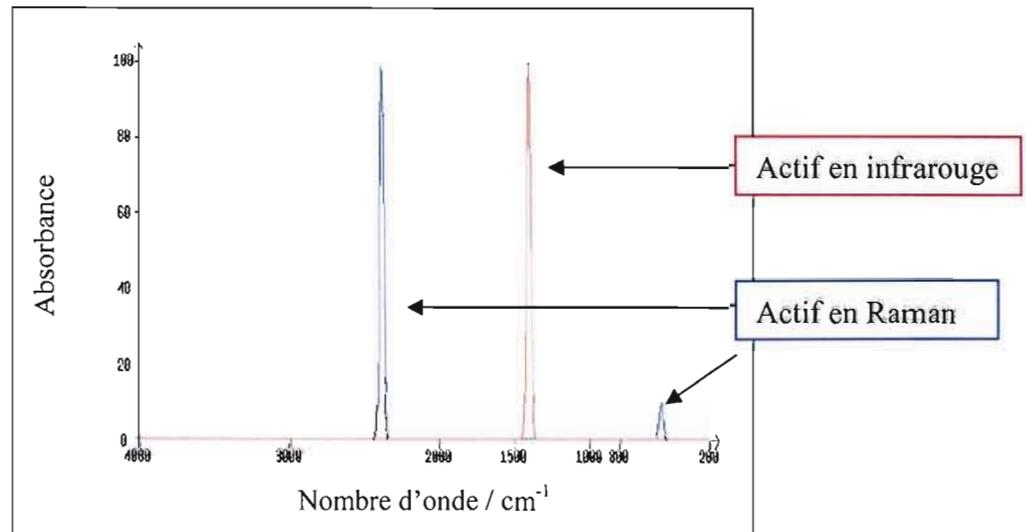


Figure 1.2 Spectre théorique CO₂ gazeux.⁵



Figure 1.3 Modes normaux de vibration du CO₂ calculés à la figure 1.2.

La vapeur d'eau peut être considérée comme un GES puisque ses trois modes normaux de vibration sont actifs en infrarouge (voir figure 1.4). L'eau ne se retrouve pas dans le tableau 1.1, puisque sa concentration dans l'atmosphère varie grandement d'une place à l'autre et à travers le temps. Par contre, si la température globale terrestre augmente dû à l'augmentation des GES dans l'atmosphère, il est assuré que la pression de vapeur de l'eau va augmenter. Cela aura pour conséquence d'accroître la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère, favorisant ainsi une augmentation plus importante de température.

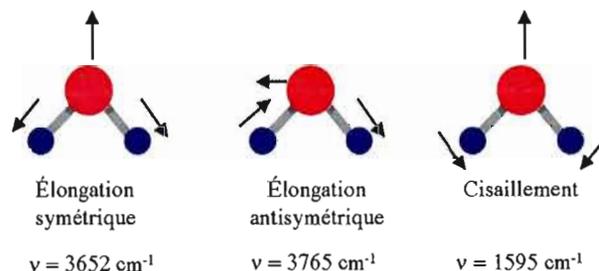


Figure 1.4 Modes normaux de vibration de l'eau.⁶

1.3 La demande énergétique mondiale

Depuis le début de l'ère industrielle, l'accroissement de la prospérité des nations dépend de leur accessibilité aux différentes sources d'énergie, qu'elles proviennent de la combustion du pétrole, de la fission nucléaire ou de l'hydroélectricité. En 1944, le gouvernement québécois, dirigé alors par Adélar Godbout, nationalise les actifs de la «Montreal Light Heat and Power» et crée la Commission hydroélectrique du Québec, mieux connue sous le nom d'Hydro-Québec. Le Québec a pris ainsi le contrôle de la ressource hydraulique sur son territoire, pour protéger les intérêts des consommateurs québécois et utiliser l'hydroélectricité comme levier de développement économique.⁷ La figure 1.5 montre que les pays d'Amérique du Nord, incluant le Québec, sont les pays industrialisés les plus énergivores.

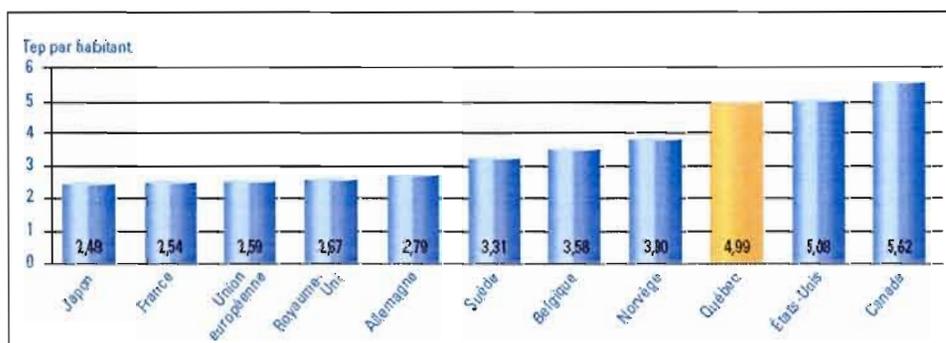


Figure 1.5 La consommation énergétique par habitant* du Québec ainsi que des principaux pays industrialisés (2002).⁷

* La consommation d'énergie totale, toutes formes d'énergie confondues, est le plus souvent mesurée en tonnes équivalent pétrole (tep). La tonne équivalent pétrole correspond à 107 kilocalories (kcal).

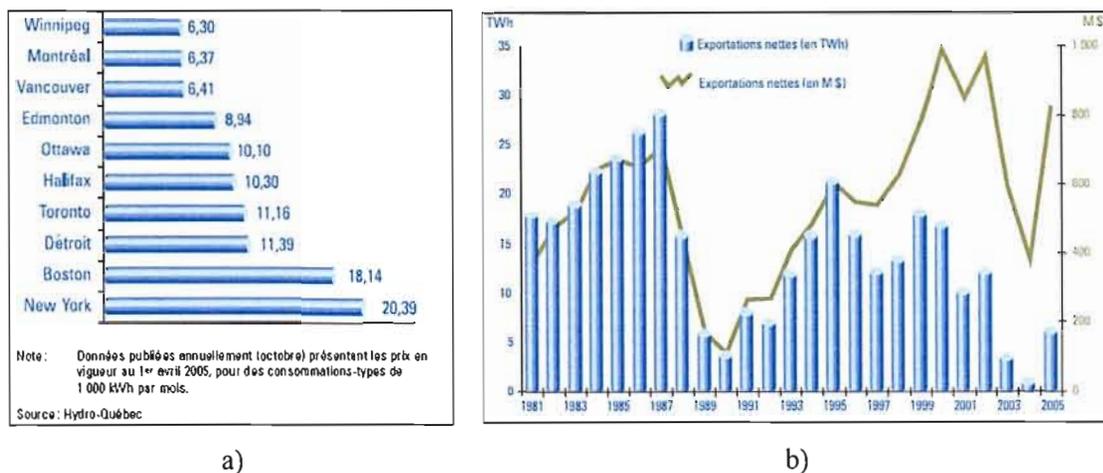


Figure 1.6 a) Prix de l'électricité pour la clientèle résidentielle dans différentes villes d'Amérique du Nord en 2005 et b) exportations nettes d'électricité d'Hydro-Québec (1981-2005).⁷

Cette abondante richesse naturelle, qu'est l'eau, a permis à la belle Province de se développer économiquement et surtout d'offrir aux foyers québécois un prix tarifaire des plus compétitifs en Amérique du Nord (Figure 1.6 a) en plus d'aller chercher des revenus en exportant son électricité (Figure 1.6 b). En Ontario, comme en Nouvelle-Angleterre et dans l'État de New York, les besoins d'électricité actuels et prévisibles sont en forte croissance. Au cours des derniers mois, plusieurs documents publics sont venus confirmer l'importance des besoins en électricité des marchés voisins du Québec. Dans un rapport remis le 9 décembre 2005 à la ministre de l'Énergie de l'Ontario, l'Office de l'électricité de l'Ontario évalue à 24 000 MW les besoins de nouvelles capacités d'ici 2025. Selon l'«Energy Information Administration» (une division du «Department of Energy» du gouvernement fédéral américain), la région du nord-est des États-Unis aura besoin de 12 400 MW de capacité additionnelle d'ici 2025.⁷ Le Québec a donc dans sa mire ces deux clients pour s'assurer des revenus pour les années à venir. De plus, la société d'État québécoise se donne comme défi de répondre à ces besoins tout en limitant substantiellement les émissions de GES, en respect avec le protocole de Kyoto. Cependant, le Québec n'est pas blanc comme neige sur les émissions des GES. Deux facteurs sont rattachés : les projets hydroélectriques sont souvent associés à la déforestation, qui par conséquence indirecte contribue à une augmentation des GES puisqu'il y a moins de végétation qui peuvent, par le processus de photosynthèse, consommer le CO₂.

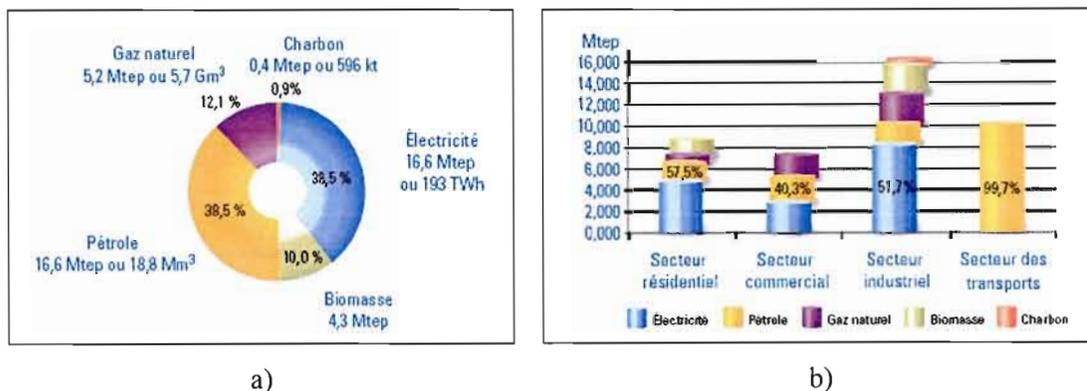


Figure 1.7 Consommation d'énergie au Québec en 2003 : a) bilan énergétique et b) consommation d'énergie par secteur et selon la source.⁷

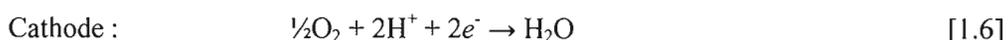
L'autre facteur est celui de l'importation du pétrole, notamment pour le secteur du transport. Il est bien connu que la réaction de combustion des énergies fossiles dégage du CO₂ et du CO lors d'une mauvaise combustion, deux gaz à effet de serre. La figure 1.7 illustre le bilan énergétique ainsi que la consommation d'énergie par secteur et selon la source au Québec en 2003. Des cinq sources d'énergie utilisées, l'électricité et le pétrole occupent le premier rang, représentant chacune 38,5 % de la consommation totale ; le gaz naturel suit avec 12,1 %.

1.4 Les énergies alternatives

1.4.1 Les piles à combustibles H₂ / O₂ (PACs), historique et théorie

La combustion n'est pas la seule voie pour extraire de l'énergie utilisable des carburants chimiques ; de l'électricité peut être obtenue directement à l'aide d'une pile à combustible (PAC). L'origine de la première PAC date du milieu du 19^e siècle et son principe fut décrit pour la première fois par William Grove en 1839.⁸ De l'acide sulfurique dilué comme électrolyte, de l'oxygène à la cathode et de l'hydrogène à l'anode furent employés à la température ambiante. À ce moment, aucune batterie conventionnelle de type «plomb - acide» ou «Leclanché» n'était disponible.⁹ La pile à combustible fut définie comme étant «... un dispositif qui convertit l'énergie chimique contenue dans les réactifs (un

carburant et un oxydant) en électricité de bas voltage en courant continu.»¹⁰ Tout comme les piles primaires (ex : piles alcalines Zn | MnO₂) et les piles rechargeables ou secondaires (ex : Pb | PbO₂), les PACs convertissent l'énergie chimique en électricité par des réactions d'oxydo-réduction. Par contre, à la différence des piles conventionnelles, les PACs ne consomment pas les matériaux d'électrodes, ce qui leur permet de fonctionner tant et aussi longtemps que l'alimentation en combustible et en comburant est assurée. La figure 1.8 illustre la représentation schématique d'une pile H₂ / O₂ où l'hydrogène est oxydé à l'anode, libérant des électrons qui passent à travers le circuit externe pour ensuite réduire l'oxygène à la cathode en présence des protons :



La réaction [1.7] est la même que la réaction de combustion de l'hydrogène sauf qu'ici l'énergie se retrouve sous forme d'électricité au lieu de chaleur ; de la chaleur est également produite. Cette réaction est tout simplement l'inverse de la réaction d'électrolyse de l'eau où de l'hydrogène et de l'oxygène sont produits aux électrodes.

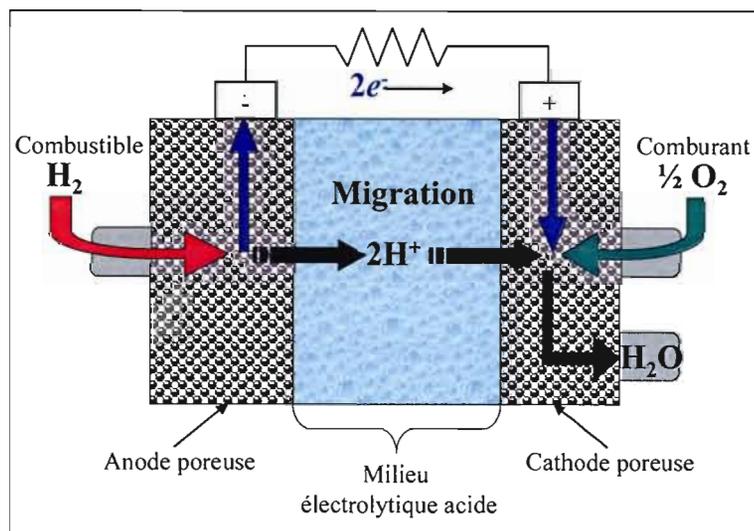


Figure 1.8 Représentation schématique d'une pile à combustible utilisant l'hydrogène comme combustible et l'oxygène comme comburant.

Puisqu'une grande partie de l'énergie produite est sous forme d'électricité, l'efficacité de la pile n'est pas limitée par la quantité de chaleur générée, comme dans le cas d'un moteur à combustion interne limité par le cycle de Carnot. Cependant, l'efficacité théorique n'est atteinte que si aucun courant n'est soutiré du système. Dans ces conditions d'équilibre, la force électromotrice standard de la pile est de 1,23 V. L'utilisation de l'électricité produite dans un circuit externe a pour conséquence de diminuer cette valeur en raison des pertes associées aux phénomènes suivants :

- La lenteur de la cinétique des réactions aux électrodes (surtension d'activation).
- La résistance causée par le mouvement des ions dans le milieu électrolytique situé entre les deux électrodes (chute ohmique).
- Les problèmes de transfert des espèces réactives vers les électrodes (surtension de concentration).

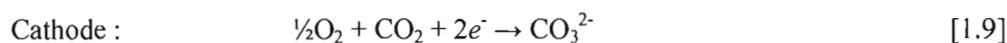
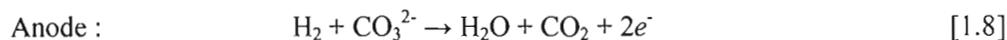
Ces résistances peuvent être diminuées, mais non éliminées, en optimisant l'ingénierie de la pile à combustible. Un paramètre permettant d'abaisser la résistance globale de la PAC est l'élévation de la température. De là, plusieurs types de PACs ont vu le jour.

1.4.1.1 PAFC: «Phosphoric Acid Fuel Cell» ou pile à combustible à acide phosphorique

Un second modèle de pile H_2 / O_2 fut développé dans le milieu des années 1960 et testés dans les années 1970. Puisque l'électrolyte employé est de l'acide phosphorique et qu'à température ambiante la conductivité ionique est basse, la température d'opération est de 150-210°C. Le transporteur de charge est toujours l'ion H^+ ; l'efficacité de la pile est de l'ordre de 40% pour la génération d'électricité. Ce type de pile a été énormément amélioré en stabilité, performance et coût de production¹¹ avant d'être commercialisé en 1995.^{3a}

1.4.1.2 MCFC : «Molten Carbonate Fuel Cell» ou pile à combustible à carbonate fondu

D'autres PACs, cette fois à base de carbonate fondu comme électrolyte dont la température d'opération est de 550-650°C, ont vu le jour.^{3a} Les propriétés chimiques et électrochimiques des carbonates alcalins fondus sont à l'origine de la spécificité et de l'intérêt de ce type de pile. Ces sels forment, à partir d'éléments abondants dans la nature et non-toxiques, des mélanges eutectiques à point de fusion relativement bas (488°C pour $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3$ à un pourcentage molaire 62 :38) caractérisés par une conductivité ionique élevée (1,3 à 2,5 S cm^{-1} à 700°C). Ce milieu électrolytique est relativement stable, non-volatil et possède une température opératoire de 650°C qui favorise l'oxydation du combustible (H_2 , CO, gaz naturel, charbon gazéifié, etc.) et la réduction du comburant, soit l'oxygène. Un avantage de ce type de pile est qu'il est possible d'utiliser des matériaux d'électrodes moins dispendieux et reconnus comme étant moins catalytiques que le platine à température ambiante, tel que le nickel. Les réactions aux électrodes sont présentées ci-dessous :

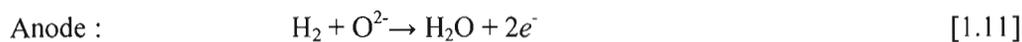


Bien que les carbonates prennent part aux réactions, la composition du milieu électrolytique demeure inchangée et le CO_2 formé à l'anode est reconstitué à la cathode. La nature et la morphologie de tous les matériaux impliqués doivent être améliorées afin d'atteindre des durées de vie supérieures à 40 000 heures à coût compétitif.

1.4.1.3 SOFC : «Solid Oxide Fuel Cell» ou pile à combustible à oxyde solide

Les piles à combustible à oxyde solide sont des piles dont la température de fonctionnement est la plus élevée, aux alentours de 800-1000 °C. De telles températures sont nécessaires pour assurer une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte (oxyde solide).¹² La première SOFC fut construite en 1937 par Baur et Preis et opérait à une température de 1000 °C.¹³ Dans cette pile, du $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ (90 :10 % massique) ou du $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (85 :15 %

massique) fut utilisé comme électrolyte. Ce fut Nernst, en 1899, qui découvrit le premier que le ZrO_2 avec 15 % Y_2O_3 était un oxyde solide ionique conducteur.¹⁴ Aujourd'hui, l'électrolyte généralement utilisé est un composé de $ZrO_2 - Y_2O_3$ à 8-10 % molaire de Y_2O_3 , symbolisé YSZ pour «yttria stabilized zirconia». Cette céramique présente une conductivité ionique de l'ordre de $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Par nature, l'oxyde YSZ n'est pas un conducteur ionique des ions O^{2-} . Cependant, il est bien connu que cette conductivité ionique est acquise par la création de défauts anioniques, qui sont en fait une substitution partielle des cations Zr^{4+} par Y^{3+} qui cause une déficience en oxygène pour compenser la charge. Le principe d'opération d'une SOFC est représenté à la figure 1.9 et les réactions suivantes s'y produisent :



Les différents éléments de la pile ont fait l'objet de nombreuses études, tout comme les types de conception de ces piles. Mentionnons seulement les matériaux d'électrodes typiques employés, soit Ni- $ZrO_2(Y_2O_3)$ à l'anode et $LaMnO_3$ dopé à la cathode. Il est utile d'indiquer que la température élevée de fonctionnement de la pile SOFC limite beaucoup le nombre de matériaux utilisables.

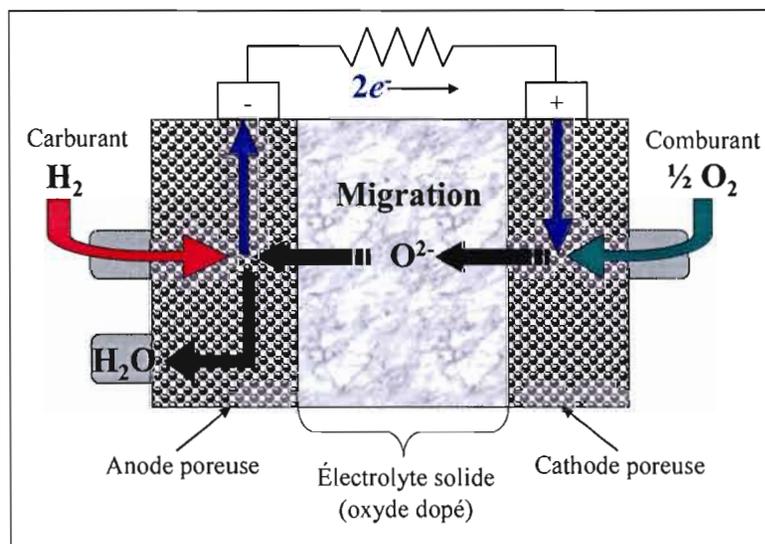


Figure 1.9 Représentation schématique d'une SOFC à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.4.1.4 PEMFC : «Proton Exchange Membrane Fuel Cell» ou pile à combustible à membrane échangeuse de protons

La principale caractéristique de la PEMFC est l'utilisation d'une membrane organique sélective aux protons, qui joue le rôle d'électrolyte et de séparateur physique entre les deux électrodes d'une cellule élémentaire. Il est à noter que puisque les membranes ne sont pas résistantes à hautes températures, les PEMFCs sont limitées à des températures inférieures à 100 °C. À ces températures, l'usage de bons catalyseurs devient crucial pour atteindre une bonne conversion électrochimique. Comme les autres PACs présentés précédemment, le coeur de la PEMFC est alimenté en hydrogène à l'anode et en oxygène ou air à la cathode. L'hydrogène est oxydé et une migration de protons se produit à travers la membrane sélective, jusqu'à la cathode où a lieu la réduction de l'oxygène pour donner de l'eau. En général, la membrane est constituée de Nafion® qui est un copolymère de tétrafluoréthylène (teflon) et de perfluoro-3,6-dioxa-méthyl-7-octène-acide sulfonique.

Plusieurs désavantages de la pile sont à travailler, dont l'élaboration d'une membrane qui est moins chère que le Nafion®, ayant une meilleure résistance mécanique à plus hautes températures et pressions, et une meilleure étanchéité aux combustibles injectés à l'anode. De plus, les propriétés électrocatalytiques des matériaux d'électrodes doivent être améliorées, ainsi que la durée de vie de la pile (arrêt et redémarrage).

1.4.2 L'énergie solaire

1.4.2.1 Le Soleil

Il y a très longtemps, dans l'histoire de la Terre, l'accumulation des réservoirs fossiles (hydrocarbures) fut construite par la dégradation d'anciennes formes de vie en absence d'oxygène. Aujourd'hui, la plupart de l'énergie consommée par l'humanité provient de cette source sous forme d'énergie chimique. Le travail de plusieurs millions d'années s'épuise rapidement par notre rythme de vie très énergivore, sans mentionner les problèmes

environnementaux engendrés par la combustion des énergies fossiles discutées précédemment (voir sections 1.1 et 1.3). Une autre source d'énergie encore plus vieille que les énergies fossiles a donc attiré l'attention des scientifiques : l'astre qui permet tout simplement la vie sur la Terre, soit le Soleil. Celui-ci est la source ultime d'énergie en transformant à chaque seconde 637 millions de tonnes de dihydrogène pour créer 632 millions de tonnes d'hélium par fission nucléaire.¹⁵ Cette différence d'environ 5 millions de tonnes est transformée en énergie, qui elle, contribue à une élévation de la température autour de 6000 K à la surface de l'astre. Comme tout corps, le Soleil émet une radiation électromagnétique avec une distribution spectrale selon la température d'un corps noir. Pour un corps absorbant parfaitement, la loi de radiation de Planck décrit la distribution spectrale. Cette loi indique que lorsqu'un corps est chauffé, non seulement l'énergie totale de la radiation émise augmente, mais aussi le pic d'émission est déplacé à de plus courtes longueurs d'onde (la loi de déplacement de Wien).¹⁶

La figure 1.10 présente le spectre solaire sous les conditions AM 1.5, ou « air mass 1.5 », qui est le standard terrestre le plus utilisé. La densité de puissance maximale possible à la surface de la Terre est de 1353 W m^{-2} . Cette puissance est en absence de l'extinction atmosphérique et est référée comme étant la « *constante solaire* » ou bien « *air mass zero (AM 0)* ». Elle représente l'aire sous la courbe du spectre solaire dans ces conditions. Cependant, la présence dans l'atmosphère de l'ozone, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone abaisse cette densité de puissance maximale à environ 1000 W m^{-2} (mesurée avec un angle de 50° par rapport au zénith), causé par des phénomènes de dispersion et d'absorption. Cette mesure est la référence terrestre considérée comme étant AM 1.5. La possibilité d'exploiter cette énergie gratuite et renouvelable à la surface de la Terre a donc capté l'attention des scientifiques. Évidemment, n'importe quel appareil fonctionnant à l'énergie solaire doit, pour être efficace, bien s'assortir avec les propriétés optiques du spectre solaire (voir figure 1.10).¹⁶

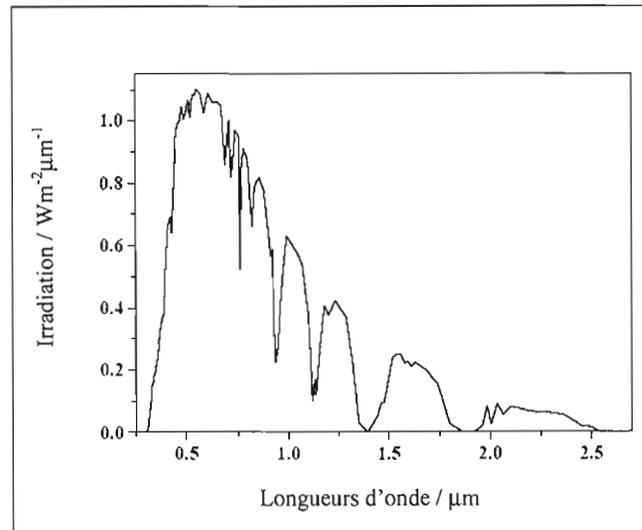


Figure 1.10 Le spectre solaire (ISO AM 1.5).¹⁶

1.4.2.2 Les piles solaires

La technique de fabrication des premières piles solaires fut mise au point au début des années 1960 dans le cadre du programme spatial américain. La nécessité d'une source d'énergie électrique fiable et durable fut à l'origine de la demande.¹⁷ Ces dispositifs sont le résultat d'une jonction solide-solide entre deux semi-conducteurs, l'un de type p dont les trous, ou la déficience en électrons, constitue les porteurs de charge majoritaires, et l'autre de type n où les électrons sont les porteurs de charge majoritaires. Cette jonction peut être faite entre deux semi-conducteurs de même nature (homojonction) ou différents (hétérojonction). La pile au silicium classique a été inventée en 1941 par Ohl et perfectionnée par Chapin, Fueller et Pearson en 1954.¹⁸ Par contre, la nécessité d'utiliser des monocristaux parfaits de silicium de grande pureté, obtenus par des méthodes de préparation complexes, rend le coût de fabrication très élevé et donc non recherché par l'industrie.

Plusieurs raisons ont contribué à l'accroissement de l'intérêt pour l'énergie solaire au début des années 1970, dont le développement des PACs au milieu des années 1960. En effet, la mise au point des systèmes d'énergie où le principal combustible est l'hydrogène est intéressante, mais il reste que ce gaz est très coûteux à produire proprement (sans émissions

de GES). Par exemple, l'électrolyse de l'eau n'est pas encore rentable pour l'industrie. Cette problématique fut à l'origine de la première cellule photoélectrochimique créée en 1972 par Fujishima et Honda.¹⁹ En effet, ceux-ci ont fourni l'évidence qu'une cellule constituée d'un système semi-conducteur|électrolyte|métal peut être employée pour réaliser l'électrolyse photoassistée de l'eau. La démonstration fut impressionnante malgré une embûche majeure qui a été rencontrée au niveau de l'absorption du rayonnement solaire incident. En effet, seulement une petite fraction du rayonnement est absorbée, expliquée par le comportement isolant (hiatus d'énergie ou bande interdite élevée, de l'ordre de 3,2 eV) du semi-conducteur TiO_2 utilisé à ce moment. La figure 1.11a présente le principe de fonctionnement de ce type de cellule employant un semi-conducteur de type n. Plusieurs obstacles doivent être vaincus pour améliorer la performance de la pile photoélectrochimique : i) la valeur de la bande interdite du semi-conducteur ne doit pas être idéalement plus élevée que 2,0 eV ; ii) la résistance à la dissolution et à la photo-corrosion du semi-conducteur doit être accrue ; iii) la position énergétique des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur par rapport au niveau des couples redox $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ et $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ du milieu électrolytique doit être optimisée.

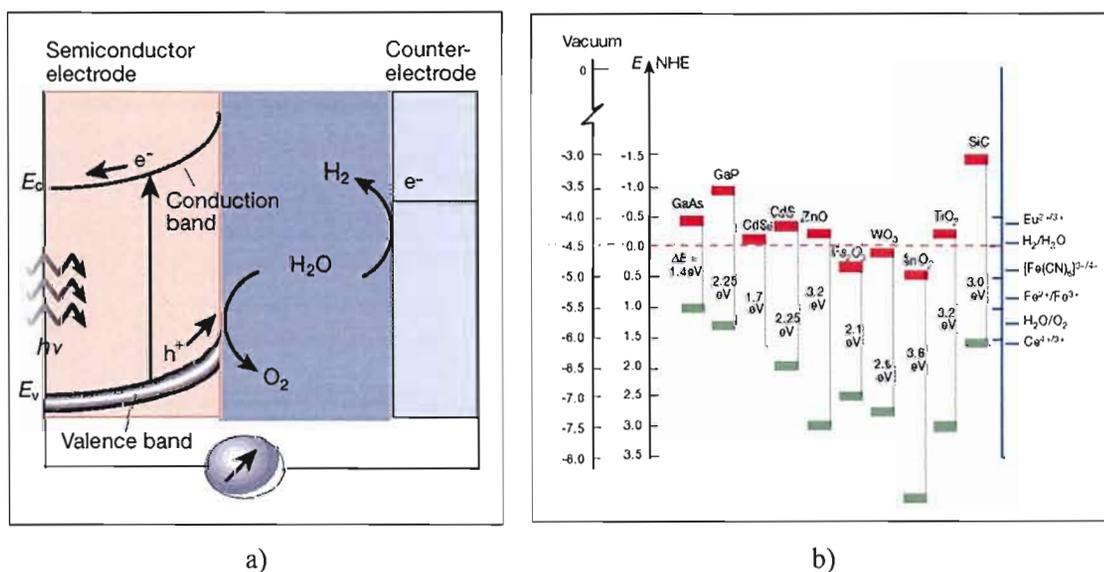


Figure 1.11 a) Fonctionnement d'une cellule photoélectrochimique effectuant l'électrolyse photoassistée de l'eau avec un semi-conducteur de type n ; b) position énergétique sur l'échelle des potentiels des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs, et de quelques couples redox dans l'eau. Figures tirées de la référence 20.

Un matériau d'électrode semi-conducteur qui a été grandement étudié par le passé fut l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pour les avantages suivants : bande interdite de 2,2 eV²¹, bonne stabilité pour une large gamme de pH²² et position de la bande de valence appropriée pour le dégagement de l'oxygène, comme il est possible de le constater à la figure 1.11b (bande de valence située à un potentiel plus positif que le potentiel du couple redox $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$). Par contre, ce matériau avait été qualifié d'inintéressant pour les applications pratiques puisqu'il a été déterminé que le haut taux de recombinaison des électrons photoexcités et des trous photogénérés causent une perte au niveau du rendement quantique (*photon-to-current conversion efficiency, IPCE*).^{21,22,23,24} Les mécanismes impliqués ont été la cible de plusieurs études.^{25,26,27} Il est accepté, de façon générale, que la recombinaison des électrons et des trous, la capture des électrons par les sites d'oxygène déficients et la petite mobilité des trous causent une basse conductivité et se traduisent par une faible photoactivité. La mobilité d'un électron a été calculée²⁷ comme étant moins de $10^{-2}\text{-}10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et la longueur de diffusion, déterminée par Kennedy et Frese,²³ comme étant de 2 à 4 nm. Cette dernière distance est d'environ 100 fois plus petite que celle de plusieurs autres oxydes. Les semi-conducteurs suivants, ainsi que l'impact de leur morphologie, ont fait l'objet de la thèse de Torbjörn Lindgren : WO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, InN et SnN_x .¹⁶ Dans un article publié en 2002, Lindgren et al.²⁸ présentent leur étude sur un nouveau design morphologique d'hématite qui est grandement basé sur la thèse de Lindgren ; il s'agit d'un réseau de nanotubes d'hématite « *hematite nanorod array* ». Des études récentes avaient démontré que cet oxyde ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sous sa morphologie de nanotube cristallin, peut être une voie pour l'augmentation du IPCE en minimisant la distance que les porteurs de charge minoritaires doivent parcourir par diffusion jusqu'à l'interface semi-conducteur|milieu électrolytique.^{21,23,29} Cependant, la conclusion du travail fut que la nouvelle morphologie de l'hématite présente une faible photoactivité causée par un haut taux de recombinaison entre les trous photogénérés et les électrons photoexcités, ainsi qu'une faible cinétique d'oxydation de l'eau à l'interface électrode|milieu électrolytique.

La conversion directe de l'énergie solaire en électricité a été rapportée pour la première fois en 1976 par Gerischer et Goberecht,³⁰ et par Ellis *et al.*³¹ Cette pile était constituée de *n*-CdSe monocristallin comme photoanode et de SnO_2 dopé (verre conducteur)

comme cathode, baignant tous deux dans un milieu électrolytique aqueux alcalin contenant le couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ qui est très bien connu des électrochimistes (voir figure 1.12). Dans cette cellule, les ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sont oxydés par les trous photogénérés à l'électrode semi-conductrice ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{h}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) qui diffusent vers la cathode transparente pour être réduits par les électrons provenant du circuit externe ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$). Aucune énergie chimique n'est donc produite, seulement une circulation d'électrons dans le circuit externe. La première cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) était donc née. La conversion énergétique était seulement de 5% et cette performance diminuait rapidement dû à la décomposition du semi-conducteur illuminé (voir figure 1.12). Suite à cette première CPE, la photoélectrochimie de plusieurs autres systèmes basés sur l'interface semi-conducteur|milieu électrolytique a fait l'objet d'études.^{32,33,34} Dans le but d'optimiser la conversion de l'énergie solaire en électricité de ce type de pile, il est primordial que les matériaux semi-conducteurs employés soient stables vis-à-vis de la dissolution chimique, de la corrosion électrochimique et de la photocorrosion.

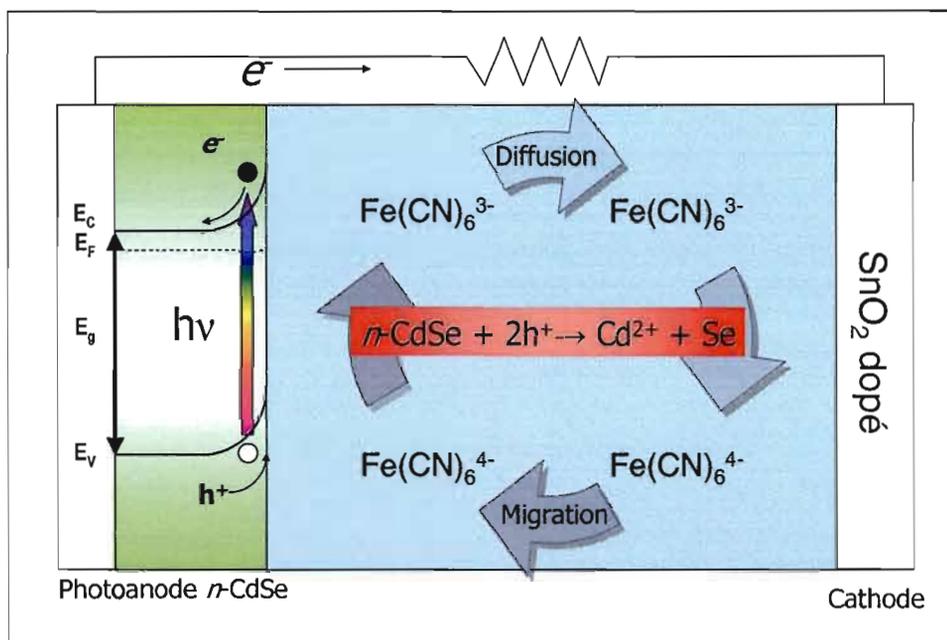


Figure 1.12 Représentation schématique de la CPE de Gerischer et Goberecht sous illumination ainsi que la réaction de photodécomposition du semi-conducteur. E_c : énergie du bas de la bande de conduction ; E_v : énergie du haut de la bande de valence ; E_f : niveau de Fermi ; E_g : bande interdite ; h^+ : trou photogénéré.

Le problème majeur des CPEs à base de séléniure de cadmium et autres chalcogénures est leurs instabilités électrochimique et photoélectrochimique. Les trous photogénérés qui arrivent à l'interface semi-conducteur|électrolyte sont de forts oxydants. Si la cinétique de réaction de ces trous avec le couple redox contenu dans le milieu électrolytique n'est pas assez rapide, alors l'électrode va s'oxyder elle-même et ainsi se décomposer. En effet, les trous peuvent briser les liens entre les atomes de la surface et de la masse du semi-conducteur, permettant par le fait même aux ions Cd^{2+} de se dissoudre en solution.¹⁷ La réaction de décomposition du séléniure de cadmium sous illumination se retrouve dans la figure 1.12. Un autre problème relié à cette pile, c'est que le film de sélénium formé en surface du semi-conducteur, qui s'épaissit avec le temps, rajoute une résistivité électrique à celle du CdSe, qui a une valeur de l'ordre de $10^6 \Omega \text{ cm}$ pour un film nanocristallin³⁵, rendant ainsi le transfert électronique de plus en plus difficile.

Le tableau 1.2 montre les principales CPEs à base de CdSe étudiés en date de l'année 1986. Après cette année, très peu d'études ont été réalisées en milieu aqueu en raison du problème de photocorrosion mentionné plus haut. Il y a quelques années, le laboratoire du professeur Benoît Marsan rapportait les résultats d'une étude sur une CPE entièrement solide basée sur la jonction entre une électrode polycristalline de n-CdSe et un électrolyte polymère contenant un couple redox transparent et très électropositif.³⁶ Les propriétés thermiques et électriques du copolymère à base de poly(oxyde d'éthylène) ou POE, modifié, complexé avec le couple redox 5-mercaptop-1-méthyltétrazolate de césium (CsT) et son disulfure (T_2) (voir figure 1.13), ont été communiquées dans un autre article.³⁷

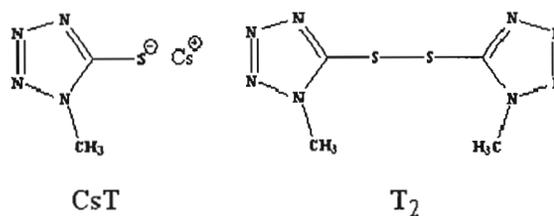


Figure 1.13 Structure des molécules CsT et T_2 .

Sous illumination (lumière blanche), la CPE de configuration $n\text{-CdSe}||(\text{POE modifié})_{12}$ $\text{CsT}/0,1 \text{ T}_2||\text{ITO}$ présente les caractéristiques suivantes : $i_{cc} = 891 \mu\text{A cm}^{-2}$, $V_{co} = 0,52 \text{ V}$, $ff = 0,37$ et une efficacité de conversion de 0,17 % pour une surface d'illumination de $0,5 \text{ cm}^2$ à une intensité incidente de 100 mW cm^{-2} . Par ailleurs, la pile est très stable sous illumination prolongée, ce qui constitue un gain appréciable par rapport aux systèmes en milieu aqueux. Dans ce système, le rapport molaire POE / CsT est de 12 et le rapport T_2 / CsT est de 0,1 ; ITO signifie «indium-tin oxide» ou oxyde d'indium dopé à l'étain, un verre conducteur. Les résultats obtenus sont bien meilleurs que ceux rapportés par Vijn et Marsan³⁸ pour la cellule de configuration $n\text{-CdSe}||(\text{POE})_{16} - \text{K}_2\text{S} / 3 \text{ S}||\text{ITO}$, en raison d'une résistance en série plus petite et du potentiel beaucoup plus positif du couple redox T^- / T_2 par rapport au couple $\text{S}_n^{2-} / \text{S}_{n+1}^{2-}$. Malgré ces avantages, la CPE doit être améliorée considérant l'inhomogénéité de l'interface $n\text{-CdSe}||\text{électrolyte polymère solide}$ et les mauvaises propriétés électrocatalytiques du verre conducteur employé comme cathode (ITO). De plus, la cinétique aux électrodes du couple redox T^- / T_2 n'est pas très rapide (processus irréversible).

Tableau 1.2
Principales CPEs à base de CdSe étudiées jusqu'en 1986.¹⁷

Électrode semi-conductrice	Électrolyte (milieu aqueux)	V_{CO}^a (V)	i_{cc}^b (mA/cm ²)	ff^c	η^d (%)
Monocristalline	0,5 M K ₄ Fe(CN) ₆ 0,5 M K ₃ Fe(CN) ₆ 1 M KOH	0,97	8,9	0,85	14,2
Monocristalline	K ₃ Fe(CN) ₆ / K ₄ Fe(CN) ₆ (pH = 13,4)	1,05	14,7	0,69	12,4
Monocristalline	1 M Cs ₂ S-S-NaOH	0,70	21,3	0,65	9,5
Monocristalline	1 M Na ₂ S-S-NaOH	0,72	14,0	0,60	8,4
Monocristalline	2,5 M Na ₂ S / 1 M S / 1 M KOH	0,70	9,1	0,59	7,2
Monocristalline	1 M Na ₂ S-S-NaOH / 0,075 M Se	0,76	11,0	0,55	6,9
Monocristalline	2,5 M Na ₂ S / 1 M S / 1 M NaOH	0,68	7,8	0,60	6,5
Film mince (badigeonnage)	1 M Na ₂ S-S-NaOH	0,53	5,2	0,49	7,0
Film mince (déposition chimique)	1 M Na ₂ S-S-NaOH	0,63	12,4	0,44	6,8
Film mince (déposition électrochimique)	1 M Na ₂ S-S-NaOH	0,70	19,0	0,40	6,7
Film mince (coévaporation de Cd et de Se)	2,5 M Na ₂ S / 1 M S / 1 M KOH	0,60	15,5	0,53	6,5
Film mince (déposition électrochimique)	1 M Na ₂ S-S-NaOH	0,56	23,8	0,48	6,4
Film mince (electrolyse en sels fondus)	1 M Na ₂ S-S-NaOH	0,41	10,1	0,55	6,1
Film mince (dépositions cathodique et chimique)	1 M Na ₂ S-S-NaOH	0,65	9,4	0,65	5,7
Film mince (déposition électrochimique)	1 M Na ₂ S-S-NaOH	0,68	14,5	0,39	5,5
Film mince (déposition chimique)	1 M Na ₂ S-S-NaOH	0,65	11,4	0,49	5,4
Film mince (pulvérisation chimique)	1 M Na ₂ S-S-NaOH	0,63	11,8	0,35	5,2
Film mince (frittage sous pression)	1 M Na ₂ S-S-NaOH	0,67	12,0	0,45	5,1
Film mince (coévaporation de Cd et de Se)	2,3 M Na ₂ S / 1 M S / 1 M NaOH	0,51	8,2	0,61	5,1

(a) Tension en circuit ouvert ;

(b) Densité de courant en court-circuit ;

(c) Facteur de remplissage : $ff = \frac{\text{puissance maximale débitée}}{i_{cc} V_{co}}$;

(d) Rendement de conversion de l'énergie lumineuse : $\frac{\text{puissance maximale débitée}}{\text{puissance lumineuse incidente}} = \frac{100 \times i_{cc} V_{co} \times ff}{P_{inc}}$.

La découverte de Vogel, en 1883, que des émulsions d'halogénure d'argent pouvaient voir leur photosensibilité s'allonger vers de plus grandes longueurs d'onde en ajoutant un colorant³⁹ a mené, quatre ans plus tard, à l'amélioration de CPEs en utilisant l'érythrosine, qui est un colorant alimentaire, sur des électrodes d'halogénure d'argent.⁴⁰ Ce concept, ainsi que la technologie mise en place par Gerischer et Goberecht, ont été les prédécesseurs d'un autre type de pile solaire, soit les piles à teinture photosensible (*Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs*) ou plus connu sous le nom de type Grätzel.²⁰ Cette technologie implique la présence d'une teinture photosensible chimiquement attachée à la surface d'un matériau semi-conducteur dont le niveau de la bande de conduction est plus bas que celui de l'état excité du colorant qui absorbe dans la région visible du spectre solaire. La figure 1.14 illustre le fonctionnement de cette pile. Lors de l'illumination du colorant par les photons provenant de l'arrière de l'électrode semi-conductrice, généralement constituée de particules nanocristallines de TiO_2 , des électrons sont d'abord promus du niveau fondamental du colorant vers son état excité. Ces électrons sont alors injectés très rapidement (de l'ordre de 10^{-15} seconde) dans la bande de conduction du semi-conducteur et sont dirigés vers la cathode, en général un verre conducteur recouvert d'un film mince de platine, via un circuit externe.

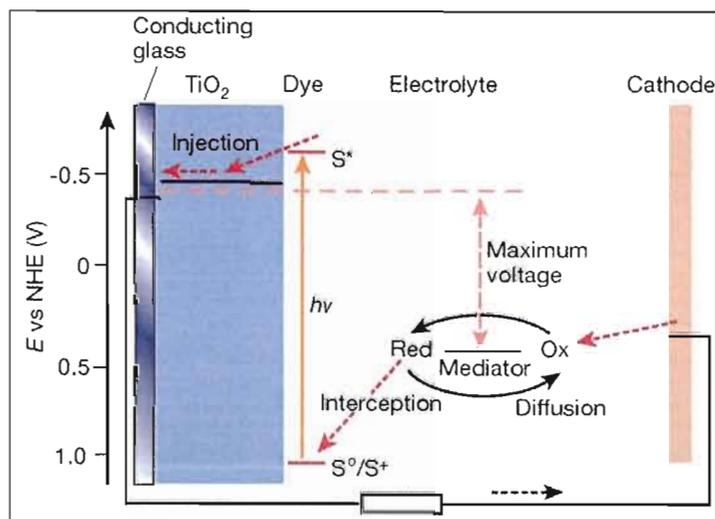


Figure 1.14 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque avec une teinture photosensible ancrée à la surface d'un semi-conducteur à large bande interdite, tel que le TiO_2 . Figure tirée de la référence 20.

Afin de régénérer l'état initial des molécules de colorant, un médiateur (couple redox I^- / I_3^- dissous dans un solvant approprié) est ajouté entre les électrodes. L'oxydation des ions I^- en I_3^- permet de libérer des électrons qui vont combler les trous laissés par les électrons promus vers l'état excité des molécules de colorant oxydées. Par la suite, les électrons à la cathode réduisent les ions I_3^- ayant diffusé pour régénérer les ions I^- . Dans ce type de pile, le photovoltage maximal est donné par la différence de potentiel entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et le potentiel redox du médiateur (voir figure 1.14).

L'interface semi-conducteur/teinture photosensible fait intervenir une couche poreuse de particules nanocristallines de TiO_2 , pour une meilleure conductivité électronique et pour maximiser l'absorption de la lumière (photocourant accru). Une monocouche de teinture photosensible sur une surface lisse de TiO_2 absorbe seulement environ 1 % de la lumière incidente même dans sa zone d'absorption spectrale maximale. Augmenter l'épaisseur de la couche photosensible peut améliorer l'efficacité de l'absorption de la lumière, mais réduit l'efficacité de l'injection électronique dans la bande de conduction du semi-conducteur, puisque seules les molécules près de la surface du substrat semi-conducteur vont effectuer un transfert électronique dans la bande de conduction.⁴¹ En effet, les molécules plus éloignées (excitons) vont se transférer entre elles les électrons photoexcités au lieu que ces derniers se rendent directement des molécules excitées au substrat semi-conducteur (voir figure 1.15). Les photosensibilisateurs les plus efficaces connus à ce jour sont les complexes bipyridyl de ruthénium (II). Le choix des ligands a évidemment une conséquence sur l'efficacité de l'absorption de la lumière et le temps d'injection dans la bande de conduction du TiO_2 . Le temps de vie d'un état excité d'un complexe de bipyridyl de ruthénium est d'environ 500 ns ; l'injection électronique doit donc être plus rapide. Il a été démontré que les groupements carboxyles attachés au ligand bipyridyl facilite le transfert électronique des orbitales π^* du ligand aux orbitales 3d des ions de Ti.^{42,43}

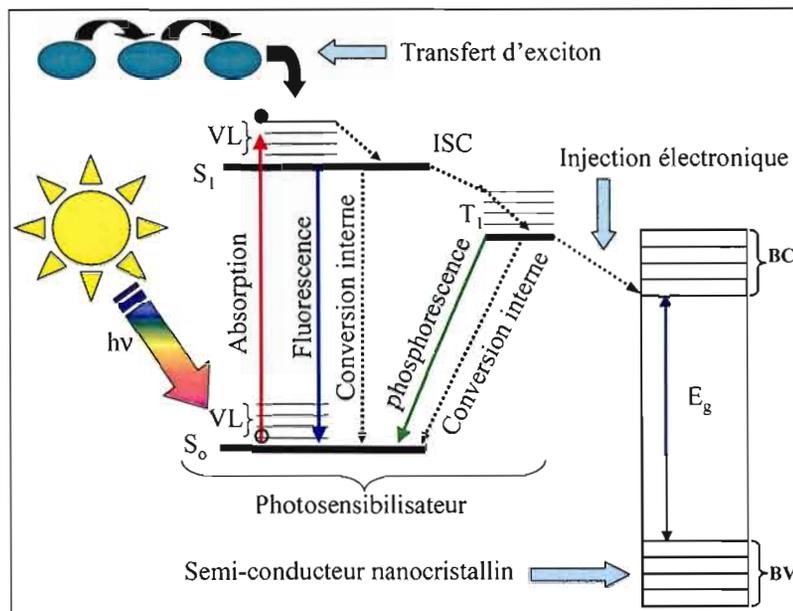


Figure 1.15 Résumé des phénomènes se passant avant l'injection électronique dans le semi-conducteur. S_0 = niveau fondamental, S_1 = premier niveau excité singulet, T_1 = premier niveau excité triplet, VL = niveaux vibrationnels, BC = bande de conduction, BV = bande de valence, E_g = bande interdite, ISC = « inter system crossing ».

Tableau 1.3

a) Rendement de conversion énergétique de différentes DSSCs employant des teintures photosensibles variées et le TiO_2 comme substrat semi-conducteur; b) DSSCs employant un semi-conducteur autre que TiO_2 . Tableaux tirés de la référence 44.

Semi-conductor	Dye	η (%)	area (cm^2)	illumination (mW/cm^2)
TiO_2	?	11	0.25	100 (AM1.5)
TiO_2	Black Dye	10.4	?	100 (AM1.5)
TiO_2	N3	10.0	0.3	96 (AM1.5)
TiO_2	N719	9.2	1.5	? (AM1.5)
TiO_2	$RuL_2(\mu-(CN)Ru(CN)L'_2)_2$	7.1	0.5	75 (AM1.5)
TiO_2	N3	7.9	8	8 (AM 1.5)
TiO_2	N3	6	1	100 (ELH lamp)
TiO_2	N3	7.3		11.5 (ELH lamp)
TiO_2	A Ru - phenantroline derivative	6.1	0.44	100 (AM 1.5)
TiO_2	a coumarin derivative	5.6	?	100 (AM1.5)
TiO_2	Cu-2-oxymesoisochlorin	2.6	0.5	100 ("white light")
TiO_2	A natural cyanin-dye	0.56	0.9	100 (AM1.5)

L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic
L' = 2,2'-bipyridine

a)

Semi-conductor	Dye	η (%)	area (cm^2)	illumination (mW/cm^2)
SnO_2/ZnO	N3	8	1.9	90 ("direct sunlight")
		15		10 ("diffuse daylight")
ZnO	mercurochrome	2.5	0.09	100 (AM1.5)
		1.4	0.25	
Nb_2O_5	N3	2	0.5	100 (AM1.5)
ZnO	N3	2	0.25	56 ("solar simulator")

N719 : $[Ru(dcbpy)_2(NCS)_2]^{2-}$

N3 : $Ru(4,4'$ -dicarboxy-2,2'-bipyridine) $_2cis(NCS)_2$

b)

Un des problèmes majeurs de ce type de pile solaire est le choix du couple redox I^- / I_3^- qui possède un très grand coefficient d'absorptivité molaire sur une bonne partie de la plage du spectre visible, laissant donc très peu de lumière au photosensibilisateur. De plus, l'iode est un fort oxydant qui détruit les composantes de la pile, dont les contacts électriques métalliques. Enfin, le potentiel redox n'est pas suffisamment positif, ce qui limite le photopotential observé à environ 0,7 V. Le tableau 1.3 présente la composition de plusieurs piles à teinture photosensible avec les rendements de conversion énergétique atteints.

1.4.2.3 Les semi-conducteurs et jonction semi-conducteur/électrolyte

Les semi-conducteurs sont des matériaux très importants employés dans de nombreuses technologies. Seulement les principes de base seront abordés ici ; un traitement plus approfondi peut être trouvé dans de nombreux ouvrages.^{45,46,47} En général, la conductivité électrique d'un solide varie de haute pour un métal à très faible pour un isolant. Entre ces deux extrémités se trouvent les semi-conducteurs qui possèdent une conductivité située entre 10^{-1} et 10^2 S cm⁻¹. Les niveaux énergétiques dans le solide peuvent être décrits par la mécanique quantique.⁴⁶ Une représentation schématique de la structure électronique d'un semi-conducteur intrinsèque au zéro absolu est donnée à la figure 1.16. Selon la mécanique quantique, l'interaction entre les niveaux d'énergie électroniques (orbitales) dépend de leur différence d'énergie et du recouvrement orbitalaire. En effet, si deux atomes sont amenés très près l'un de l'autre, leurs niveaux ayant la même énergie vont interagir. Le résultat de cette interaction se traduit par la formation de deux nouveaux niveaux d'énergie différents (orbitales moléculaires) qui se remplissent suivant le nombre d'électrons impliqués, le principe de Aufbau.¹⁶ Les propriétés électroniques peuvent être traitées de façon similaire en augmentant le nombre d'atomes. Ainsi, il est possible de traiter un cristal solide comme étant une molécule très large avec une structure périodique ; l'interaction des orbitales atomiques d'un niveau déterminé conduit à un nombre élevé d'orbitales moléculaires. Ces niveaux d'énergie sont si proches qu'ils ne sont plus considérés comme étant des niveaux discrets, mais plutôt continus, constituant une large bande. Les niveaux occupés par les électrons de valence sont situés dans la bande de valence (BV) et la bande vide associée aux niveaux excités constitue la bande de conduction (BC).

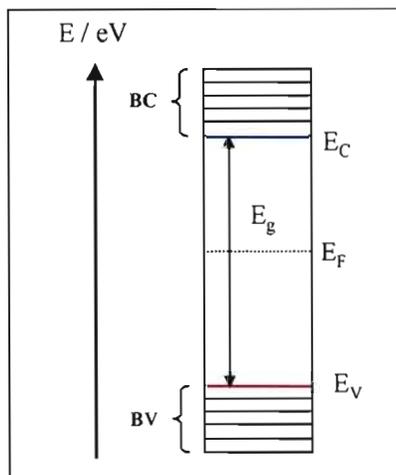


Figure 1.16 Représentation schématique d'un semi-conducteur intrinsèque au zéro absolu : BC = bande de conduction vide, BV = bande de valence remplie d'électrons, E_g = bande interdite, E_C = niveau inférieur de la bande de conduction, E_V = niveau supérieur de la bande de valence, E_F = niveau de Fermi.

La séparation énergétique entre ces bandes se nomme bande interdite (E_g). Les niveaux d'énergie remplis les plus hauts représentent le niveau E_V et les plus bas non remplis, le niveau E_C .

La conductivité électrique d'un semi-conducteur est directement reliée à la distribution des électrons dans ce matériau, soit la contribution des transporteurs de charge dans la bande de conduction, les électrons, et dans la bande de valence, les trous (niveaux d'énergie vides). La distribution énergétique des électrons est décrite par la fonction de la distribution de Fermi-Dirac¹⁶ :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad [1.14]$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin. D'un point de vue statistique, la probabilité d'occupation est exactement la moitié quand le niveau d'énergie E est celui de Fermi, E_F . Le niveau de Fermi est aussi une mesure fondamentale pour décrire les potentiels électrochimiques dans un solide.⁴⁸ Dans un semi-conducteur parfait au zéro absolu (0 Kelvin), E_F est à mi-chemin entre E_C et E_V . En augmentant la température d'un semi-conducteur, celui-ci verra sa conductivité électrique augmenter en raison des électrons

qui passent de la bande de valence à la bande de conduction, créant des porteurs de charge mobiles dans les deux bandes.

Un autre moyen d'augmenter la conductivité électrique d'un semi-conducteur consiste à y ajouter des impuretés bien sélectionnées. Deux situations sont alors possibles : les impuretés sont appelées «donneurs» ou «accepteurs», suivant l'effet désiré sur le semi-conducteur. Une impureté «donneur» est constituée d'atomes ayant plus d'électrons de valence qu'en possède le réseau hôte. Ces électrons supplémentaires n'ont besoin que de très peu d'énergie pour devenir mobiles dans la bande de conduction. On dit alors que le semi-conducteur est de type n . Le même raisonnement s'applique dans le cas d'une impureté «accepteur». Sous l'effet d'une faible énergie extérieure, un électron de valence du réseau hôte est capté par l'impureté, laissant alors un trou dans la bande de valence qui permet à un électron de se déplacer pour le combler, créant un nouveau trou. Cette mobilité de trous caractérise un semi-conducteur de type p . Cette technique d'insertion d'impuretés, qui s'appelle le «dopage», influence la position du niveau de Fermi du semi-conducteur comme il est possible de voir à la figure 1.17. Dans cette figure, on note que le niveau de Fermi d'un semi-conducteur de type n est situé à une énergie légèrement inférieure à la position du bas de la bande de conduction (voir figure 1.17 b). Par ailleurs, le niveau de Fermi d'un semi-conducteur de type p est localisé à une énergie légèrement supérieure à la position du haut de la bande de valence (voir figure 1.17 c). Pour un semi-conducteur donné, la position du niveau de Fermi dépend de la température et de la densité des porteurs de charge majoritaires mobiles, tel que décrit par l'équation [1.15] pour un semi-conducteur de type n :

$$E_F = E_C - kT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad [1.15]$$

où N_C et N_D représentent les densités d'état de la bande de conduction et du niveau donneur, respectivement. Ainsi, lorsque $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, la différence d'énergie entre E_F et E_C est de l'ordre de $1,90 \times 10^{-20} \text{ J}$ ou $0,12 \text{ eV}$ à 25°C .

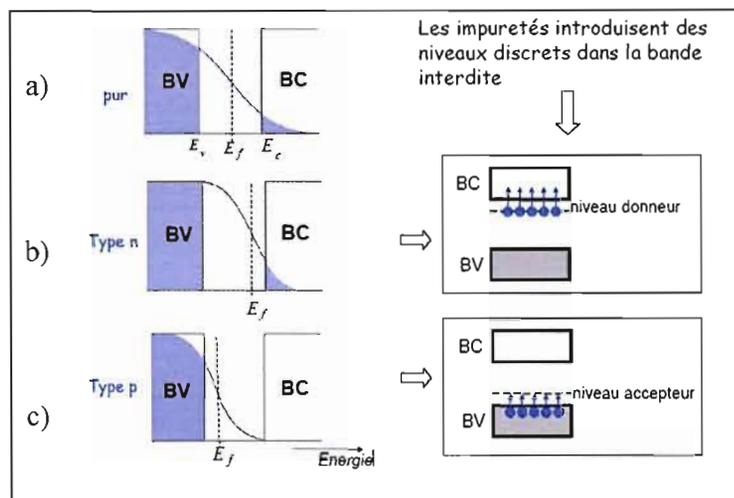


Figure 1.17 Représentation schématique de semi-conducteurs ainsi que leur distribution de Fermi-Dirac : a) non dopé ; b) de type n et c) de type p . Les zones grises sont remplies d'électrons. Figure tirée de la référence 49.

Une équation similaire s'applique aux semi-conducteurs de type p :

$$E_F = E_V + kT \ln \frac{N_V}{N_A} \quad [1.16]$$

où N_V et N_A représentent respectivement les densités d'état de la bande de valence (environ 10^{19} cm^{-3}) et du niveau accepteur.

Tous les phénomènes associés aux systèmes photoélectrochimiques (production d'énergie chimique, électrique, catalyse) sont basés sur la formation d'une jonction semi-conducteur/électrolyte. Avant l'établissement de cette jonction, les deux phases sont séparées comme à la figure 1.18 a. En ce qui concerne l'électrolyte, son niveau de Fermi représente le potentiel électrochimique des électrons qui est fixé par le potentiel d'équilibre du couple redox (V_{redox}). Il a été démontré que l'énergie de Fermi standard du couple redox H^+ / H_2 ($E_{\text{F,H}^+/\text{H}_2}^\circ$) est approximativement de $-4,5 \text{ eV}$ par rapport au vide (voir figure 1.11 b). Le niveau Fermi de l'électrolyte est alors calculé en utilisant la relation suivante¹⁷ :

$$E_{F,\text{él}} = -(eV_{\text{redox}} + 4,5 \text{ eV}) \quad [1.17]$$

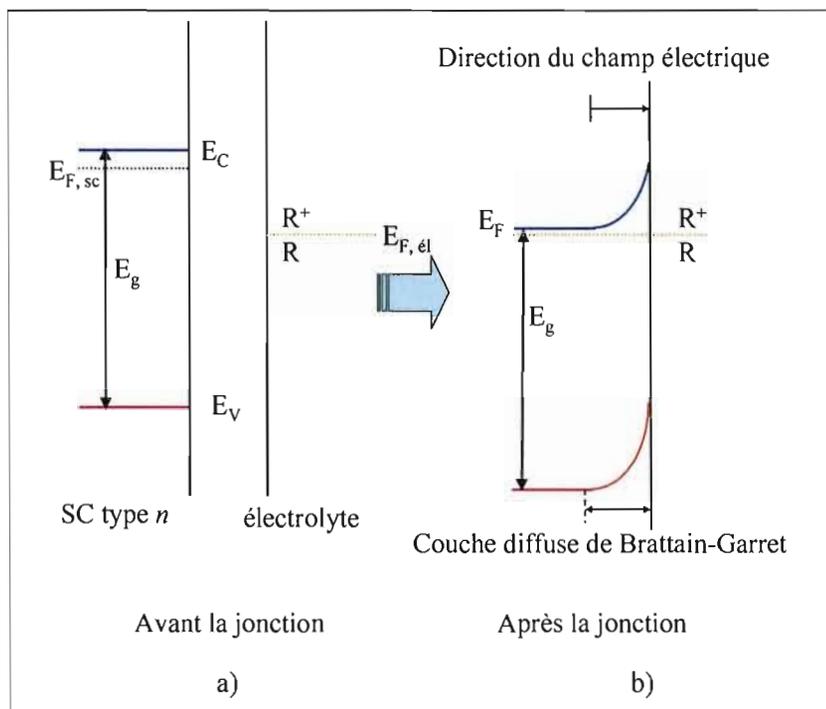


Figure 1.18 Établissement de l'équilibre des niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte : a) avant la jonction et b) après la jonction. $E_{F,sc}$ = niveau de Fermi du semi-conducteur ; $E_{F,él}$ = niveau de Fermi du couple redox R / R^+ .

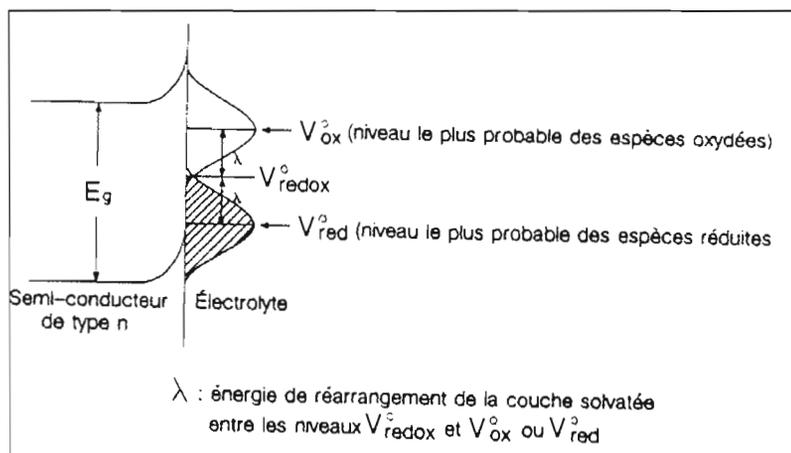


Figure 1.19 Diagramme énergétique de l'interphase semi-conducteur/électrolyte.¹⁷

Comme dans les solides, les niveaux d'énergie d'un couple redox sont vides (espèces oxydées) ou occupés (espèces réduites) par des électrons.⁵⁰ En effet, du fait de la solvation des ions, l'énergie des espèces réduites et celle des espèces oxydées ne sont pas identiques en

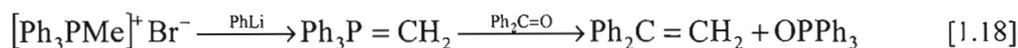
raison des interactions différentes avec le solvant. De plus, comme ces interactions fluctuent, avec la température par exemple, il y a toute une distribution d'énergie pour les espèces oxydées et réduites autour d'un niveau plus probable, comme il est possible de voir à la figure 1.19. La différence d'énergie entre les niveaux vides et remplis les plus probables correspond à la différence d'énergie de solvation des espèces oxydées et réduites. La valeur λ représente l'énergie de réarrangement de la couche solvatée entre le niveau d'équilibre V_{redox}° et l'état le plus probable, V_{ox}° ou V_{red}° . En somme, la position relative des niveaux d'énergie du semi-conducteur et du couple rédox contenu dans l'électrolyte est d'une très grande importance, étant donné qu'elle contrôle l'échange électronique entre l'électrode et le milieu électrolytique qui ne peut s'effectuer qu'entre états de même énergie.¹⁷ Il est à noter que seulement le niveau de Fermi du couple redox, et non pas les distributions d'énergie autour de ce niveau, est illustré sur les figures pour plus de clarté (voir figure 1.18). Après l'établissement de la jonction semi-conducteur/électrolyte, les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte sont à l'équilibre, créant une courbure des bandes à l'intérieur du semi-conducteur (voir figure 1.18 b). Cette courbure est le résultat d'un appauvrissement en porteurs de charge majoritaires (électrons pour un semi-conducteur de type n) près de l'interface suite à ce processus d'équilibre. Une couche diffuse (appelée de Brattain-Garret) ainsi qu'une barrière de potentiel s'étendent alors de l'interface vers la masse du semi-conducteur. Sous illumination ($h\nu$), il y a génération de paires $e^- - h^+$ lorsque $h\nu \geq E_g$; l'oxydation des espèces réduites par les h^+ photogénérés ainsi que la réduction des espèces oxydées par les électrons est alors observée en CPE (voir figure 1.12).

1.5 Les ylures de phosphore

1.5.1 Historique

Les ylures de phosphore ont su trouver leur utilité dans plusieurs réactions de grand intérêt dans le domaine de la chimie de synthèse, plus spécialement dans la synthèse de composés naturels, produits ayant une activité biologique ou pharmaceutique. Le

développement de la chimie moderne des composés naturels et physiologiquement actifs aurait été impossible sans les ylures de phosphore. Chaque année, il y a de 120 à 150 nouveaux articles dédiés aux ylures de phosphore qui sont publiés et, à présent, on dénombre plus de 4000 articles et brevets sur le sujet.⁵¹ Les premiers ylures de phosphore ont été synthétisés il y a plus de 100 ans. C'est à la fin du dix-neuvième siècle que Michaelis et Gimborn ont rapporté la synthèse de quelques ylures de phosphore, bien qu'ils aient proposé une mauvaise structure pour ces nouvelles molécules.⁵² Ce n'est que 50-60 ans plus tard qu'il a été démontré, par Acnes,⁵³ Ramirez et Dershowitz,⁵⁴ que les premiers ylures furent effectivement synthétisés par Michaelis.⁵¹ C'est seulement en 1949 que Wittig et al.⁵⁵ observèrent que le traitement du sel de triméthylphosphonium avec du phényllithium mène à la formation du méthylène-triphényl-λ5-phosphane et en 1953, Wittig et al.⁵⁶ découvrirent que ce dernier composé réagit avec la benzophénone pour former le 1,1-diphényléthylène et de l'oxyde de triphénylphosphine :



Cette découverte va permettre le développement d'une nouvelle méthode de préparation des alcènes, qui ont trouvé depuis plusieurs applications, notamment en chimie de synthèse organique, et maintenant universellement connue sous le nom de «réaction de Wittig».⁵¹ Le laboratoire BASF a même invité Wittig à développer une nouvelle façon de synthétiser l'acide rétinoïque, basée sur la chimie des ylures de phosphore. L'acide rétinoïque préparé par cette méthode est utilisé dans des préparations pharmaceutiques comme agent actif contre l'acné.⁵¹ La synthèse industrielle de la vitamine A a vu le jour dans ce même laboratoire, selon cette méthode. Ceci fut donc le début d'une vaste gamme d'applications de la réaction de Wittig en chimie organique ; le travail de G. Wittig lui a permis de remporter le prix Nobel de chimie en 1979.^{57,58,59} Plus récemment, la chimie des ylures de phosphore métallé a été développée par Cristau⁶⁰ et tout dernièrement, de nouveaux ylures de phosphore ont été employés dans la réaction de Mitsunobu⁶¹ afin de remplacer le diéthyl azodicarboxylate «DEAD».^{62,63}

1.5.2 Réactivité et propriétés chimiques

Il est possible de décrire l'ylure de phosphore sous deux formes canoniques (voir figure 1.20). La structure A suggère l'existence d'un double lien entre le phosphore et l'atome de carbone, alors que la deuxième structure canonique B reflète une nature très polaire sous forme de zwitterion du lien P=C et est une conséquence d'un centre phosphonium près d'un carbanion. La réactivité des ylures de phosphore repose donc sur le type de substituant qui se retrouve en R, R₁ et R'₂. En effet, des groupements électro-attracteurs en R₁ et R'₂ auront pour effet de rendre l'ylure très peu nucléophile envers les carbonyles par exemple ; ou bien, en remplaçant les phényles en R par des alkyls électro-donneurs, cela stabilisera la forme polaire B dans l'hybride de résonance.⁵¹ La façon la plus générale et populaire pour préparer les ylures de phosphore est sans doute la méthode dite sel ou «*salt method*» illustrée à la figure 1.21.

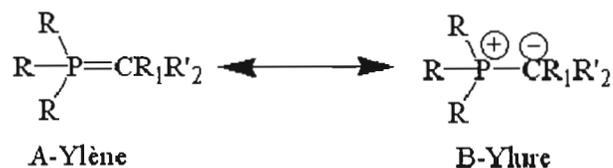


Figure 1.20 Structures canoniques d'un ylure de phosphore.

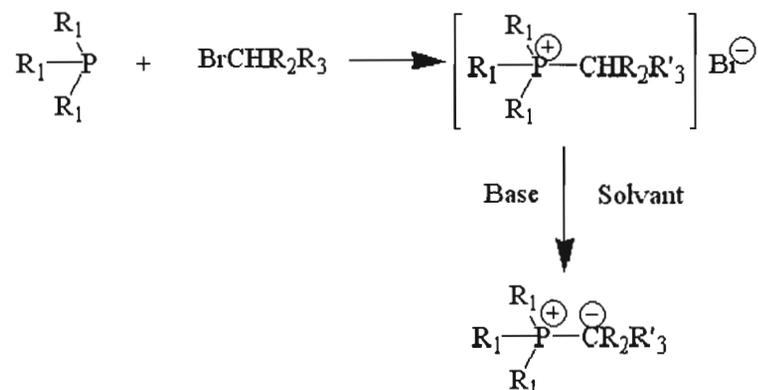


Figure 1.21 Stratégie de synthèse des ylures de phosphore selon la méthode dite sel.⁵¹

générale, les ylures sont solubles dans les solvants tels que l'éther, le benzène et le chloroforme, mais sont insolubles dans l'eau ainsi que dans l'éthanol la plupart du temps. Une autre caractéristique importante à mentionner, c'est que la plupart des ylures de phosphore sont colorés.⁶⁶

1.6 Approche proposée

La réactivité des ylures de phosphore a particulièrement attiré l'attention du Professeur Marsan qui développe depuis plusieurs années des cellules photovoltaïques électrochimiques (CPEs). Comme mentionné plus tôt, une CPE est constituée de trois composantes: une électrode semi-conductrice photoactive (anode dans le cas d'un semi-conducteur de type n), qui absorbe la lumière visible du soleil, une électrode auxiliaire transparente et catalytique (cathode), et un milieu électrolytique contenant un couple redox (mélange approprié d'espèces réduites et oxydées) dissous dans une matrice organique liquide. Le milieu électrolytique peut même être sous forme de gel ou de sel fondu. Le milieu électrolytique est une des composantes de la pile qui limite son rendement de conversion d'énergie (performance du dispositif). Les principaux problèmes à résoudre sont : le potentiel d'équilibre trop négatif du couple redox (menant à un photovoltage trop faible), sa vitesse de transfert de charge aux électrodes trop faible (oxydation des espèces réduites à l'anode et réduction des espèces oxydées à la cathode menant à un photocourant trop petit), la faible conductivité ionique du milieu (affectant également le photocourant), sa trop forte absorption de la lumière visible et sa volatilité trop élevée (causant des problèmes d'instabilité des piles).

Les ylures de phosphore sont presque inexplorés en électrochimie et possèdent un potentiel intéressant pour former des couples redox. Il a déjà été démontré, par voltampérométrie cyclique, que la réduction de certains sels de phosphonium mène à la formation de leur ylure correspondant.⁶⁷ Puisque la conductivité ionique dans le milieu électrolytique doit être la plus haute possible dans une CPE, la présence de sel de phosphonium, qui lui peut réagir électrochimiquement pour donner l'ylure correspondant,

semble attrayant à utiliser considérant que ce dernier pourrait se reprotoner en présence du sel de phosphonium. Une migration de charges pourrait alors se produire, si un mécanisme d'échange de protons est possible, de façon analogue au mécanisme de Grotthus. Une comparaison entre deux systèmes, ylure / sel de phosphonium vs phosphine / sel de phosphonium, s'avère aussi intéressante afin de voir leur potentiel respectif comme couple redox. Une variation dans la nature des groupes fonctionnels attachés à la molécule de base permettrait de moduler les propriétés du couple redox. Évidemment, le choix des ylures est d'une importance capitale basé sur les points suivants :

- Faible masse moléculaire, grande polarité et bonne solubilité dans des solvants polaires, pour une meilleure conductivité ionique dans le milieu électrolytique ($>1 \text{ mS cm}^{-1}$).
- Réactivité suffisamment rapide pour permettre leur reprotonation en présence de leur sel de phosphonium et inhiber la formation d'oxyde de phosphine si un contaminant comme l'eau ou l'oxygène se retrouve dans le milieu électrolytique.
- Faible coloration pour ne pas trop diminuer l'intensité de la lumière qui atteint l'électrode semi-conductrice (photoanode).
- Aucune réactivité avec les matériaux d'électrodes employés dans la CPE.
- Route de synthèse relativement peu coûteuse.

Dans ce projet, trois nouveaux couples redox organiques basés sur les ylures de phosphore et deux autres basés sur des phosphines ont été synthétisés (voir tableau 1.4). Les sels de phosphonium (S) ont d'abord été synthétisés, à partir desquels une réaction de déprotonation a permis de préparer les espèces ylures correspondantes (Y) pour le système ylure. Dans le cas de celui basé sur les phosphines (P), ces dernières ont été préparées avant d'effectuer une réaction de protonation pour obtenir les sels de phosphonium correspondants.

Tableau 1.4
Choix des couples redox

Notation	Ylure / phosphine	Sel
α	Ph ₃ PCHCN	Ph ₃ PCH ₂ CNTFSI
β	Me ₃ PCHCN	Me ₃ PCH ₂ CNTFSI
γ	Et ₃ PCHCN	Et ₃ PCH ₂ CNTFSI
ε	Ph ₃ P	Ph ₃ PHTFSI
ϕ	Ph ₂ PCN	Ph ₂ PH(CN)TFSI

TFSI⁻ : Ion bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide

Les dix molécules synthétisées (3 Y, 2 P et 5 S) ont par la suite été caractérisées chimiquement afin de s'assurer de l'obtention des produits désirés et d'évaluer leur pureté. Plusieurs mélanges avec différents rapports molaires (Y / S ou P / S) ont été effectués dans l'acétonitrile, un mélange d'éthylène carbonate-diméthylcarbonate (EC-DMC) ainsi que le sel fondu EMITFSI [bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium]. Tous les milieux électrolytiques contiennent un sel support afin d'amoindrir la résistance de la solution, sauf lorsque le EMITFSI est employé. Par la suite, ces mélanges ont été caractérisés pour déterminer leurs propriétés électriques (conductivité ionique : des conductivités supérieures à 1 mS cm⁻¹ sont recherchées), rhéologiques (viscosité) et électrochimiques (potentiel d'équilibre des couples redox qui doivent être très positifs, réversibilité et vitesse des réactions d'oxydation et de réduction qui doivent être rapides).

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Protocoles expérimentaux

2.1.1 Préparation des solvants et sel support utilisés pour les solutions électrolytiques

2.1.1.1 Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium EMITFSI

Le sel fondu à température ambiante qui a été utilisé comme solvant lors de la préparation de plusieurs milieux électrolytiques est le EMITFSI dont la nomenclature la plus courante est le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium. Il est aussi parfois nommé 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium. Pour des raisons de coût, ce dernier a été synthétisé sur une base régulière basé sur protocole établit mais avec quelques modifications.⁶⁸

Un volume de 9,0 mL (0,11 mole) d'iodoéthane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, Aldrich, 99 %) et de 9,5 mL (0,11 mole) de 1-méthylimidazole (Aldrich, redistillé 99 %) ont été ajoutés en boîte à gants dans une bouteille réactionnelle (bouteille graduée avec bouchon visé) de 100 mL contenant 40 mL d'éther (Fisher Scientific, anhydrous A.C.S.) à intervalles de 5 minutes sous agitation. Après une dizaine de minutes, un nuage blanc se forme et la solution est laissée sous agitation mécanique pendant 24 heures. Après une journée, un précipité blanc est formé. Le produit a ensuite été filtré sous vide à l'aide d'un Büchner et d'un papier filtre (ashless, 40). Le précipité a été rincé sous atmosphère ambiante avec de l'éther froid et dissous dans 15 mL d'eau distillée dans une ampoule à décantation de 125 mL; 35,900 g

(0,125 mole) de 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamidure de lithium (LiTFSI, 3M), préalablement dissous dans 10 mL d'eau distillée, y ont été ajoutés. Un nuage blanc se forme immédiatement. Une agitation de 5 minutes a été effectuée avant de laisser sous décantation pendant 24 heures. Une phase aqueuse ainsi qu'une phase incolore plus dense (le sel fondu EMITFSI) ont ainsi été obtenues. Cette dernière phase est extraite lentement, afin de ne pas entraîner d'eau, dans un récipient prépesé. Le liquide a ensuite été séché dans un dessiccateur sous vide. La masse pesée est de 21,3252 g. La densité mesurée est de 1,52 g/mL.

Rendement total : 80%.

Dans le cas où un peu d'eau se retrouve dans le sel fondu, une extraction eau/dichlorométhane (DCM) a été effectuée avec 40 mL de DCM (Fisher Scientific, anhydre A.C.S.) et 5 mL d'eau distillée dans une ampoule à décantation de 125 mL. Le DCM a ensuite été évaporé par un léger chauffage, sous surveillance constante, sur une plaque chauffante. Cette situation affecte négativement le rendement obtenu.

2.1.1.2 Préparation du mélange 1:1 Éthylène carbonate-diméthylcarbonate EC-DMC

Dans une bouteille réactionnelle de 100 mL en boîte à gants, 52,3 g (0,59 mole) d'éthylène carbonate (Aldrich, anhydre 99 %) et 50 mL (0,59 mole) de diméthylcarbonate (Aldrich, 98 %) ont été mélangés ensemble et laissés sous agitation pendant 3 heures.

2.1.1.3 Préparation de l'acétonitrile ACN

L'acétonitrile (ACN, Aldrich, anhydre 99,8 %) a été entreposé en boîte à gants. Des volumes de 100 mL ont été transvidés dans des bouteilles de verre contenant des tamis moléculaires afin de le garder anhydre.

2.1.1.4 Préparation du perchlorate de tétrabutylammonium TBAP

Le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP, Alfa Aesar, 99 %) a été recristallisé dans l'acétate d'éthyle à chaud et entreposé dans un dessiccateur. Ce composé est employé comme sel support dans les milieux électrolytiques à base de EC-DMC et d'ACN.

2.1.2 Synthèse des réactifs, ylures de phosphore, phosphines et sels de phosphonium

2.1.2.1 Synthèse du bromomalononitrile (I) $\text{BrCH}(\text{CN})_2$

La synthèse suivante est basée sur la littérature existante.⁶⁹ Dans une bouteille réactionnelle de 250 mL, 2,6478 g (40,1 mmoles) de malononitrile $((\text{CN})_2\text{CH}_2$, Aldrich, 99 %) ont été dissous dans 50 mL d'eau distillée sous agitation; 2,00 mL (39,0 mmoles) de brome (Br_2 , Aldrich, 99,5 %) y ont été ajoutés lentement. La solution devient rouge pour ensuite devenir incolore 10 minutes plus tard. Une huile incolore hydrophobe est formée au fond de la bouteille et la solution aqueuse est à un pH acide. La bouteille fermée a été mise au réfrigérateur pour la nuit. Des cristaux blancs en forme d'aiguilles sont formés. Une filtration sur Büchner a été effectuée avec un papier filtre (ashless, 40) suivie d'un lavage à l'eau froide. Le produit obtenu a été mis dans un dessiccateur sous vide pour la nuit. La masse pesée est de 4,6832 g.

Rendement : 83 %

2.1.2.2 Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamidure de potassium (II) KTFSI

Solution A : Dans un erlenmeyer de 100 mL, 50 g (174,7 mmoles) de LiTFSI ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée avec une légère agitation. Solution B : Dans un erlenmeyer de 500 mL, 10,1113 g (174,0 mmoles) de fluorure de potassium (KF, Alfa Aesar, 99 %) ont été dissous dans 250 mL d'eau distillée et mis au bain ultra-sons pendant 10 minutes. Lorsque la solution A est versée dans la solution B, un nuage blanc apparaît aussitôt. La solution a été laissée sous agitation pendant trois jours, puis est filtrée à l'aide d'un Büchner et d'un papier filtre (ashless, 40). Le filtrat a été mis sous évaporation sous vide et un précipité blanc s'est formé. Ce dernier a été recristallisé dans de l'isopropanol et les cristaux obtenus ont été filtrés et séchés dans un dessiccateur sous vide. La masse pesée est de 39,3082 g.

Rendement : 71 %

2.1.2.3 Synthèse de l'iodure de (cyanométhyl)(triphényl)phosphonium (III) Ph₃PCH₂CNI

Dans une bouteille réactionnelle de 50 mL, 2,6244 g (10,0 mmoles) de triphénylphosphine (PPh₃, Aldrich, 98,5 %) ont été dissous dans 40 mL de tétrahydrofurane (THF, Fisher Scientific, anhydre, 99,9 %) sous agitation. 0,755 mL (10,0 mmoles) d'iodoacétonitrile (ICH₂CN, Aldrich, 98 %) y a été ajouté lentement avec la formation d'un précipité après deux minutes; la solution a été laissée sous agitation pendant une nuit. Le précipité a ensuite été filtré à l'aide d'un Büchner et d'un papier filtre (ashless, 40), et mis au bain ultra-sons pendant 5 minutes dans un ballon de 100 mL avec 50 mL d'éther. Le précipité a ensuite été filtré à nouveau sur Büchner et papier filtre. Le produit a été entreposé dans un dessiccateur. La masse pesée est de 2,0813 g.

Rendement : 49 %

2.1.2.4 Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamide de (cyanométhyl)(triphényl)phosphonium (IV)
Ph₃PCH₂CNTFSI

Dans une bouteille réactionnelle de 250 mL, 2,0813 g (4,85 mmoles) de Ph₃PCH₂CNI (III) ont été dissous dans 40 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Puis, 1,55 g (4,87 mmoles) de KTFSI (II) est dissous dans 5 mL d'eau distillée. Ces deux solutions ont été mélangées ensemble, donnant aussitôt une solution blanchâtre. Cette dernière a été laissée sous agitation pendant 3 heures puis une extraction a été faite à l'aide d'une ampoule à décantation de 100 mL avec du DCM. L'extraction s'est faite avec 3 x 15 mL de DCM, puis les phases organiques ont été combinées pour être lavées avec 20 mL d'eau distillée. La phase organique a par la suite été séchée avec du sulfate de magnésium (MgSO₄) pour ensuite être filtrée avec un entonnoir et un papier filtre. La solution a été mise sous évaporation rotative et un précipité blanc s'est formé. Le précipité a ensuite été mis au dessiccateur sous vide pour la nuit. La masse pesée est de 2,8200 g.

Rendement : 89 %

2.1.2.5 Synthèse de l'iodure de (cyanométhyl)(triméthyl)phosphonium (V)
Me₃PCH₂CNI

Dans une bouteille réactionnelle de 250 mL, 20 mL (20,0 mmoles) de triméthylphosphine (PMe₃, 1,0 M / THF, Aldrich) ont été dissous dans 40 mL de THF anhydre sous agitation. 1,45 mL de ICH₂CN (20,0 mmoles) y ont été ajoutés lentement avec la formation immédiate d'un précipité blanc qui a été laissé sous agitation pendant une nuit. Le précipité a ensuite été filtré à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'un papier filtre (ashless, 40), et mis au bain ultrasons dans un ballon de 100 mL avec 50 mL d'éther pendant 5 minutes. Le précipité est ensuite filtré à nouveau sur un entonnoir Büchner et papier filtre. Le produit a été entreposé dans un dessiccateur. La masse pesée est de 4,3614 g.

Rendement : 90 %

2.1.2.6 Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamide de (cyanométhyl)(triméthyl)phosphonium (VI)
Me₃PCH₂CNTFSI

Dans une bouteille réactionnelle de 50 mL, 2,3296 g (9,6 mmoles) de Me₃PCH₂CNI (V) ont été ajoutés dans une solution aqueuse de 10 mL contenant 2,9400 g (10,1 mmoles) de LiTFSI. Une pâte est alors formée et 40 mL d'eau distillée ont été ajoutés; des cristaux en forme d'aiguilles sont alors formés. Les cristaux ont été filtrés à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'un papier filtre (ashless, 40), puis le produit a été mis au dessiccateur pour la nuit. Les cristaux ne sont pas solubles dans l'eau, le DCM ni le chloroforme. La masse pesée est de 1,1728 g.

Rendement : 31 %

2.1.2.7 Synthèse de l'iodure de (cyanométhyl)(triéthyl)phosphonium (VII)
Et₃PCH₂CNI

Dans une bouteille réactionnelle de 50 mL en boîte à gants, 0,50 mL (6,89 mmoles) de ICH₂CN a été dissous dans 50 mL de THF anhydre sous agitation. 1 mL (6,79 mmoles) de triéthylphosphine (PEt₃, Aldrich, 99 %) y a été ajouté lentement avec la formation immédiate d'un précipité blanc qui a été laissé sous agitation pendant une nuit. Le précipité a été décanté et le solvant a ensuite été transféré par canule à l'extérieur pour le remplacer par de l'éther; la solution a été laissée sous agitation pendant une nuit. Par la suite, le précipité a été filtré à l'aide d'un Büchner et d'un papier filtre (ashless, 40). Le produit a été entreposé dans un dessiccateur. La masse pesée est de 1,8519 g.

Rendement : 96 %

2.1.2.8 Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamide de (cyanométhyl)(triéthyl)phosphonium (VIII)
Et₃PCH₂CNTFSI

Dans une bouteille réactionnelle de 50 mL, 0,5323 g (1,87 mmoles) de Et₃PCH₂CNI (VII) a été ajouté à 40 mL d'une solution aqueuse contenant 0,5961 g (1,87 mmoles) de KTFSI (II) sous agitation. Un nuage blanchâtre se forme alors. Après 3 heures, la solution aqueuse a été mise dans une ampoule à décantation de 100 mL et extraite trois fois avec un volume de 80 mL de DCM. Les phases organiques ont été combinées et séchées avec du MgSO₄. Une filtration a été effectuée à l'aide d'un entonnoir et d'un papier filtre (ashless, 40). La solution a ensuite été mise sous évaporation rotative. Une huile blanchâtre a ainsi été obtenue, puis mise au dessiccateur sous vide pour la nuit. La masse pesée est de 0,5621 g.

Rendement : 69 %

2.1.2.9 Synthèse du chlorure de (cyanométhyl)(triméthyl)phosphonium (IX)
Me₃PCH₂CNCl

Le protocole suivant est basé sur la littérature existante.^{62,63} Dans un tube de Schlenck sous atmosphère d'azote, 7,9 mL (7,9 mmoles) de PMe₃ à 1,0 M / THF ont été dissous dans 40 mL de THF anhydre sous agitation. 0,5 mL (7,9 mmoles) de chloroacétonitrile (ClCH₂CN, Aldrich, 99 %) a été ajouté lentement. Après une heure, il y a formation d'un précipité blanc et la solution fut laissée sous agitation pendant deux jours. Le solvant a été transféré par canule et le précipité a été lavé deux fois avec des volumes de 40 mL d'éther. Le produit d'apparence floconneux a été séché sous vide pour être ensuite entreposé en boîte à gants. La masse pesée est de 0,716 g.

Rendement : 60 %

2.1.2.10 Synthèse du chlorure de (cyanométhyl)(triéthyl)phosphonium (X)
Et₃PCH₂CNCl

Le protocole suivant est basé sur la littérature existante.^{62,63} Dans un tube de Schlenck sous atmosphère d'azote, 8 mL (8,0 mmoles) de PEt₃ à 1,0 M / THF ont été dissous dans 40 mL de THF anhydre sous agitation. 0,50 mL (7,9 mmoles) de ClCH₂CN y a été ajouté lentement et la solution a été laissée sous agitation pendant 12 heures; un précipité blanc floconneux a été noté. Le solvant a été transféré par canule et le précipité a été lavé deux fois avec des volumes de 40 mL d'éther. Le produit a été séché sous vide pour être ensuite entreposé en boîte à gants. La masse pesée est de 0,940 g.

Rendement : 61 %

2.1.2.11 Synthèse du 2-(triméthyl-λ⁵-phosphanylidene)-acétonitrile (XI)
Me₃PCHCN

Le protocole suivant est basé sur la littérature existante.^{62,63} Dans un tube de Schlenck sous atmosphère d'azote, 0,600 g (3,96 mmoles) de Me₃PCH₂CNCl (IX) a été introduit dans 30 mL de THF anhydre sous agitation dans un bain de glace. 7,5 mL (7,9 mmoles) de bis(triméthylsilyl)amidure de potassium (KHMDs, 0,5 M / toluène, Aldrich) y ont été ajoutés lentement sur une période de 20 minutes. La solution a été laissée sous agitation pour la nuit. Le lendemain, la solution a été laissée reposer pendant deux heures pour permettre au précipité (KCl) de bien se déposer par décantation. La solution a ensuite été transférée par canule dans un autre tube de Schlenck sous atmosphère d'azote pour être évaporée sous vide. Le solide résiduel jaune pâle et teinté rosé obtenu a été par la suite entreposé en boîte à gants. La masse pesée est de 0,345 g.

Rendement : 77 %

2.1.2.12 Synthèse du 2-(triéthyl- λ^5 -phosphanylidene)-acétonitrile (XII) Et_3PCHCN

Le protocole suivant est basé sur la littérature existante.^{62,63} Dans un tube de Schlenck sous atmosphère d'azote, 0,600 g (3,10 mmoles) de $\text{Et}_3\text{PCH}_2\text{CNCl}$ (X) a été introduit dans 40 mL de THF anhydre sous agitation dans un bain de glace. 6,19 mL (3,10 mmoles) de KHMDS à 0,5 M / toluène y ont été ajoutés lentement sur une période de 20 minutes. La solution a été laissée sous agitation pour la nuit. Le lendemain, la solution a été laissée reposer pendant deux heures pour permettre au précipité de bien se déposer par décantation. La solution a ensuite été transférée par canule dans un autre tube de Schlenck sous atmosphère d'azote pour être évaporée sous vide. Le précipité de couleur crème obtenu a par la suite été entreposé en boîte à gants. La masse pesée est de 0,413 g.

Rendement : 85 %

2.1.2.13 Synthèse du bromure de (dicyanométhyl)(triphényl)phosphonium (XIII) $\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{CN})_2\text{Br}$

Dans une bouteille réactionnelle de 250 mL, 2,2923 g (15,9 mmoles) de $\text{BrCH}(\text{CN})_2$ (I) ont été dissous dans 150 mL d'éther sous agitation sur un bain de glace. 4,1608 g (15,9 mmoles) de PPh_3 y ont été ajoutés lentement. La formation d'un précipité blanc est noté après quelques secondes. La solution a été laissée sous agitation pendant deux jours; une légère coloration jaune a alors été observée. Les parois de la bouteille ont été grattées et le tout a été mis au bain ultrasons pendant quelques minutes. Le précipité de couleur blanc a ensuite été filtré à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'un papier filtre (ashless, 40). La masse pesée est de 4,7703 g.

Rendement : 74 %

2.1.2.14 Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamide de (dicyanométhyl)(triphényl)phosphonium (XIV)
Ph₃PCH(CN)₂TFSI

Dans une bouteille réactionnelle de 100 mL, 0,2728 g (0,67 mmoles) de Ph₃PCH(CN)₂Br (XIII) a été dissous dans 50 mL d'eau distillée sous agitation. À cette dernière, une solution aqueuse de 10 mL contenant 0,2133 g (0,67 mmoles) de KTFSI (II) a été ajoutée lentement avec la formation d'un nuage blanc quelques secondes après. La solution a été laissée sous agitation pendant une heure avant d'être transférée dans une ampoule à décantation de 100 mL et extraite trois fois avec un volume de 30 mL de DCM. Les phases organiques ont été combinées et séchées avec du MgSO₄. Une filtration a été effectuée par la suite à l'aide d'un entonnoir et d'un papier filtre (ashless, 40). La solution a été ensuite mise sous évaporation rotative. Un précipité blanc a été obtenu et mis au dessiccateur sous vide pour la nuit. La masse pesée est de 0,3363 g.

Rendement : 83 %

2.1.2.15 Synthèse du 2-(triphényl-λ⁵-phosphanylidene)-malononitrile (XV)
Ph₃PC(CN)₂

Dans une bouteille réactionnelle de 100 mL, 0,2241 g (0,55 mmoles) de Ph₃PCH(CN)₂Br (XIII) a été dissous dans 30 mL d'ACN sous agitation. 0,0499 g (0,59 mmoles) de bicarbonate de sodium (NaHCO₃, Fisher Scientific, A.C.S.) a été ajouté à la solution et a été laissé sous agitation pendant une nuit. Une filtration a été effectuée par la suite à l'aide d'un entonnoir et d'un papier filtre (ashless, 40). La solution a été ensuite mise sous évaporation rotative d'où un précipité vert-jaune a été noté. Ce dernier a été dissous dans 40 mL de DCM, d'où la solution a été transférée dans une ampoule à décantation de 100 mL et lavée trois fois avec un volume de 10 mL d'eau distillée. La phase organique a été séchée avec du MgSO₄ et filtrée par la suite à l'aide d'un entonnoir et d'un papier filtre (ashless, 40). La solution a été ensuite mise sous évaporation rotative. Un précipité vert-jaune a été obtenu et mis au dessiccateur sous vide pour la nuit pour être ensuite entreposé en boîte à gants. La masse pesée est de 0,1714 g. Le rendement est de 96 %.

2.1.2.16 Synthèse du cyanodiphénylphosphine (XVI)
Ph₂PCN

Dans une bouteille réactionnelle de 50 mL en boîte à gants, 1,00 mL (5,41 mmoles) de chlorodiphénylphosphine (ClPPh₂, Aldrich, 98 %) a été solubilisé dans 20 mL de DCM anhydre sous agitation. 0,72 mL (5,32 mmoles) de cyanotriméthylsilane (Me₃SiCN Aldrich, 98 %) a été ajouté lentement et la solution a été laissée sous agitation pendant 5 jours. La solution a ensuite été mise sous évaporation rotative, une huile jaune a été obtenue et a été ensuite mise au dessiccateur sous vide pendant une nuit. L'huile a par la suite été entreposée en boîte à gants. La masse pesée est de 1,0723 g. La densité mesurée est de 1,103 g / mL.

Rendement : 94 %

2.1.2.17 Synthèse du 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamide de cyanodiphénylphosphonium (XVII)
Ph₂PH(CN)TFSI

Dans une bouteille réactionnelle de 50 mL en boîte à gants, 0,5979 g (2,83 mmoles) de Ph₂PCN (XVI) a été solubilisé dans 20 mL de DCM anhydre sous agitation. 0,8045 g (2,86 mmoles) de 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamide (HTFSI, Aldrich, 95 %) y a été ajouté lentement et la solution obtenue a été laissée sous agitation pendant une nuit. Celle-ci a ensuite été mise sous évaporation rotative et l'huile jaune obtenue a été mise au dessiccateur sous vide pendant une nuit avant d'être entreposée en boîte à gants. Le produit devient un solide cristallin après plusieurs semaines sous vide. La masse pesée est de 1,2513 g. Le produit est considéré non pur par RMN (voir section 3.2.1).

Rendement : 89 %

**2.1.2.18 Synthèse du 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]méthanesulfonamide de triphénylphosphonium (XVIII)
Ph₃PHTFSI**

Ce sel de phosphonium a été synthétisé par Dr. Amer Hammami, qui est un agent de recherche dans notre laboratoire, et utilisé tel que fourni par celui-ci.

2.1.3 Préparation des solutions électrolytiques

Toutes les solutions électrolytiques ont été préparées en boîte à gants. De plus, du TBAP recristallisé a été employé comme sel support à une concentration nominale de 0,3 M. Les solutions électrolytiques ont toutes été complétées à un volume de 1 mL de solvant (ACN, EC-DMC ou EMITFSI). Les tableaux suivants indiquent la préparation des différentes solutions électrolytiques. Il est à noter que le caractère (-) a été employé pour signifier que la mesure n'a pas été effectuée. Il est à noter que le 2-(triphényl- λ^5 -phosphanylidene)-acétonitrile (Ph₃PCHCN, Aldrich, 97 %) a été obtenu commercialement et utilisé tel que reçu sans aucune purification.

Tableau 2.1
Solutions mères des différents ylures de phosphore et phosphines

Notation	Ylure / phosphine	Masse (mg)	Volume de solvant (mL)	Concentration (mM)
ACN				
i	Ph ₃ PCHCN	180,7	10,00	59,97
ii	Me ₃ PCHCN	69,1	5,00	120,1
iii	Et ₃ PCHCN	94,9	5,00	120,7
iv	Ph ₃ P	157,4	5,00	120,0
EC-DMC				
v	Ph ₃ PCHCN	180,6	10,00	59,93
vi	Me ₃ PCHCN	69,9	5,00	121,4
vii	Ph ₃ P	157,3	5,00	119,9
EMITFSI				
viii	Me ₃ PCHCN	69,2	5,00	120,2

Tableau 2.2
Solutions électrolytiques des différents rapports ylure (Y) / sel de phosphonium (S) du mélange α dans ACN, EC-DMC et EMITFSI

Mélange α (Ph₃PCHCN / Ph₃PCH₂CNTFSI)					
ACN					
Rapport Y-S	TBAP (mg)	Vol. sol. i (mL)	Masse sel (mg)	Concentration (mM)	
				Y	S
1-1	103,4	0,50	17,2	30,0	29,6
1-2	103,5	0,50	34,9	30,0	60,0
2-1	102,9	1,00	17,5	60,0	30,1
Y	104,3	0,50	-	30,0	-
S	103,8	-	17,2	-	29,6
EC-DMC					
Rapport Y-S	TBAP (mg)	Vol. sol. v (mL)	Masse sel (mg)	Concentration (mM)	
				Y	S
1-1	103,4	0,50	17,4	30,0	29,9
1-2	103,5	0,50	34,6	30,0	59,5
2-1	102,9	1,00	19,6	60,0	33,7
Y	104,3	0,50	-	30,0	-
S	103,8	-	19,8	-	34,0
EMITFSI					
Rapport Y-S	TBAP (mg)	Masse ylure (mg)	Masse sel (mg)	Concentration (mM)	
				Y	S
1-1	-	10,3	19,2	34,2	33,0
1-2	-	11,2	42,4	37,2	72,9
2-1	-	21,2	21,2	70,3	36,6
Y	-	11,5	-	38,2	-
S	-	-	24,2	-	37,5

Tableau 2.3
Solutions électrolytiques des différents rapports ylure (Y) / sel de phosphonium (S) du mélange β dans ACN, EC-DMC et EMITFSI

Mélange β (Me₃PCHCN / Me₃PCH₂CNTFSI)					
ACN					
Rapport	TBAP	Vol. sol. ii	Masse sel	Concentration (mM)	
Y-S	(mg)	(mL)	(mg)	Y	S
1-1	103,2	0,25	11,8	30,0	29,9
1-2	102,5	0,25	23,9	30,0	60,5
2-1	103,4	0,50	11,9	60,0	30,1
Y	102,3	0,25	-	30,0	-
S	103,9	-	11,5	-	29,1
EC-DMC					
Rapport	TBAP	Vol. sol. vi	Masse sel	Concentration (mM)	
Y-S	(mg)	(mL)	(mg)	Y	S
1-1	103,2	0,25	11,7	30,4	29,6
1-2	102,3	0,25	23,6	30,4	59,7
2-1	103,3	0,50	11,8	60,7	29,9
Y	104,7	0,25	-	30,4	-
S	104,5	-	11,4	-	28,8
EMITFSI					
Rapport	TBAP	Vol. sol. viii	Masse sel	Concentration (mM)	
Y-S	(mg)	(mL)	(mg)	Y	S
1-1	-	0,25	11,7	30,1	29,6
1-2	-	0,25	23,7	30,1	59,9
2-1	-	0,50	12,0	60,1	30,4
Y	-	0,25	-	30,1	-
S	-	-	12,0	-	30,4

Tableau 2.4
Solutions électrolytiques des différents rapports ylure (Y) / sel de phosphonium (S) du mélange γ dans ACN

Mélange γ (Et₃PCHCN / Et₃PCH₂CNTFSI)					
ACN					
Rapport	TBAP	Vol. sol. iii	Masse sel	Concentration (mM)	
Y-S	(mg)	(mL)	(mg)	Y	S
1-1	103,9	0,25	13,4	30,2	30,6
Y	106,4	0,25	-	30,2	-
S	104,5	-	12,9	-	29,5

Tableau 2.5
Solutions électrolytiques des différents rapports phosphine (P) / sel de phosphonium (S) du mélange ϵ dans ACN et EC-DMC

Mélange ϵ					
(Ph₃P / Ph₃PHTFSI)					
ACN					
Rapport P-S	TBAP (mg)	Vol. sol. iv (mL)	Masse sel (mg)	Concentration (mM)	
				P	S
1-1	103,4	0,25	16,3	30,0	30,0
1-2	103,9	0,25	32,7	30,0	60,2
2-1	102,9	0,50	16,3	60,0	30,0
P	103,6	0,25	-	30,0	-
S	103,4	-	16,4	-	30,2
EC-DMC					
Rapport P-S	TBAP (mg)	Vol. sol. vii (mL)	Masse sel (mg)	Concentration (mM)	
				P	S
1-1	104,4	0,25	16,2	30,0	29,8
1-2	104,6	0,25	32,5	30,0	59,8
2-1	104,6	0,50	16,3	60,0	30,0
P	104,7	0,25	-	30,0	-
S	104,7	-	16,5	-	30,4

Tableau 2.6
Solutions électrolytiques des différents rapports phosphine (P) / sel de phosphonium (S) du mélange ϕ dans EC-DMC et EMITFSI

Mélange ϕ					
(Ph₂PCN / Ph₂PH(CN)TFSI)					
EC-DMC					
Rapport P-S	TBAP (mg)	Masse phosphine (mg)	Masse sel (mg)	Concentration (mM)	
				P	S
1-1	103,1	6,30	14,6	29,8	29,7
P	103,9	6,70	-	31,7	-
S	104,1	-	15,3	-	31,1
EMITFSI					
Rapport P-S	TBAP (mg)	Masse phosphine (mg)	Masse sel (mg)	Concentration (mM)	
				P	S
1-1	-	6,60	14,4	31,2	29,2
P	-	6,50	-	30,8	-
S	-	-	14,3	-	29,0

2.2 La voltampérométrie cyclique (VC)

2.2.1 Théorie

La voltampérométrie cyclique (VC) est une technique qui est très populaire en électrochimie, notamment pour l'étude d'espèces électroactives. Cette technique est également utilisée en chimie inorganique (étude de l'effet du ligand sur le potentiel d'oxydo-réduction du centre métallique d'un complexe), en chimie organique (étude mécanistique de biosynthèse ou étude de radicaux libres générés électrochimiquement) et même en biochimie (étude d'une catalyse enzymatique).^{70,71}

Selon Kissinger et Heineman,⁷⁰ la voltampérométrie cyclique peut être définie comme étant la mesure du courant (i) résultant du balayage de potentiel (E) à une électrode de travail immergée dans un milieu électrolytique sans agitation. Ce même potentiel est contrôlé à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Quant au courant, celui-ci est mesuré entre l'électrode de travail et une électrode dite auxiliaire ou contre électrode. Ainsi, au lieu d'obtenir le graphique tridimensionnel de i - t - E , c'est plutôt une courbe i - E qui est tracée ; cette dernière est beaucoup plus simple à analyser. Le potentiel est balayé linéairement à une vitesse allant de 5 mV/s à 1000 mV/s, la plupart du temps, entre deux bornes de potentiel.⁷² La figure 2.1 présente la variation du potentiel en fonction du temps, une courbe de forme triangulaire qui est caractéristique de cette technique.

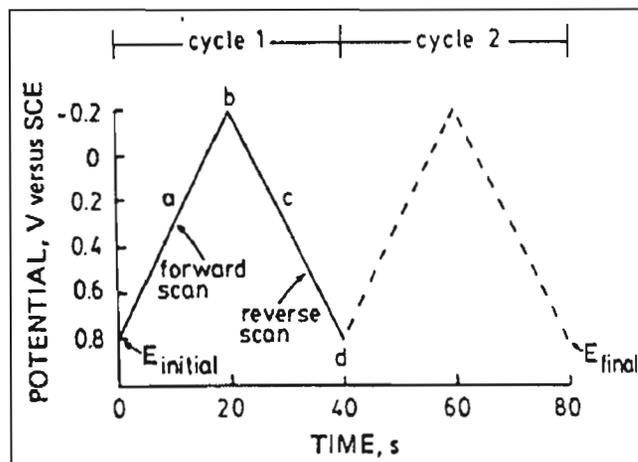
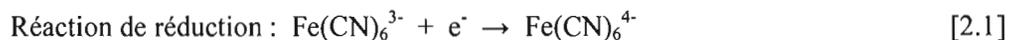


Figure 2.1 Variation du potentiel en fonction du temps décrivant la technique de la voltampérométrie cyclique. Figure tirée de la référence 70.

Dans cet exemple, le potentiel est, dans un premier temps, balayé vers des potentiels négatifs (« forward scan »). Au sommet de la courbe triangulaire, le sens du balayage est renversé et le potentiel est balayé vers des potentiels positifs (« reverse scan »). La pente de ce graphique indique la vitesse de balayage. Un exemple de voltampérogramme cyclique est présenté à la figure 2.2 qui illustre un système électrolytique extrêmement étudié, soit le couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Ce système est dit réversible dans des conditions expérimentales déterminées et se comporte donc comme le prédisent les relations mathématiques associées à ce type de système. Le balayage du potentiel débute en (a) et atteint (b) où le potentiel est suffisamment négatif pour commencer à réduire les espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; un faible courant cathodique est alors mesuré. Ce dernier croît rapidement de (b) à (d), et ce, jusqu'à ce que la concentration en espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ à la surface de l'électrode soit suffisamment faible. Un courant maximal cathodique, i_{pc} , est alors mesuré à E_{pc} (potentiel de pic cathodique). Par la suite, le courant diminue rapidement puisqu'il y a diminution importante des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en solution à la surface de l'électrode, de (d) à (f). Lorsque le potentiel est balayé en sens inverse, les mêmes observations s'appliquent, mais cette fois-ci pour les espèces réduites $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ qui s'oxydent. En effet, ces dernières subiront une oxydation et un courant maximal d'oxydation i_{pa} , est mesuré à E_{pa} (potentiel de pic anodique). Les deux réactions impliquées à l'électrode de travail sont données ci-dessous :



Afin de mieux comprendre la technique de voltampérométrie cyclique, il importe de prendre en considération l'équation de Nernst et les variations de concentration des différentes espèces, oxydées et réduites, près de la surface de l'électrode de travail⁷² :

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} \quad [2.3]$$

où $E^{0'}$ est le potentiel standard apparent en V, R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T est la température en K, F est la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction et $C_O(0, t)$ et $C_R(0, t)$ sont respectivement les concentrations à la surface de l'électrode de la forme oxydée et de la forme réduite au temps t.

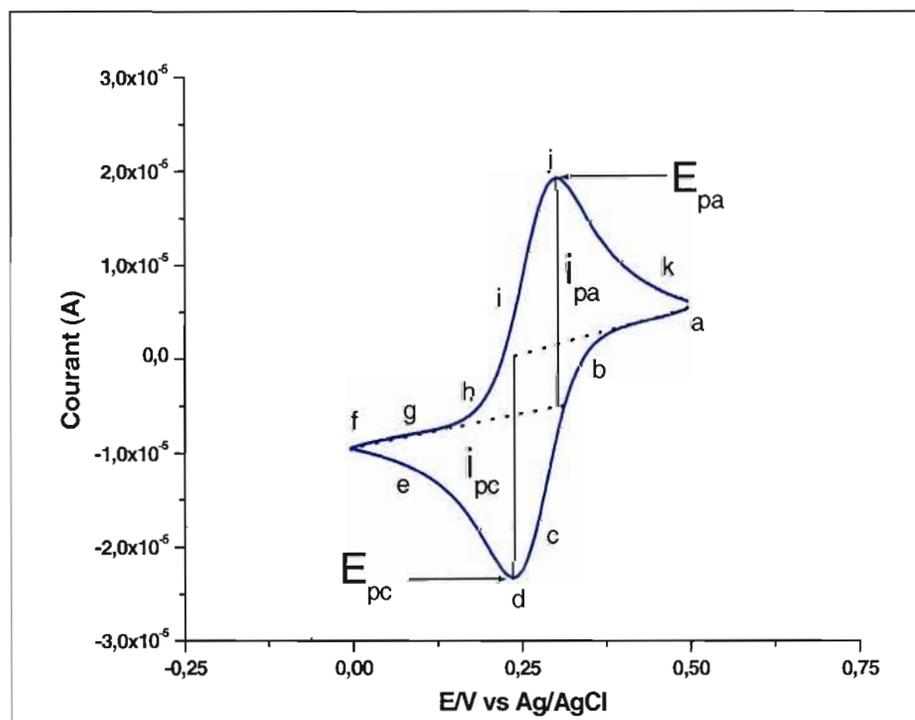


Figure 2.2 Voltampérogramme cyclique obtenu à une électrode de platine pour le système réversible $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ dissous dans une solution aqueuse contenant KCl 1 M. Vitesse de balayage = 100 mV s^{-1} .

En supposant que le transfert d'électrons soit suffisamment rapide à la surface de l'électrode pour que les espèces oxydées (O) et réduites (R) s'ajustent immédiatement au rapport dicté par l'équation de Nernst, et que le tout se trouve dans une zone contrôlée par une diffusion semi-infinie linéaire, il est alors possible de poser une expression décrivant la concentration de ces espèces⁷² :

$$C_O(0, t) = C_O^* - (\pi D_O)^{-1/2} \int_0^t f(\tau)(t - \tau)^{-1/2} d\tau \quad f(\tau) = \frac{I(\tau)}{nFA} \quad [2.4]$$

$$C_R(0, t) = (\pi D_R)^{-1/2} \int_0^t f(\tau)(t - \tau)^{-1/2} d\tau \quad C_R^* = 0 \text{ initialement} \quad [2.5]$$

où C_O^* , C_R^* , D_O et D_R sont les concentrations des espèces oxydées et réduites dans le cœur de la solution ainsi que les coefficients de diffusion de ces espèces, respectivement. τ est une caractéristique de temps définie par l'expérience et A est la surface électrochimiquement active (électrode). Les équations [2.4] et [2.5] sont évidemment des équations générales. Des relations mathématiques pour des situations plus précises sont présentées dans la littérature.⁷²

La concentration des espèces oxydées ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) et réduites ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) en fonction de la distance de séparation de l'électrode, lors d'un voltampérogramme cyclique semblable à celui présenté à la figure 2.2, peut être représentée par la figure 2.3. La figure 2.3 permet également de comprendre comment le courant évolue lors du balayage de potentiel illustré à la figure 2.2. En effet, le courant est proportionnel à la pente des courbes présentées à la figure 2.3, soit celles de la concentration des espèces électroactives en fonction de la distance. Ainsi, à la figure 2.3 a), la pente est nulle et le courant observé devrait être nul. Cependant, le courant n'est pas nul comme il est possible de le constater à la figure 2.2 a).

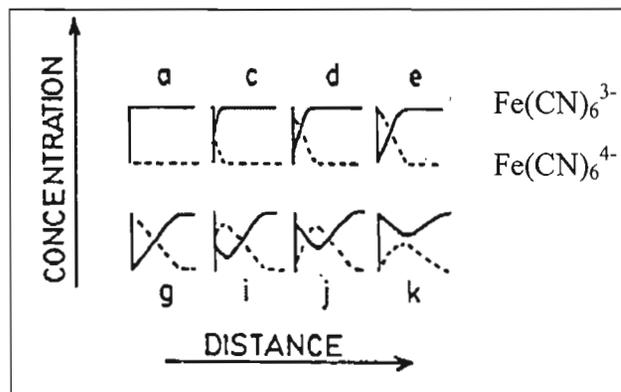


Figure 2.3 Concentration des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à la surface d'une électrode de platine en fonction de la distance de séparation de l'électrode lors d'un voltampérogramme cyclique semblable à celui de la figure 2.2.⁷⁰

Il faut comprendre que lors de l'expérience, le potentiel de départ était suffisamment positif pour que l'on puisse observer un phénomène d'oxydation des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ présentes en solution, et par conséquent, un faible courant est mesuré. Une fois rendu en d), la concentration en espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est suffisamment basse pour que l'on assiste à un plafonnement du courant cathodique enregistré, i_{pc} ; ce courant maximal correspond à une pente accentuée sur le graphique de la figure 2.3. Le sens du balayage est inversé au potentiel donné en f) pour alors assister à une augmentation des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (provenant de l'oxydation des espèces réduites) jusqu'au potentiel donné en j) correspondant au courant anodique maximal, i_{pa} . En raison des courants possiblement capacitifs observés à la figure 2.2 a et f (associés à la charge de la double couche électrique à l'interface électrode / électrolyte), des lignes de bases doivent être tirées à partir des courants de plateau afin de déterminer les valeurs réelles de courants de pics, soit i_{pa} et i_{pc} (voir figure 2.2). Ceci est facile à réaliser lorsque le système redox est dit réversible, mais peut devenir plus complexe lorsqu'il s'agit de systèmes redox quasi-réversibles ou irréversibles, ou bien que plusieurs processus redox se manifestent dans une plage de potentiel restreinte. D'autres paramètres tels que les potentiels de pics anodique, E_{pa} , et cathodique, E_{pc} , sont très importants.

Dans le cas d'un système réversible, le potentiel standard apparent, $E^{\circ'}$, correspond au potentiel qui se situe à mi-chemin entre E_{pa} et E_{pc} ⁷⁰ :

$$E^{o'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad [2.6]$$

Les potentiels de pic peuvent être déterminés directement sur le graphique ou calculés mathématiquement selon la relation suivante⁷² :

$$E_p = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - \frac{28,5}{n} \text{ mV à } 25^\circ\text{C} \quad [2.7]$$

où $E_{1/2}$ représente le potentiel de demi-vague donné par :

$$E_{1/2} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}} \quad [2.8]$$

Lorsque le pic est un peu trop large pour bien déterminer le potentiel de pic, il est préférable de déterminer le potentiel de demi-pic, $E_{p/2}$, correspondant au potentiel à $i_{p/2}$, et de poser⁷² :

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = 2,20 \frac{RT}{nF} = \frac{56,5}{n} \text{ mV à } 25^\circ\text{C} \quad [2.9]$$

Le nombre d'électrons échangés, n , à l'électrode est un autre paramètre important à considérer en VC. Ce dernier peut être déterminé par la relation suivante⁷⁰ :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx \frac{59}{n} \text{ mV à } 25^\circ\text{C} \quad [2.10]$$

Ainsi, pour un système réversible à un électron comme $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, la séparation des pics est d'environ 59 mV, mais celle-ci devient plus importante lorsque le transfert d'électrons à la surface de l'électrode se fait très lentement. Il s'agit alors d'un système irréversible qui sera discuté un peu plus loin. Finalement, mentionnons que l'équation de Randles-Sevcik est très importante pour déterminer le coefficient de diffusion (D) de l'espèce réduite et / ou oxydée d'un système réversible⁷⁰ :

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad [2.11]$$

où i_p est le courant de pic en ampère, n est le nombre d'électrons échangés, A est la surface de l'électrode en cm^2 , D est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en cm^2/s , C^* est la concentration en mole cm^{-3} et v est la vitesse de balayage en V/s . À partir de la pente de la courbe de i_p vs $v^{1/2}$, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce réduite ou oxydée si la surface de l'électrode est connue. Il est également possible d'observer que selon cette équation, le courant varie proportionnellement à la racine carrée de la vitesse

de balayage.^{70,71,72} Cette propriété indique un contrôle par la diffusion. Enfin, le courant de pic anodique doit être identique au courant de pic cathodique pour un système réversible ($i_{pa}/i_{pc}=1$).

Les diverses relations présentées plus haut sont valables seulement pour les systèmes électrochimiques réversibles, soit $Ox + n e^- \rightleftharpoons Red$. Il existe des cas où ces relations ne sont plus respectées. Un système est dit irréversible lorsque le transfert d'électrons à la surface de l'électrode est très lent. Les limites imposées précédemment par la relation de Nernst doivent donc être modifiées afin de mieux définir ce type de système. Dans le cas d'un système à un électron échangé et à une seule étape de réaction, ($Ox + e^- \xrightarrow{k_r} Red$), le courant de pic est déterminé à l'aide de la relation suivante qui ressemble à la relation de Randles-Sevcik⁷² :

$$i_p = (2,99 \times 10^5) \alpha^{1/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad [2.12]$$

où α est le coefficient de transfert qui est relié à la constante de vitesse hétérogène standard, k^0 . Il est également possible de déterminer le potentiel de pic en modifiant les équations [2.7] et [2.9] afin de répondre à un système totalement irréversible⁷² :

$$E_p = E^o - \frac{RT}{\alpha F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad [2.13]$$

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = 1,857 \frac{RT}{\alpha F} = \frac{47,7}{\alpha} \text{ mV à } 25^\circ\text{C} \quad [2.14]$$

Pour un système totalement irréversible, l'équation [2.13] démontre que E_p est fonction de la vitesse de balayage, ce qui n'est pas le cas pour un système réversible. Il est à noter que E_p se trouve à des potentiels plus négatifs que E^o dans le cas d'une réduction. La différence entre ces deux valeurs correspond à une surtension d'activation qui est reliée, elle aussi, à k^0 . Cette dernière constante peut être déterminée à l'aide de la relation suivante⁷² :

$$i_p = 0,227 F A C^* k^0 \exp \left[-\alpha f (E_p - E^o) \right] \quad [2.15]$$

où f est égal à F/RT . Ainsi, en traçant la courbe de $\ln i_p$ vs $(E_p - E^o)$, il est possible de déterminer k^0 à l'aide de l'ordonnée à l'origine, tandis que la pente est donnée par $-\alpha f$.

Lorsque cela devient plus complexe (système à plus d'un électron et plus d'une étape), il devient alors plus difficile de décrire la relation courant-potentiel.

Il existe également le cas d'un système redox quasi-réversible. Ce système implique une réaction où la cinétique de transfert d'électron est limitée. Il faut alors considérer la relation inverse. Ainsi, pour un système à un électron et à une étape, soit

$\text{Ox} + e^- \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{Red}$, le courant peut être déterminé comme suit⁷² :

$$i = F A D^{1/2} C^* f^{1/2} \nu^{1/2} \Psi(E) \quad [2.16]$$

où Ψ représente la fonction du courant quasi-réversible qui dépend du potentiel, de α et du paramètre Λ donné par la relation $k^0 / (D f \nu)^{1/2}$ si $D_O = D_R = D$. Il suffit alors d'isoler k^0 lorsque D_O et D_R sont connus.⁷²

La réversibilité d'un couple redox varie non seulement selon la cinétique des réactions électrochimiques impliquées, mais aussi selon d'autres paramètres tels que la conductivité de la solution ou bien sa résistivité. En effet, plus il sera difficile aux ions de se déplacer dans le milieu électrolytique, plus grande sera la valeur de ΔE_p . La figure 2.4 illustre le comportement électrochimique du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, avec et sans électrolyte support, à deux électrodes de travail, soit platine et carbone vitreux, de surfaces différentes. Les potentiels de pics anodique et cathodique, E_{pa} et E_{pc} , sont affectés ici par deux phénomènes. Premièrement, l'ajout d'un sel support en concentration suffisante permet de réduire la résistance de la solution afin que la chute ohmique soit négligeable.

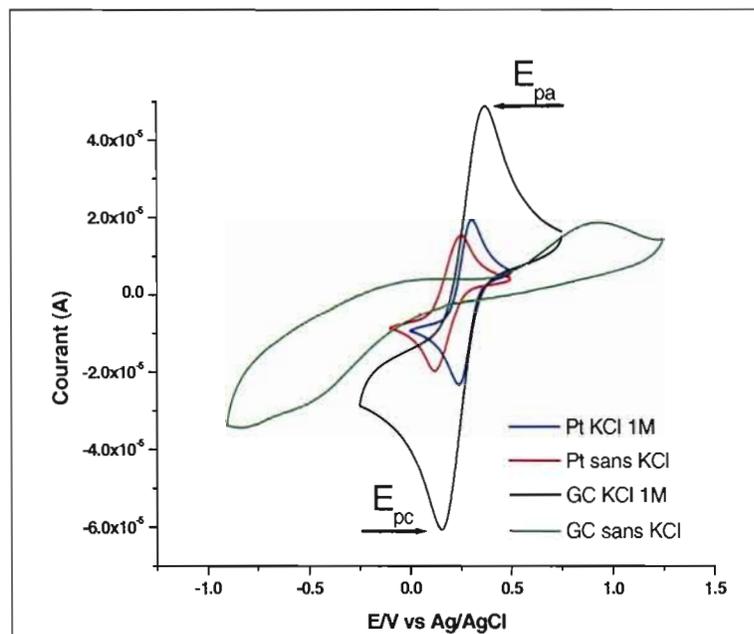


Figure 2.4 Effet d'un sel support (KCl 1 M) sur la réversibilité du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à 5 mM en milieu aqueux à une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} . GC : carbone vitreux.

Tableau 2.7

Paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques de la figure 2.4 pour le système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à 5 mM à une électrode de platine et de carbone vitreux

Sel support mol/L	J_{pa} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	J_{pc} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	J_{pa}/J_{pc}	E_{pa} V^*	E_{pc} V^*	ΔE_p mV
Électrode de platine (Pt) : 0,0249 cm²						
1 M KCl	1247	-1187	1,05	0,306	0,240	66
EAU	966	-969	1,00	0,254	0,123	131
Électrode de carbone vitreux (GC) : 0,0707 cm²						
1 M KCl	813	-866	0,94	0,371	0,153	218
EAU	218	-302	0,72	0,935	-0,569	1504

* V vs Ag/AgCl

L'électrolyte support le plus souvent employé dans les systèmes aqueux est le KCl de concentration allant de 0,01 M à 0,1 M (ΔE_p diminue).^{72,73,74,75,76,77} La figure 2.4 montre clairement que la présence de ce sel améliore la réversibilité du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et augmente la valeur des courants de pics anodique et cathodique. De plus, la nature du matériau d'électrode joue évidemment un rôle important sur la réponse faradique observée. Le tableau 2.7 donne les paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques de la figure 2.4. On note que sans sel support, la réversibilité du couple redox est moins Nernstienne : $\Delta E_p = 59$ mV pour un processus réversible impliquant le transfert d'un électron. De plus, on remarque que le carbone vitreux est moins catalytique que le platine avec des valeurs de ΔE_p plus grandes et des densités de courant anodiques et cathodiques plus petites dans les mêmes conditions.

En résumé, il existe des différences majeures entre un système redox réversible, totalement irréversible et quasi-réversible. Selon Bard et Faulkner⁷², il est possible de caractériser le type de système à l'étude en se basant sur le paramètre Λ , décrit précédemment, et sur la constante de vitesse hétérogène standard (k^0). Pour un système réversible, $\Lambda \geq 15$ et $k^0 \geq 0,3v^{1/2}$ cm/s. Pour un système quasi-réversible, $15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$ et $0,3v^{1/2} \geq k^0 \geq 2 \times 10^{-5}v^{1/2}$ cm/s. Finalement, pour un système totalement irréversible, $\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$ et $k^0 \leq 2 \times 10^{-5}v^{1/2}$ cm/s.⁷² Dans ce travail, la technique de voltampérométrie cyclique permettra en premier lieu d'étudier la réversibilité des différents couples redox proposés et leur vitesse de réaction, et en second lieu, d'élaborer différents mécanismes électrochimiques.

2.2.2 Procédure de polissage des électrodes et montage expérimental

Appareils et électrodes :

- Potentiostat : Battery test unit, Solartron 1470
- Logiciels d'acquisition et de traitement de données: CorrWare (version 2.80, Scribner Associates, inc) et CorrView (version 2.70).

- Électrode de travail : électrode de platine, $A = 0,0249 \text{ cm}^2$
(Bioanalytical System, MF-2013)
- Électrode auxiliaire : grillage de platine (Alfa Aesar, 52 mesh, 0,1 mm dia, 99.9 %)
- Électrode de référence : $A_{\text{g}_{\text{ACN}+\text{TBAP } 0,3\text{M}}} = 0,39 \text{ V vs ENH}$

$$A_{\text{g}_{\text{EC-DMC}+\text{TBAP } 0,3\text{M}}} = 0,15 \text{ V vs ENH}$$

$$A_{\text{g}_{\text{EMITFSI}}} = -0,06 \text{ V vs ENH}$$

Les trois électrodes ont été polies avant chaque expérience électrochimique, soit entre les différents mélanges des tableaux 2.2 à 2.6. L'électrode de travail a été polie de façon mécanique avec une polisseuse électrique munie d'un disque tournant (Carveth Metallurgical Ltd. & Buelher Ltd.), sur lequel un tapis de nylon (Buelher, 8x0 Nylon Cloth PSA) a été accolé. En premier lieu, une pâte de diamant avec des particules de 1 micron (Buelher, Metad II) a été utilisée ; l'électrode a ainsi été polie pendant 5 minutes en rinçant fréquemment avec de l'eau distillée. Par la suite, deux polissages successifs de 5 minutes chacun ont été réalisés avec une pâte d'alumine avec des particules de 0,05 micron (Buelher, Gamma) toujours en rinçant l'électrode fréquemment avec de l'eau distillée. L'électrode a ensuite été mise au bain ultrasons (VWR, modèle 75T) dans un pilulier contenant de l'éthanol pendant 10 minutes. L'électrode auxiliaire est quant à elle passée à la flamme pendant quelques secondes. L'électrode de référence a été polie à la main avec un papier emery (Buelher, Carminet Paper Disc, P1200) pour ensuite être mise au bain ultrasons dans un pilulier contenant de l'éthanol pendant 10 minutes. Les trois électrodes sont placées dans la cellule électrochimique et le tout est purgé avec une atmosphère d'argon pendant 5 minutes. Par la suite, la solution électrolytique est introduite à l'aide d'une seringue et d'une canule au fond de la cellule à travers les septums des bouchons. Le tout est gardé sous un faible courant d'argon pendant 3 minutes. Le débit d'argon est arrêté avant le début des études électrochimiques. La configuration du montage se trouve à la figure 2.5. Il est à noter que l'électrode auxiliaire possède une surface d'au moins 10 fois plus grande que celle de travail afin de s'assurer, lors de l'étude des processus, que ceux-ci ne soient pas limités par la cinétique à l'électrode auxiliaire. Le potentiel de l'électrode de référence dans les trois solvants a été ramené par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH) avec un standard de ferrocène.

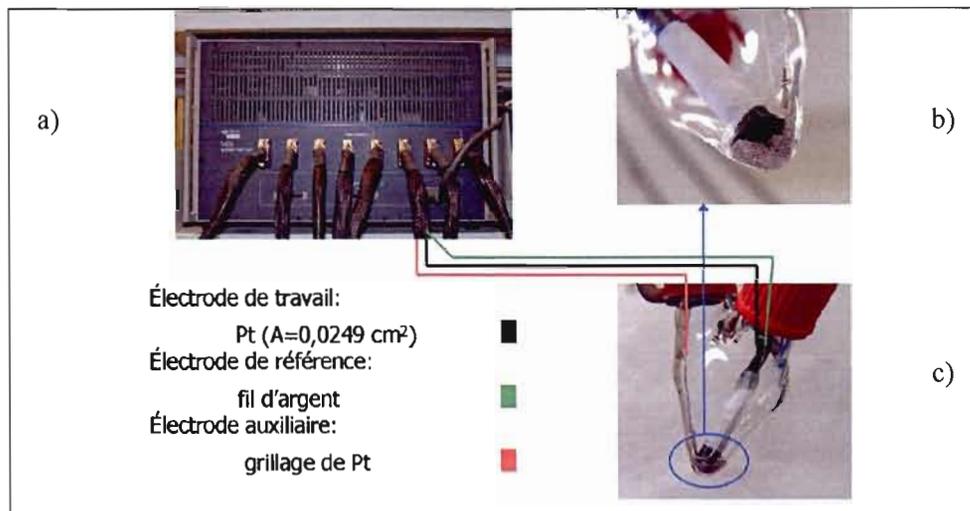


Figure 2.5 Montage expérimental pour les mesures électrochimiques : a) potentiostat, b) agrandissement de c) cellule électrochimique.

2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

2.3.1 Théorie

Il y a plusieurs techniques électrochimiques pour lesquelles les réactions à l'électrode de travail sont étudiées à travers de grandes perturbations au système électrochimique. Par exemple, en imposant un balayage de potentiel linéaire, saut de potentiel, saut de courant, etc., la réponse observée est transitoire puisque le système électrochimique est loin de l'état d'équilibre. Une autre approche consiste à perturber le système électrochimique avec un signal alternatif de petite amplitude et d'observer le comportement du système par rapport à cette même perturbation qui est très près de l'état d'équilibre. Il existe plusieurs avantages dans l'utilisation de cette approche, les plus importants étant les suivants : a) haute précision sur les mesures observées puisque la réponse est très près de l'état d'équilibre et peut donc être moyennée sur une large plage de temps d'expérimentation; b) possibilité de traiter les réponses de façon théorique par linéarisation des courbes du courant-potentiel; et c) les mesures peuvent être effectuées sur une large plage de temps ou de fréquences (10^4 - 10^6 s ou 10^{-4} - 10^6 Hz). Le fait de travailler près de l'état d'équilibre permet de faire d'importantes

simplifications dans le traitement de la cinétique et de la diffusion des mécanismes réactionnels.⁷²

Un type d'expérience employant l'approche décrite plus haut est la mesure de l'impédance faradique d'un système électrochimique contenant une solution d'un couple redox quelconque.⁷⁸ La technique où l'impédance est mesurée en fonction de la fréquence de la source de courant alternatif, AC, est appelée spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).⁷² De façon générale, une cellule électrochimique peut être représentée par un circuit équivalent, tel que celui de Randles illustré à la figure 2.6. Dans ce circuit, R_{Ω} représente la résistance ohmique ou la résistance non-compensée de la solution comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, R_p est la résistance due à la polarisation, c'est-à-dire au transfert de charge à l'interface électrode/solution, et C_{DL} est la capacité attribuée à la double couche électrique. Dans cette représentation, l'impédance de Warburg (Z_w), reliée à la résistance au transport de masse dans la solution, est négligée. L'impédance d'une capacité diminue à mesure que la fréquence augmente pendant que celle d'une résistance reste constante. Donc, au-dessus d'une certaine fréquence, l'impédance reliée à C_{DL} devient négligeable par rapport à celle de la résistance R_p . De plus, à très haute fréquence, l'impédance de R_p peut être négligée par rapport à celle de R_{Ω} et donc seule cette dernière sera considérée dans la mesure. Cette méthode est très utile pour déterminer la conductivité ionique d'un milieu électrolytique.

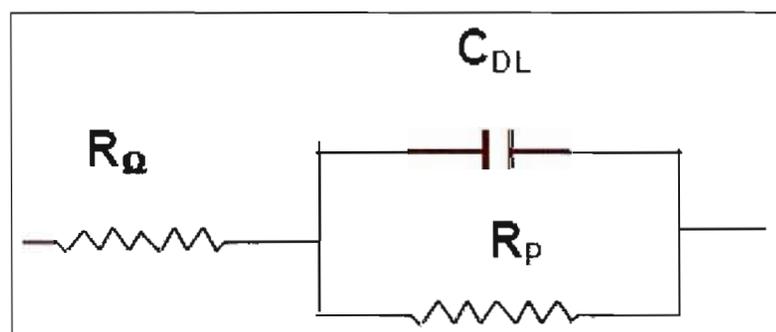


Figure 2.6 Circuit équivalent de Randles pour une cellule électrochimique simple.⁷⁹ R_p : résistance due à la polarisation ; C_{DL} : capacité attribuée à la double couche électrique ; R_{Ω} : résistance non-compensée de la solution comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Afin de bien comprendre l'impédance, il est nécessaire de revoir des notions de circuits ac. Un voltage sinusoïdal pur peut être exprimé selon l'équation suivante⁷² :

$$e = E \sin \omega t \quad [2.17]$$

où ω est la fréquence angulaire égale à $2\pi f$, où f est la fréquence de perturbation en Hz, E est l'amplitude du signal et t est le temps en secondes. Il est pratique de penser que ce voltage est en fait un vecteur en rotation dont la longueur est l'amplitude E , tel que présenté à la figure 2.7. La loi d'Ohm est conservée en mode alternatif et le courant i est exprimé comme suit :

$$i = I \sin(\omega t + \phi) \quad [2.18]$$

où I est l'amplitude du signal et ϕ est l'angle de phase. La relation entre le voltage e et le courant i est représentée comme deux vecteurs généralement déphasés comme illustré à la figure 2.8.

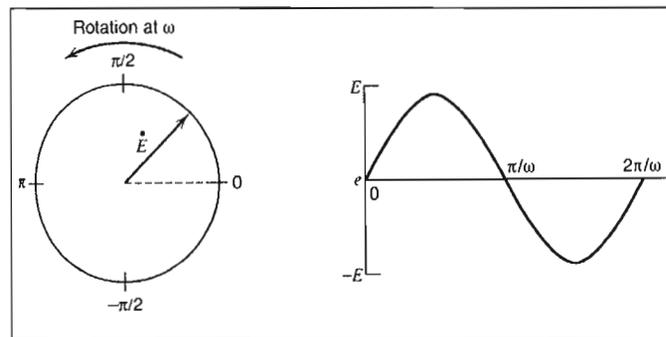


Figure 2.7 Représentation d'un voltage alternatif (vecteur en rotation) : $e = E \sin \omega t$.⁷²

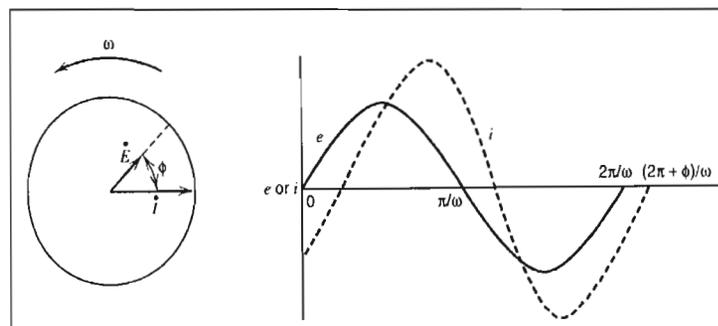


Figure 2.8 Diagramme montrant la relation entre le voltage et le courant alternatif à une fréquence angulaire ω .⁷²

L'angle de phase reste constant durant la rotation des vecteurs (changement de fréquence). Si l'on considère une résistance pure, R , à travers laquelle un voltage sinusoïdal est appliqué, le courant mesuré est donné par $(E/R)\sin\omega t$ puisque la loi d'Ohm est toujours valide. Dans ce cas particulier, $\phi = 0$. Dans le cas d'une capacité pure, C , la relation fondamentale d'intérêt est alors $q = Ce$ ou $i = C(de/dt)$, où q représente la charge. On peut alors écrire :

$$i = \omega CE \cos \omega t \quad [2.19]$$

$$i = \frac{E}{X_C} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad [2.20]$$

où X_C , la réactance capacitive, est égale à $1/\omega C$. Il est pratique de représenter les vecteurs en notation complexe à l'aide d'un plan d'Argan. Dans ce plan, les composantes le long de l'ordonnée sont dites imaginaires, et donc multipliées par $j = \sqrt{-1}$; les composantes le long de l'abscisse sont dites réelles. Une monographie appropriée est conseillée afin de bien comprendre les nombres complexes.⁸⁰ Il est possible de représenter le voltage sous la forme suivante⁷² :

$$\dot{E} = -jX_C \dot{I} \quad [2.21]$$

où \dot{E} et \dot{I} sont les vecteurs associés au voltage et au courant, respectivement. À présent, considérons une résistance R et une capacité C en série. Si un voltage \dot{E} est appliqué à travers eux, celui-ci doit être égal à la somme des voltages aux bornes de chacun d'eux :

$$\dot{E} = \dot{E}_R + \dot{E}_C \quad [2.22]$$

Sachant que $\dot{E}_R = \dot{I}R$ et que $\dot{E}_C = -jX_C \dot{I}$, alors

$$\dot{E} = \dot{I}(R - jX_C) \quad [2.23]$$

qui peut être réexprimé comme suit :

$$\dot{E} = \dot{I}Z \quad [2.24]$$

où Z est un vecteur reliant le voltage au courant, égal à $R - jX_C$, et appelé impédance. L'impédance peut également être exprimée par l'équation suivante⁷² :

$$Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{Im} \quad [2.25]$$

où Z_{Re} et Z_{Im} représentent respectivement les parties réelle et imaginaire du vecteur Z .

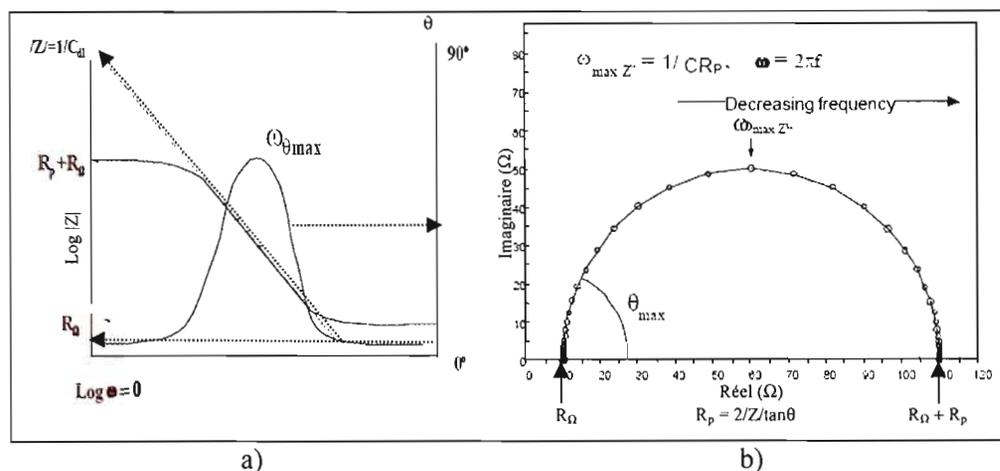


Figure 2.9 Graphiques a) de Bode et b) de Nyquist pour un système électrochimique simple.⁷⁹

Dans cet exemple, $Z_{Re} = R$ et $Z_{Im} = X_C = 1/\omega C$. Le module du vecteur, $|Z|$, et l'angle de phase, ϕ , sont donnés par les équations suivantes⁷² :

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X_C^2} = \sqrt{(Z_{Re})^2 + (Z_{Im})^2} \quad [2.26]$$

$$\tan \phi = \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} = \frac{X_C}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad [2.27]$$

Il est à noter que dans l'équation [2.25], la partie imaginaire devrait être positive. Par contre, selon la littérature,⁷² en électrochimie, l'impédance imaginaire est presque toujours capacitive et de ce fait, négative. L'impédance est donc une sorte de résistance généralisée et l'équation 2.24 est une version générale de la loi d'Ohm.

La variation de l'impédance avec la fréquence est souvent l'objet d'intérêt et peut être exprimée sous différentes formes. Dans un graphique de Bode, $\log |Z|$ et ϕ sont présentés en fonction de la fréquence angulaire, $\log \omega$ (Figure 2.9a). Une alternative est le graphique de Nyquist qui montre l'impédance imaginaire en fonction de l'impédance réelle pour chaque fréquence (Figure 2.9b). Dans la figure 2.9, ϕ est représenté par θ . Ces deux représentations graphiques permettent de déterminer les valeurs de C_{DL} , R_p et R_Ω . R_Ω peut être associée à la résistance de la solution électrolytique, R_{sol} , dont la conductivité peut ainsi être obtenue.

Pour ce faire, une microcellule de conductivité (Figure 2.11c), dont la constante a été préalablement déterminée à l'aide d'une solution standard de KCl, a été employée. La figure 2.10 montre le diagramme de Nyquist obtenu pour trois mesures d'une solution de KCl ayant une conductivité connue de $15000 \mu\text{S cm}^{-1}$ à 25°C . En effectuant un lissage semi-circulaire sur la portion de la courbe se comportant comme un demi-cercle, il est possible d'évaluer la résistance R_Ω (R_{sol}) qui se trouve à être la valeur de l'intercept à haute fréquence de la courbe sur l'axe des impédances réelles (i); la valeur moyenne obtenue est de 692Ω . La constante de cellule (K_{cell}) peut être calculée comme suit :

$$K_{\text{cell}} = \sigma_{\text{KCl}} R_{\text{sol}} = (15000 \text{ S cm}^{-1})(692 \Omega) = 10,38 \text{ cm}^{-1} \quad [2.28]$$

où σ_{KCl} représente la conductivité de la solution de KCl. Des diagrammes de Nyquist similaires ont ensuite été obtenus pour les solutions électrolytiques étudiées dans ce travail.

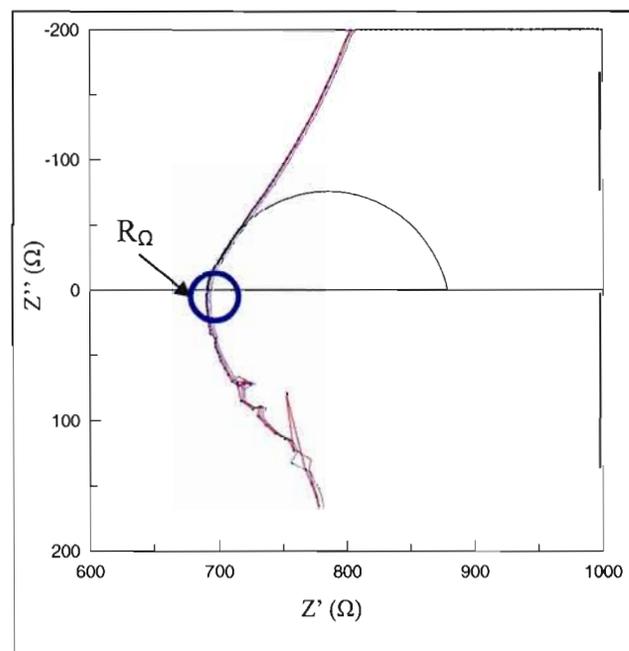


Figure 2.10 Diagramme de Nyquist pour une solution de KCl ($\sigma = 15000 \mu\text{S cm}^{-1}$) à 25°C . Trois mesures ont été réalisées.

Les valeurs de R_{sol} tirées de ces diagrammes ont permis de déterminer les valeurs de conductivité ionique de ces solutions (σ_{sol}) :

$$\sigma_{sol} = \frac{1}{R_{sol}} \times K_{cell} \quad [2.29]$$

Les mesures de conductivités réalisées dans ce travail ont pour objectif d'aider à comprendre les différences de comportements électrochimiques des solutions redox étudiées par voltampérométrie cyclique.

2.3.2 Montage expérimental

Appareils et électrodes :

- Générateur de fréquences : Solartron 1255B ;
- Domaine de fréquence et amplitude du signal : 10^6 Hz à 1 Hz, 10 mV ;
- Potentiostat : Solartron 1470;
- Microcellule de conductivité : WTW, Weilheim, D 82362 (volume < 0,1 mL) ;
- Bain thermostaté : Programmable Temperature Controller, Polyscience. La gamme de température fut de 20°C à 80°C, à intervalles de 5°C, sauf lors d'indication contraire ;
- Logiciels d'acquisition et de traitement de données : Zplot (version 2.80) et Zview (version 2.70), Scribners Associates, inc.

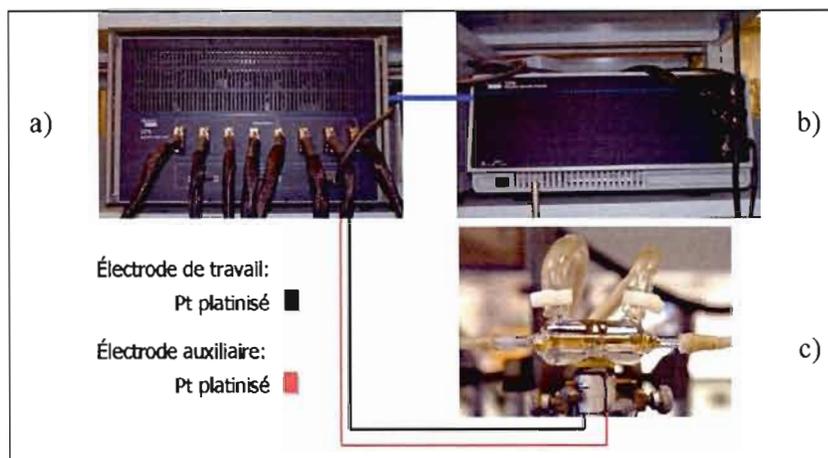


Figure 2.11 Montage expérimental utilisé pour les mesures de conductivités : a) potentiostat, b) générateur de fréquence, et c) microcellule de conductivité.

2.4 La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Une expérience RMN peut être effectuée sur tous les noyaux isotopes ayant un nombre impair de protons (chiffre atomique Z impair) et/ou un nombre impair de neutrons (N impair). Aussi surprenant que cela l'est, un neutron a aussi un moment magnétique non-nul qui est négatif et un spin nucléaire I égal à $1/2$, permettant au neutron de se comporter comme l'électron en RMN. La classification des noyaux, selon le tableau 2.8, permet d'utiliser la spectroscopie RMN du phosphore (RMN ^{31}P) au même titre que celle du proton (RMN ^1H) sans complications supplémentaires. Dans ce travail, la spectroscopie RMN ^1H et ^{31}P ont été employées pour diverses raisons. La spectroscopie RMN du phosphore va permettre, dans un premier temps, de suivre les réactions organiques lors des synthèses des ylures de phosphore et des sels de phosphonium correspondants, car leurs déplacements chimiques sont très différents. De plus, n'ayant qu'un seul atome de phosphore par molécule, l'interprétation des spectres sera beaucoup plus facile et apportera plus d'informations que ceux de ^{13}C . Enfin, des informations supplémentaires sur le comportement des ylures en présence de leur sel de phosphonium pourront servir de compléments aux analyses électrochimiques. Dans le cadre de ce projet, un spectromètre Bruker Avance 300 MHz à l'Université de Montréal⁸¹ a été utilisé. Les solvants deutérés utilisés furent : acétonitrile- d_3 , 99,8 % D, chloroforme- d 99,8 % D de CDN isotopes.

Tableau 2.8
Classification des noyaux selon Z et N en RMN⁸²

Groupe	Z^*	N^*	Description	Exemples
1	p	p	Tous les spins de proton et de neutron sont pairés, $I = 0$, non observable en RMN	¹² C, ¹⁶ O, ¹⁸ O et ³² S
2	i	i	Le spin nucléaire total est un multiple non nul de 2 ($1/2$)	² H, ¹⁰ B, ¹⁴ N et ⁵⁰ V
3	i	p	Le spin nucléaire total est un multiple impair de $1/2$.	¹ H, ¹¹ B, ¹³ C, ¹⁵ N,
	p	i		¹⁷ O, ¹⁹ F, ²⁹ Si et ³¹ P

* : p signifie pair et i signifie impair

2.5 La viscosimétrie

La façon la plus simple de décrire le transport des ions en solution est de considérer l'ion et sa sphère de solvation se déplaçant dans une matrice continue visqueuse.⁸³ Pour n'importe quel électrolyte qui peut se dissocier en ν_+ cations de charge Z_+e et ν_- anions de charge opposée, et pour lequel $Z\nu = Z_+\nu_+ = |Z_-\nu_-|$, la conductivité ionique à une concentration molaire C peut être exprimée de la façon suivante :

$$\sigma = 1000Z\nu(u_+ + u_-)FC \quad [2.30]$$

où $Z_{+,-}$ est la charge des ions, $u_{+,-}$ leur mobilité ionique et $\nu_{+,-}$ leur nombre stoechiométrique; F représente la constante de Faraday. La conductivité ionique d'une solution devrait donc augmenter linéairement avec la concentration pour des électrolytes complètement dissociés. Cependant, plusieurs expériences rapportées dans la littérature ont démontré que cette relation n'est qu'une approximation et cela même à basse concentration.⁸⁴ Il est connu qu'une trop grande augmentation de la concentration ionique amène le phénomène d'interaction entre les ions, incluant le pairage d'ions dans des cas extrêmes, causant la chute de la conductivité (mobilité réduite). Cette chute de conductivité peut aussi s'expliquer par la viscosité du système électrolytique. En effet, les ions qui se déplacent dans une solution sous l'influence d'un champ électrique subissent une force de frottement qui est proportionnelle à leur vitesse. Il est admis que la formule de Stokes, qui exprime le coefficient de frottement f

pour une sphère de rayon a (rayon de l'ion avec sa sphère de solvation) animée d'une vitesse v , peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$F_{\text{frottement}} = f v \text{ où } f = 6\pi\eta a \quad [2.31]$$

où $F_{\text{frottement}}$ est la force de frottement et η est la viscosité de la solution. Il a été proposé récemment, par Villulas et Gonzalez,⁸⁴ que la viscosité d'une solution peut être reliée à sa conductivité ionique par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{2\sigma_{\text{max}}}{\left(1 - \frac{\eta_o}{\eta}\right) \left(1 - \frac{\eta_o}{\eta_c}\right)} \left[1 - \frac{1}{2 \left(1 - \frac{\eta_o}{\eta}\right) \left(1 - \frac{\eta_o}{\eta_c}\right)} \right] \quad [2.32]$$

où σ_{max} est la conductivité maximale d'un système électrolytique dont la viscosité à la concentration correspondant à σ_{max} est donné par η_c . η_o et η sont les viscosités du solvant pur et de l'électrolyte à différentes concentrations, respectivement.

Les mesures de viscosité des systèmes électrolytiques étudiés dans ce travail sont complémentaires aux analyses de conductivité et de voltampérométrie cyclique, et permettent de mieux comprendre l'importance des interactions entre les ions ainsi que l'impact sur le comportement électrochimique des mélanges électrolytiques préparés. Le viscosimètre électromagnétique employé (Viscosity Monitoring and Control Electronics, Cambridge Applied Systems) a été calibré à partir d'une huile standard fournie avec l'appareil. Un bain thermostaté a été employé pour contrôler la température.

CHAPITRE III

STRATÉGIE DE SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS CHIMIQUES

3.1 Stratégie de synthèse

Les sels de phosphonium et ylures de phosphore étudiés dans ce travail ont été préparés selon la méthode dite «sel» illustrée à la figure 3.1. La synthèse des différents sels de phosphonium se retrouve dans la littérature sauf pour ceux dont le contre-ion est le TFSI⁻, dont la synthèse a été développée au laboratoire. La première étape est une réaction de substitution dont le type est déterminé par l'halogénure X. En effet, il est bien connu que les bromoalcanes et iodoalcanes sont de bons substrats pour une réaction de substitution bimoléculaire, S_N2, tandis que le chlore, qui est un moins bon groupe partant, passe plutôt par un mécanisme de substitution nucléophile unimoléculaire, S_N1.

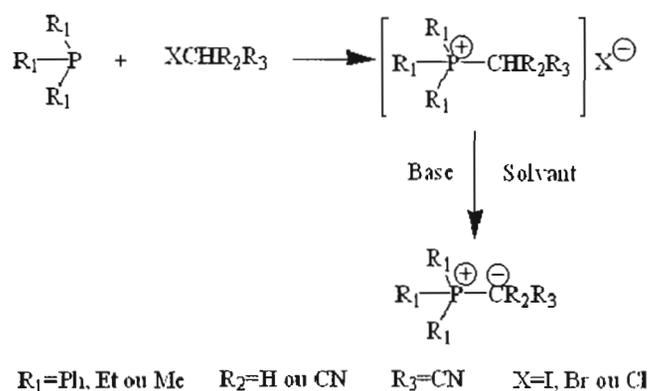


Figure 3.1 Stratégie de synthèse dite «sel» pour les ylures de phosphore passant par la formation de sels de phosphonium.

La figure 3.2a illustre le mécanisme S_N2 pour les sels de phosphonium dont le protocole de préparation se retrouve dans les sections 2.1.2.3, 2.1.2.5 et 2.1.2.7 ; le mécanisme S_N1 associé aux sels décrits dans les sections 2.1.2.9 et 2.1.2.10 est présenté à la figure 3.2b. Une fois les sels obtenus, un échange d'ion avec l'anion $TFSI^-$ a été effectué, suivi d'une extraction dont les protocoles se retrouvent dans les sections 2.1.2.4, 2.1.2.6 et 2.1.2.8. Les sels ainsi obtenus ont été caractérisés par RMN 1H et ^{31}P (voir section 3.2). La figure 3.3 illustre les étapes effectuées, ainsi que le rendement obtenu pour chacun des sels préparés.

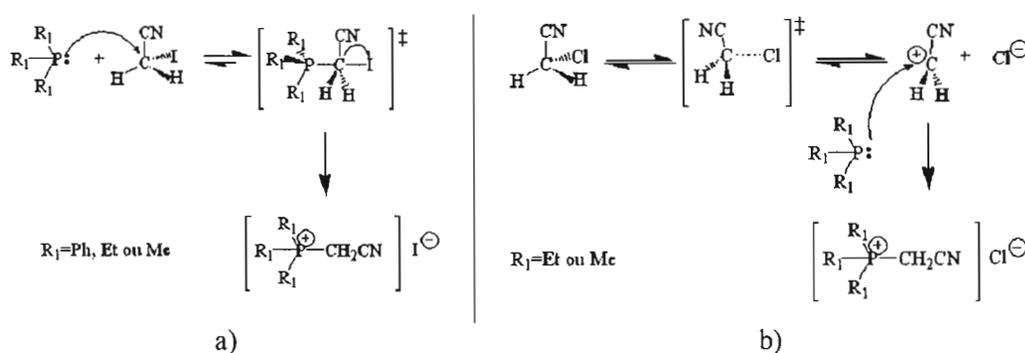


Figure 3.2 Mécanisme a) S_N2 et b) S_N1 pour la formation des sels de phosphonium.

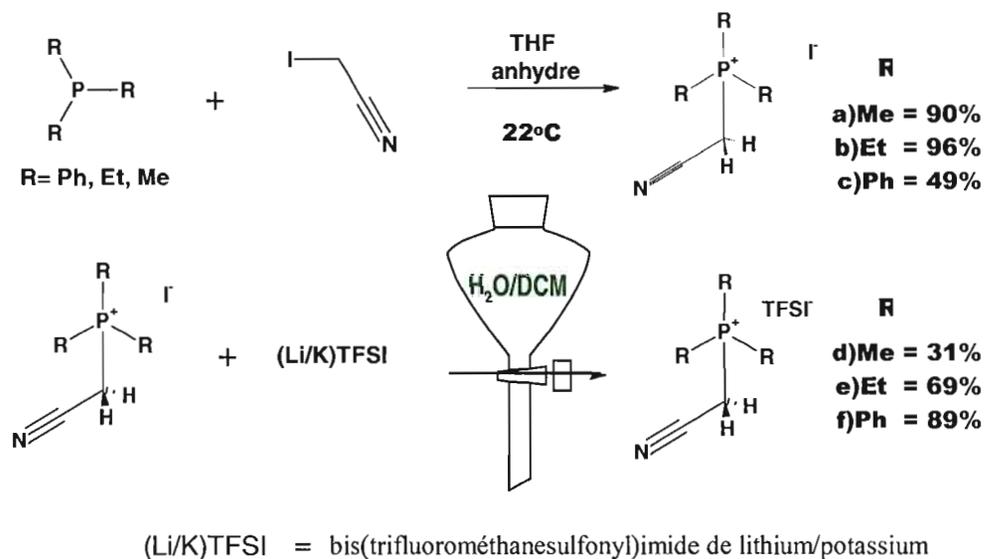


Figure 3.3 Stratégies et rendements de synthèse pour l'obtention des sels de phosphonium dont le contre-ion est le TFSI $^-$.

Les sels de la figure 3.3d, e et f sont l'une des composantes des mélanges électrolytiques β , γ et α qui se retrouvent dans les tableaux 2.3, 2.4 et 2.2, respectivement. Il est possible de voir que la réaction S_N2 a été beaucoup plus facile à réaliser dans les cas où $R = \text{Me}$ ou Et , dont le rendement est d'environ 90 %, ce qui peut probablement s'expliquer par leur encombrement stérique. Il est bien connu, en chimie organométallique, que l'encombrement stérique des ligands phosphine peut être mesuré par l'angle d'ouverture du cône de Tolman. Ce dernier dépend à la fois de la pyramidalité du phosphore et de l'encombrement intrinsèque de chaque substituant. Pour une distance moyenne de 2,28 Å entre l'atome de phosphore et l'atome métallique, la triphénylphosphine a un angle de 145° comparativement à 118° et 132° pour la triméthylphosphine et la triéthylphosphine, respectivement.⁸⁵ Cette notion aide seulement à comprendre qu'une phosphine volumineuse aura plus de difficulté à se coordonner ou à effectuer une S_N2 sur un atome électrophile que d'autres moins volumineuses, d'où la raison des rendements nettement supérieurs des sels de phosphonium triméthylés et triéthylés comparativement aux sels triphénylés (voir figure 3.3a, b et c). En ce qui concerne la réaction d'échange d'ions, il est clair qu'il y a une progression du rendement partant de $R = \text{Me}$ à Ph . Ceci peut s'expliquer par l'hydrophobicité des groupements phényles comparativement aux méthyles et éthyles des deux autres sels. En effet, les sels de phosphonium méthylés et éthylés sont tous deux solubles dans l'eau, ce qui n'est pas le cas des phénylés. Par contre, leur solubilité est probablement différente l'une de l'autre puisque les rendements sont différents. Donc, lors de l'ajout du LiTFSI dans l'eau, l'échange d'ions est beaucoup plus efficace avec les sels méthylés et éthylés que phénylés. Cependant, en ajoutant le DCM pour effectuer l'extraction, le sel phénylé est totalement solubilisé dans le solvant organique et ainsi le transfert de phase pour les ions TFSI⁻ et I⁻ est grandement facilité alors que le cation (du sel de phosphonium) est gardé en phase organique. Par contre, une fois que les sels méthylés et éthylés sont solubilisés dans l'eau, ceux-ci ont beaucoup plus de difficulté à se départir de leur cage de solvatation pour passer en phase organique. Ainsi donc, leur rendement d'échange d'ions est plus petit comparativement au sel phénylé.

Comme illustré à la figure 3.1, les sels de phosphonium ont été déprotonés pour obtenir les ylures de phosphore correspondants. Les synthèses avaient été effectuées en

premier lieu avec les sels d'iodure de phosphonium, mais rapidement cette voie de synthèse a été abandonnée puisqu'il a été démontré, par spectroscopie d'émission atomique sur le potassium et le lithium, que les ylures restaient contaminés avec du KI ou du LiI dépendamment de la base utilisée (KHMDS ou *n*-butyllithium). Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par voltampérométrie cyclique par laquelle la présence du couple redox I^- / I_3^- a été décelée. La voie de synthèse représentée à la figure 3.4 a donc été réalisée sur la base du travail de Sakamoto et collaborateurs.^{62,63} Les ylures synthétisés, de couleur jaunâtre, ont été caractérisés par RMN 1H et ^{31}P (voir section 3.2). Seul l'ylure du mélange α (Ph_3PCHCN), de couleur plus ou moins crème, a été obtenu commercialement comme mentionné à la section 2.1.3. Celui-ci, contrairement aux deux autres ylures, est stable en présence d'air ou d'humidité.

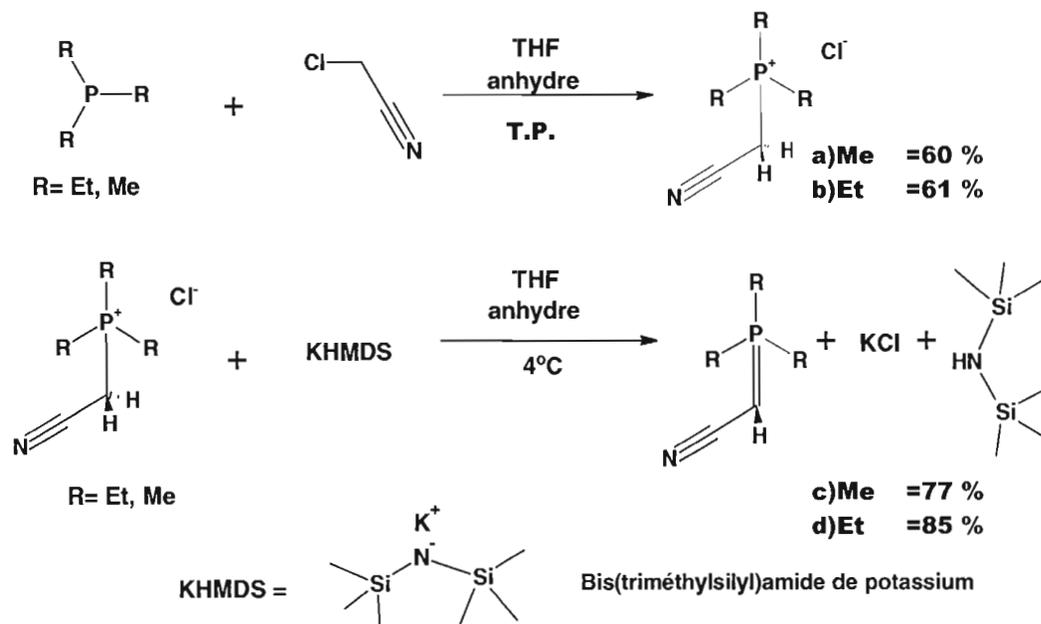


Figure 3.4 Voie de synthèse pour l'obtention des ylures de phosphore c) triméthylés et d) triéthylés à partir des sels de phosphonium chlorés a) et b), respectivement.

La synthèse du Ph_2PCN , développée dans notre laboratoire (voir section 2.1.2.16), fut inspirée du travail de Jones et Coskran⁸⁶ ainsi que de celui de Brierley, Dicktein et Trippett.⁸⁷ Le rendement fut de 94 % comparativement à 56 % obtenu par le groupe de Trippett. Jones et Coskran rapportent seulement qu'un bon rendement fut obtenu, mais ils ont aussi caractérisé la phosphine par RMN ^1H et ^{31}P . Ces derniers rapportent aussi que l'huile obtenue est incolore, mais qu'un changement de couleur vers le jaune et même le rouge apparaît à la moindre exposition à l'air. Aussi, l'huile de couleur jaunâtre obtenue dans notre laboratoire peut s'expliquer par le fait que l'évaporation rotative sous vide a nécessité une exposition à l'air du produit pour une courte durée. Cependant, le spectre RMN phosphore obtenu concorde avec l'expérience de Coskran et Jones⁸⁶ (voir tableau 3.1 plus loin dans le texte). Le sel $\text{Ph}_2\text{PH}(\text{CN})\text{TFSI}$ a été obtenu en protonant le Ph_2PCN avec le super acide HTFSI (voir section 2.1.2.17). En effet, la structure de l'anion est telle que la délocalisation de la charge est nettement favorisée, donnant naissance aux différentes formes de résonance de la molécule grâce aux groupements $-\text{CF}_3$ qui sont très électroattracteurs (Figure 3.5). Or, une phosphine qui est un peu basique sera capable de déprotoner le HTFSI sans aucun problème et ainsi former le sel de phosphonium.

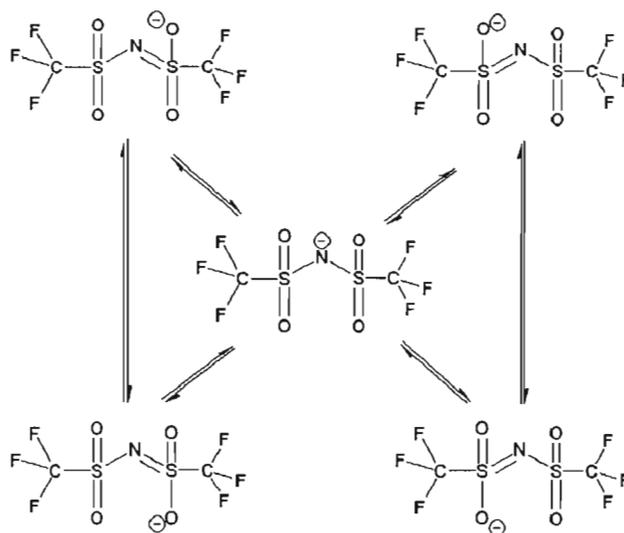


Figure 3.5 Formes de résonance de l'anion TFSI.

La synthèse du $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{CN})_2$ a été sans doute la plus difficile du projet. Le produit n'a pu être obtenu en suivant les travaux de Kukhar, Sagina et Pavlenko,⁸⁸ qui forment l'ylure en déprotonant le sel dans une solution aqueuse contenant 20 % de NaHCO_3 . Il a été conclu, en suivant cette route de synthèse, que seul l'oxyde de triphénylphosphine a été obtenu. Le produit blanc a été caractérisé par RMN ^1H , ^{31}P et point de fusion ; la valeur de 160°C se compare bien à celle de l'oxyde de triphénylphosphine, Ph_3PO , qui est de $154^\circ\text{-}158^\circ\text{C}$, comparativement à 185°C pour l'ylure, toujours selon la même source.⁸⁸ De plus, le RMN ^{31}P a permis de conclure que le déplacement chimique du produit dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), $\delta(^{31}\text{P}) = 31,4$ ppm, est associé à celui du Ph_3PO . La synthèse de l'ylure a donc été effectuée en changeant le solvant que proposait la littérature pour l'ACN. Cette modification a permis d'obtenir une poudre verte tirant vers le jaune avec un rendement de 96% (voir section 2.1.2.15) que la caractérisation par RMN ^1H et ^{31}P confirme être l'ylure (Figure 3.6). Il nous apparaît raisonnable d'affirmer que cette synthèse a bel et bien fonctionné, sachant que la plupart des ylures sont colorés et que les spectres RMN confirment la présence de l'ylure. Cependant, une dégradation a été observée selon des expériences RMN effectuées sur les mêmes échantillons après quelques jours. D'ailleurs, il a été observé que l'ylure se dégrade dans l'ACN anhydre, donnant une solution de couleur verte-jaune au départ, tournant au rouge foncé (Figure 3.6). Pour cette raison, aucune étude électrochimique impliquant cet ylure n'a été effectuée. Cette dégradation apparente n'a pas été observée aussi rapidement dans les deux autres solvants utilisés, EC-DMC et EMITFSI. Par contre, aucun produit de dégradation n'a été caractérisé à partir de ces solutions. La route de synthèse de l'ylure est donnée à la figure 3.7. Le sel de phosphonium $\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{CN})_2\text{TFSI}$ a, quant à lui, été obtenu par un simple changement de contre-ion (voir section 2.1.2.14) et caractérisé par RMN ^1H et ^{31}P (Figure 3.21 présenté plus loin dans le texte).

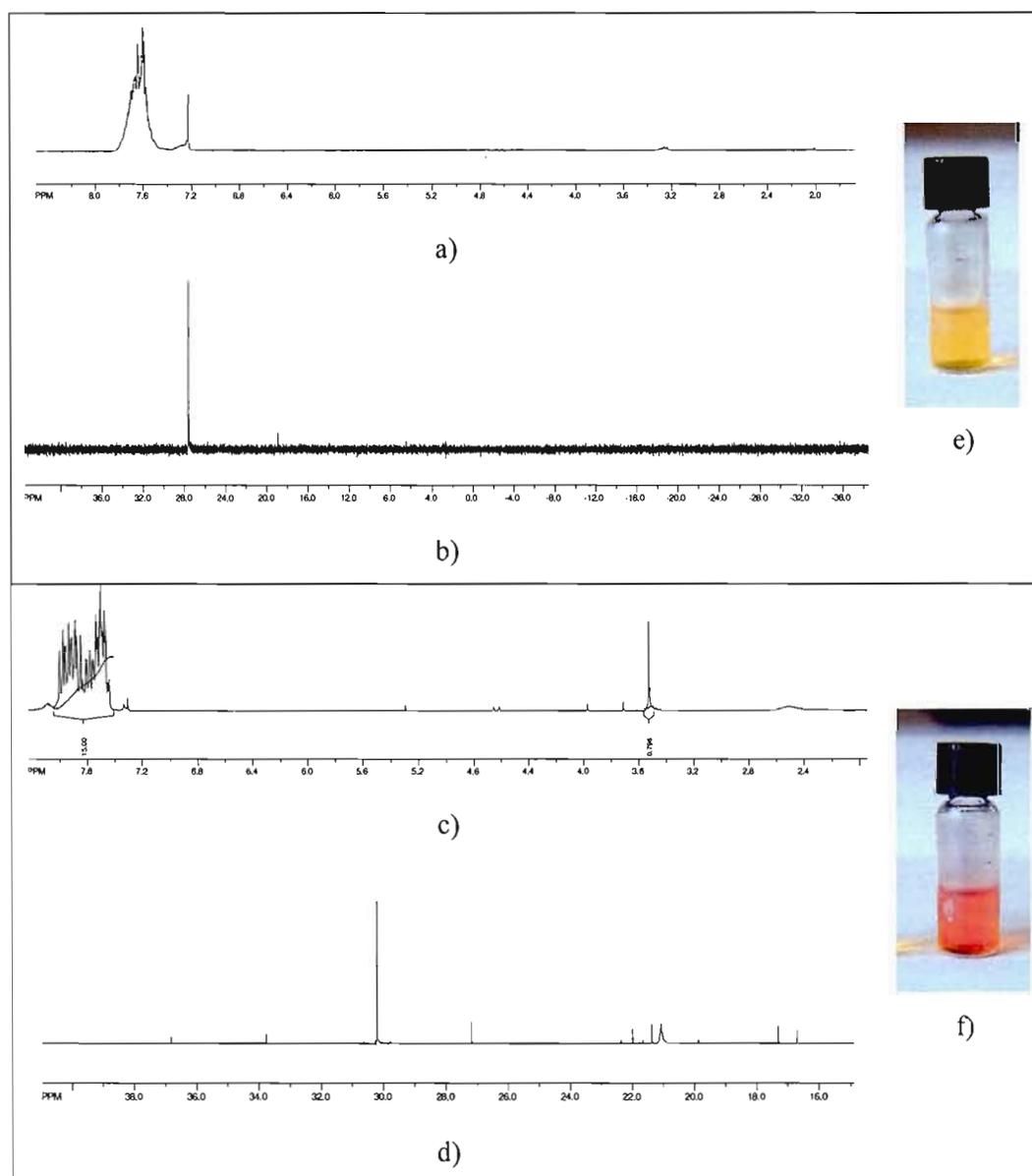


Figure 3.6 Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{CN})_2$ et expériences effectuées 4 jours plus tard; c) ^1H et d) ^{31}P du même échantillon dans CDCl_3 . Photos des solutions de l'ylure $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{CN})_2$ dans l'ACN anhydre : e) après dissolution et f) après 4 jours.

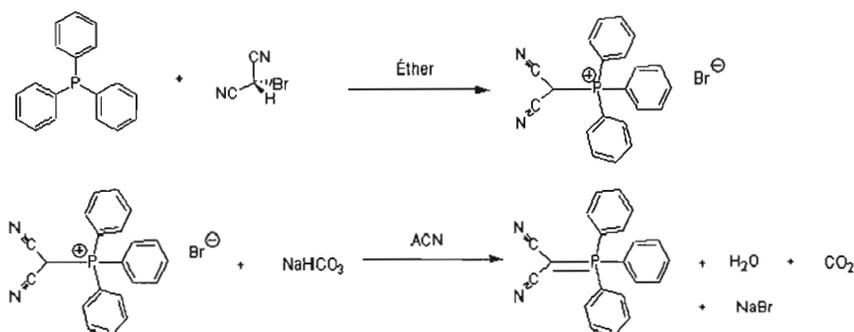


Figure 3.7 Voie de synthèse pour le 2-(triphényl-λ⁵-phosphanylidène)-malononitrile, Ph₃PC(CN)₂.

La synthèse du sel fondu EMITFSI (voir section 2.1.1.1) a été développée avec l'aide du Dr. Amer Hammami, qui est un agent de recherche dans notre laboratoire. Le mécanisme de la première étape de cette réaction est illustrée à la figure 3.8. L'azote en position 3 du 1-méthylimidazole est suffisamment nucléophile pour effectuer une réaction S_N2 sur le carbone en position 1 de l'iodoéthane grâce à l'iode qui est un excellent groupe partant. La forme de résonance principale du cation est représentée à la figure 3.8 et il est possible de comprendre que le groupement éthyle est plus électrodonneur que le méthyle, stabilisant ainsi la charge sur l'azote. Ce sel est sous forme de cristaux solides dans l'éther. Par la suite, un échange de contre-ions a été effectué avec le LITFSI dans l'eau; une huile transparente plus dense que l'eau a été obtenue (1,52 g / mL), ce qui se compare parfaitement avec la littérature.⁸⁹ Le EMITFSI a été caractérisé par RMN ¹H (Figure 3.9) et vérifié avec la littérature.⁶⁸ Aussi, la spectroscopie d'impédance (mesures de conductivité) (voir section 4.1), la viscosité (voir section 4.2) et la voltampérométrie cyclique sont les autres techniques de caractérisation qui ont permis de conclure que le EMITFSI était suffisamment pur pour être utilisé comme solvant d'une partie des solutions électrolytiques étudiées dans ce travail (tableaux 2.2, 2.3 et 2.6).

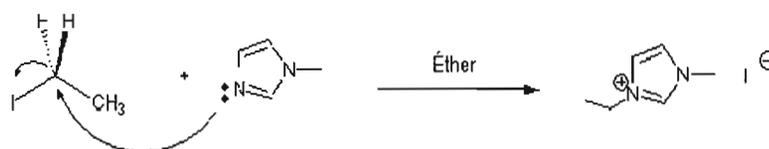


Figure 3.8 Mécanisme de la synthèse de l'iodure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, EMI⁺I⁻, servant à la préparation du sel fondu à température pièce EMITFSI.

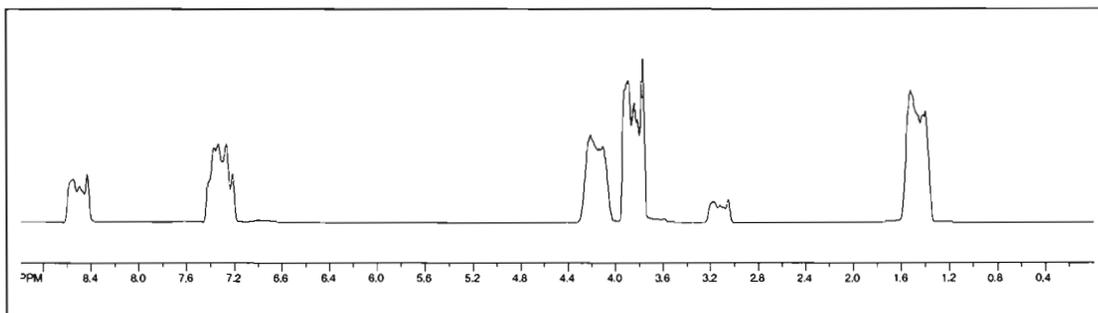


Figure 3.9 Spectre RMN ^1H du EMITFSI dans l'acétone- d_6 .

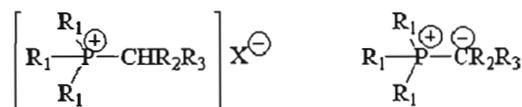
3.2 Caractérisations chimiques par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

3.2.1 Caractérisations ^1H et ^{31}P des sels de phosphonium et des ylures de phosphore

Le tableau 3.1 résume les déplacements chimiques des produits synthétisés dans ce travail, obtenus par RMN ^1H et ^{31}P dans deux solvants, CDCl_3 ou CD_3CN .

Tableau 3.1

Déplacements chimiques des sels de phosphonium, phosphines et ylures de phosphore obtenus par RMN ^1H et ^{31}P dans le CDCl_3 ou le CD_3CN



$\text{R}_1 = \text{Ph, Et ou Me}$ $\text{R}_2 = \text{H ou CN}$ $\text{R}_3 = \text{CN}$ $\text{X} = \text{Br ou TFSI}$

Molécule	Solvant	R ₁	exp. δ* (ppm)	^1H			^{31}P		
				J _{P-H} (Hz)	δ (ppm)	ref.	exp. δ (ppm)	litt. δ (ppm)	ref.
Ph ₃ P	CDCl ₃	R ₁	m : 7,33	-	-	-	-4,32	-6,0	86
Ph ₃ PHTFSI	CD ₃ CN	R ₁	m : 7,82	-	-	-	5,47	-	-
		H	n.d	-	-	-	-	-	-
Ph ₃ PCH ₂ CNTFSI	CDCl ₃	R ₁	m : 7,74	-	-	-	-	-	-
		H	d : 4,70	14,7	-	-	22,1	-	-
Ph ₃ PCHCN	CDCl ₃	R ₁	m : 7,56	-	-	-	-	-	-
		R ₂	d : 1,60	19,6	-	-	24,2	-	-
Me ₃ PCH ₂ CNTFSI	CD ₃ CN	R ₁	d : 2,01	14,7	-	-	-	-	-
		H	d : 3,56	15,6	-	-	32,6	-	-
Me ₃ PCHCN	CD ₃ CN	R ₁	d : 1,55	13,6	1,64	63 [†]	13,7	13,16	63 [†]
		R ₂	d : 1,40	13,2	1,03	-	-	-	-
Et ₃ PCH ₂ CNTFSI	CD ₃ CN	R ₁	t.d : 1,28 q.d : 2,37	19,8 12,7	-	-	42,6	-	-
		H	d : 3,56	14,3	-	-	-	-	-
Et ₃ PCHCN	CD ₃ CN	R ₁	t.d : 1,13 q.d : 1,80	17,4 12,1	-	-	32,6	-	-
		R ₂	d : 0,66	7,1	-	-	-	-	-
Ph ₂ PCN	CD ₃ CN	R ₁	m : 7,59 m : 7,42	-	-	-	-31,9	-36,4	86
		H	s : 9,79	-	-	-	41,2	-	-
ICH ₂ CN	CDCl ₃	H ₂	s : 3,47	-	-	-	-	-	-
		Ph	m : 7,62	-	-	-	36,9	-	-
Ph ₃ PCH(CN) ₂ Br	CDCl ₃	H	s : 4,46	-	-	-	-	-	-
		Ph	m : 7,68	-	-	-	22,1	-	-
Ph ₃ PCH(CN) ₂ TFSI	CDCl ₃	H	d : 4,59	-	-	-	-	-	-
		Ph	m : 7,62	-	-	-	27,6	27,0	90 [†]

* Dans le cas des multiplicités dédoublées, la valeur médiane est rapportée [†] Dans le CDCl₃
s : singulet; d : doublet; t.d : triplet dédoublé; q.d : quadruplet dédoublé; m : multiplet
ref. : référence; exp. : valeur expérimentale; litt. : valeur littéraire; n.d : n'a pu être déterminé ou inexistante

Les déplacements chimiques des protons aux positions H et R₂ des sels de phosphonium Me₃PCH₂CNTFSI et Et₃PCH₂CNTFSI ont tous la même valeur, soit 3,56 ppm. Leur valeur est proche de celle de l'iodoacétonitrile (ICH₂CN) qui est de 3,47 ppm (Tableau 3.1). De plus, la présence du phosphore donne lieu à un couplage dont la valeur est similaire pour les deux sels : 15,6 Hz et 14,3 Hz, respectivement, démontrant que pour les deux cas, l'environnement chimique est pour ainsi dire identique. Cependant, le fait d'avoir en position R₁ un méthyle ou bien un éthyle (-CH₂CH₃) donne lieu à un déplacement chimique différent pour les deux -CH₃, dont les environnements chimiques diffèrent. En effet, le -CH₃ compris dans le groupement éthyle (-CH₂CH₃) possède un $\delta = 1,28$ ppm comparativement à 2,01 ppm pour R₁ = Me. D'ailleurs, comme il est possible de le remarquer dans les figures 3.10 et 3.12, la multiplicité pour R₁ = Me est un doublet et un triplet dédoublé pour R₁ = Et, tous deux causés par le couplage avec le phosphore. Il est possible aussi de constater que la constante de couplage pour R₁ = Me étant de 14,7 Hz et pour R₁ = (-CH₂CH₃) étant de 19,8 Hz, la distance entre le groupement R₁ et le phosphore augmente. La multiplicité du groupement (-CH₂CH₃) en position R₁ est un quadruplet dédoublé dont la constante de couplage avec le phosphore est de 12,7 Hz, confirmant que ce dernier est plus proche que le (-CH₂CH₃). Une observation inattendue est que le déplacement chimique du phosphore est plus déblindé dans le cas du Et₃PCH₂CNTFSI que du Me₃PCH₂CNTFSI (42,6 ppm vs 32,6 ppm). En effet, si on considère qu'un groupement éthyle est plus électrodonneur qu'un méthyle, une inversion dans les déplacements aurait dû être observée. Par contre, il est important de ne pas négliger la contribution de l'anion TFSI⁻ dans le déplacement chimique du phosphore. Il a été démontré que le sel Me₃PCH₂CNTFSI n'est pas soluble dans le CDCl₃, comparativement au sel Et₃PCH₂CNTFSI. Cela permet d'amener comme hypothèse que si l'attraction électrostatique est beaucoup plus forte dans le cas du Me₃PCH₂CNTFSI, l'anion TFSI⁻ aura un effet de blindage plus prononcé sur le phosphore, ce qui peut expliquer les valeurs expérimentales observées. Le sel Ph₃PCH₂CNTFSI (Figure 3.14) présente un déplacement chimique plus déblindé, $\delta = 4,70$ ppm pour R₂, comparativement aux sels Me₃PCH₂CNTFSI et Et₃PCH₂CNTFSI (Tableau 3.1). Une explication plausible serait que les phényles, par courant anisotrope de cycle, ont un effet inductif électroattracteur sur le -CH₂-, causant cet écart prononcé dans le déplacement chimique. Par contre, la constante de couplage de 14,7 Hz est très similaire aux deux autres. Les phényles, qui se situent en

position R₁, se retrouvent dans la région typique des composés aromatiques, et un multiplet est observé à $\delta = 7,74$ ppm. Le déplacement chimique en phosphore est, quant à lui, un peu contradictoire. En effet, si un effet électroattracteur inductif est observé sur le -CH₂-, il devrait aussi se manifester sur le phosphore. Or, un δ de 22,1 ppm est observé, comparativement à 32,6 ppm et 42,6 ppm pour Me₃PCH₂CNTFSI et Et₃PCH₂CNTFSI, respectivement. Ici, même l'explication de l'attraction électrostatique entre le cation phosphonium et l'anion TFSI⁻ ne semble pas suffire puisque le sel Ph₃PCH₂CNTFSI est soluble dans le CDCl₃. Cependant, l'intégration des protons pour chacun des sels est en accord avec leur formule moléculaire. Il est toutefois important de mentionner qu'il est plus difficile de faire des comparaisons entre ces trois sels de phosphonium, puisque dans le cas du Ph₃PCH₂CNTFSI, l'expérience a été effectuée dans le CDCl₃ tandis que pour les sels Me₃PCH₂CNTFSI et Et₃PCH₂CNTFSI, elles ont été réalisées dans le CD₃CN.

Les spectres RMN ¹H et ³¹P des ylures de phosphore correspondant à chacun des sels de phosphonium mentionnés plus haut se trouvent aux figures 3.11, 3.13 et 3.15. De grandes différences sont observables, notamment en ce qui concerne le déplacement chimique en RMN du phosphore. En effet, dans le cas des sels Me₃PCHCN et Et₃PCHCN, les déplacements chimiques sont de $\delta = 13,7$ ppm et de $\delta = 32,6$ ppm qui sont tous deux plus blindés par rapport à leur sel de phosphonium, dont les valeurs sont de $\delta = 32,6$ ppm et de $\delta = 42,6$ ppm, respectivement (Tableau 3.1). Ce changement peut s'expliquer par le simple fait que la charge négative du carbanion, dans la structure de l'ylure, a un effet blindant sur le phosphore. Considérant que la forme canonique ylure est la forme de résonance prédominante (voir figure 1.21), les interactions dipôle - dipôle entre les molécules devraient être plus importantes dans le cas du Me₃PCHCN, puisque l'encombrement stérique dû à la phosphine est moins important qu'avec Et₃PCHCN. Cependant, cette explication perd de sa valeur en comparant les spectres RMN ¹H des deux ylures. Premièrement, le déplacement chimique du proton en position R₂ est nettement plus blindé dans le cas du Et₃PCHCN, à $\delta = 0,66$ ppm, que dans celui du Me₃PCHCN, à $\delta = 1,40$ ppm, ce qui est contradictoire par rapport à ce qui est observé avec le phosphore. En second lieu, la constante de couplage du proton en position R₂ est très différente pour les deux ylures en question (voir tableau 3.1).

En effet, 13,2 Hz pour Me_3PCHCN et 7,1 Hz pour Et_3PCHCN laissent planer un doute sur le comportement des molécules en RMN. De plus, l'intégration du proton en position R_2 pour les deux ylures n'est pas de 1, mais plutôt de presque 2 pour Me_3PCHCN et de 0,6 pour Et_3PCHCN . La comparaison des spectres des sels de phosphonium avec leur ylure de phosphore indique qu'ils ont un comportement chimique nettement différent. Pour ce qui est du Ph_3PCHCN , le proton en position R_2 s'apparente plus à celui du Me_3PCHCN en considérant son déplacement chimique (Tableau 3.1). Par contre, le fait que le courant anisotrope de cycle peut, par un effet inductif électroattracteur sur le phosphore, forcer le carbanion à former un double lien avec le phosphore pour obtenir la forme ylène (voir figure 1.21), pourrait causer un déblindage du phosphore à cause du cône anisotrope. D'ailleurs, c'est le seul ylure parmi les trois étudiés pour lequel le déplacement chimique en phosphore est plus grand que celui de son sel, soit $\delta = 24,2$ ppm et $\delta = 22,1$ ppm pour Ph_3PCHCN et $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$, respectivement.

La phosphine Ph_2PCN qui a été synthétisée a été confirmée en comparant le RMN ^{31}P (Figure 3.16) avec les résultats présentés dans la littérature (voir tableau 3.1). Par contre, le sel de phosphonium $\text{Ph}_2\text{PH}(\text{CN})\text{TFSI}$ (Figure 3.17) n'est probablement pas pur puisque l'intégration du proton est beaucoup plus grand que 1 et que le spectre ^{31}P présente deux pics, dont un majoritaire à 41,2 ppm. Cependant, même avec cette impureté, le produit a été étudié en électrochimie à titre indicatif. Le sel de phosphonium Ph_3PHTFSI a, quant à lui, un déplacement chimique de 5,47 ppm ^{31}P , comparativement à -4,32 ppm pour le PPh_3 . Le proton acide du sel n'a cependant pu être décelé en RMN ^1H (voir tableau 3.1). Les spectres RMN ^1H et ^{31}P de ce dernier se trouvent à la figure 3.18

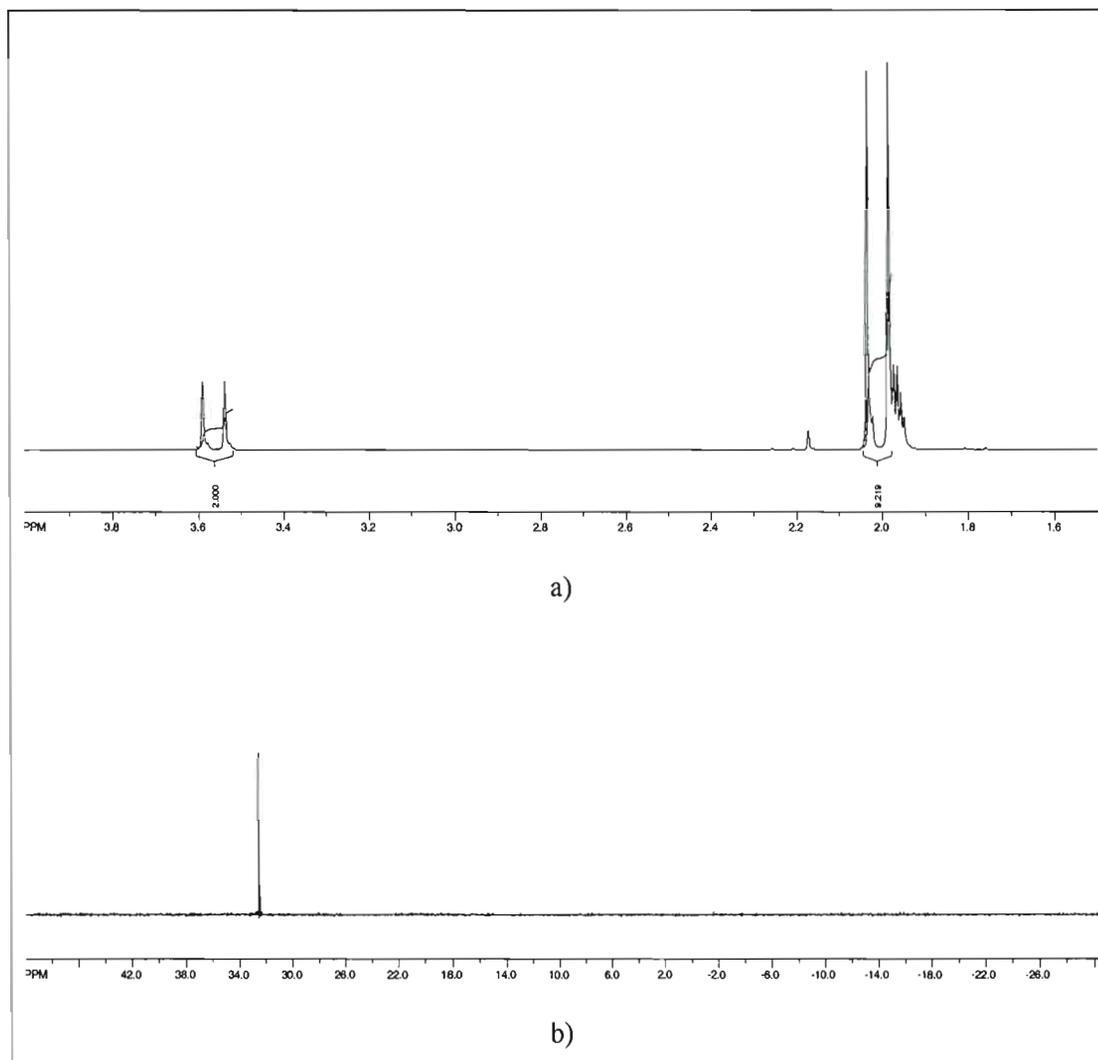


Figure 3.10 Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel $\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$ dans CD_3CN .

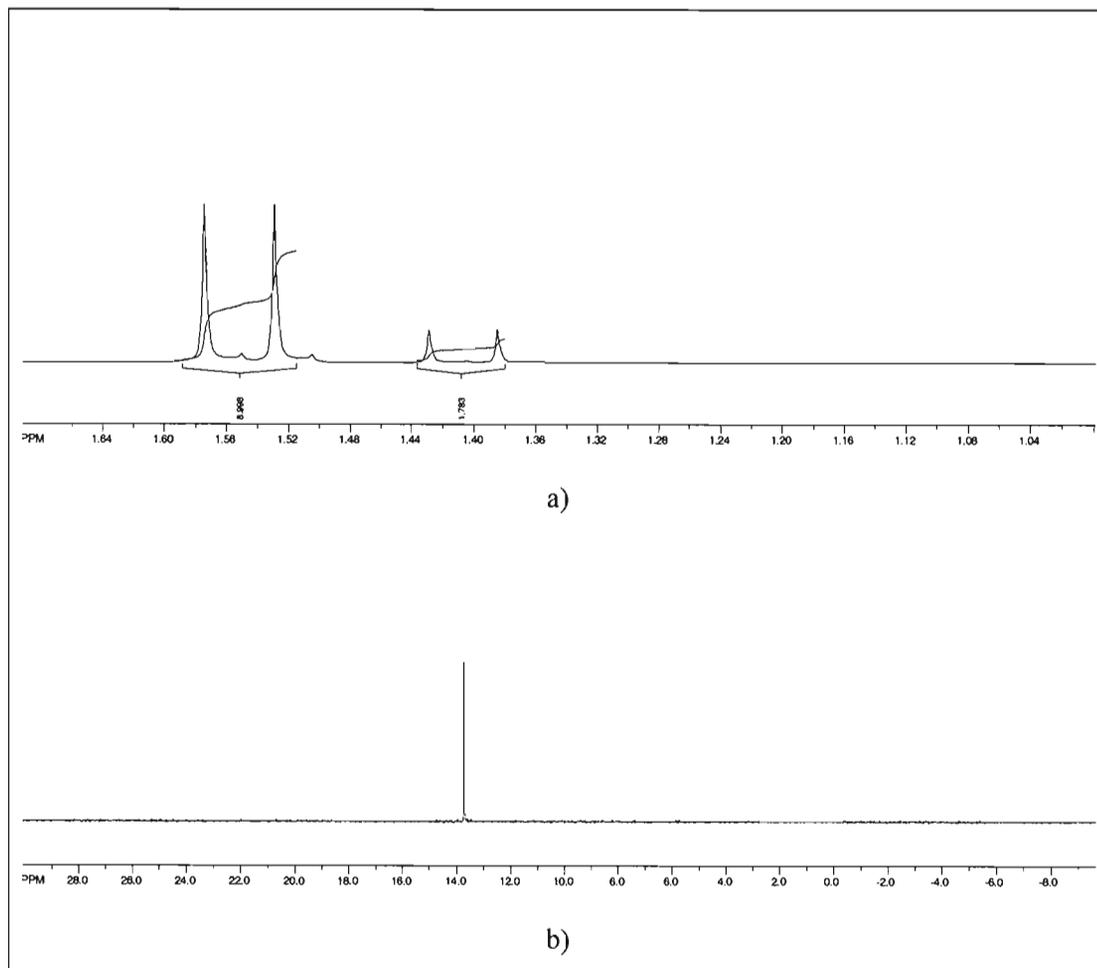


Figure 3.11 Spectres RMN a) ¹H et b) ³¹P de l'ylure Me₃PCHCN dans CD₃CN.

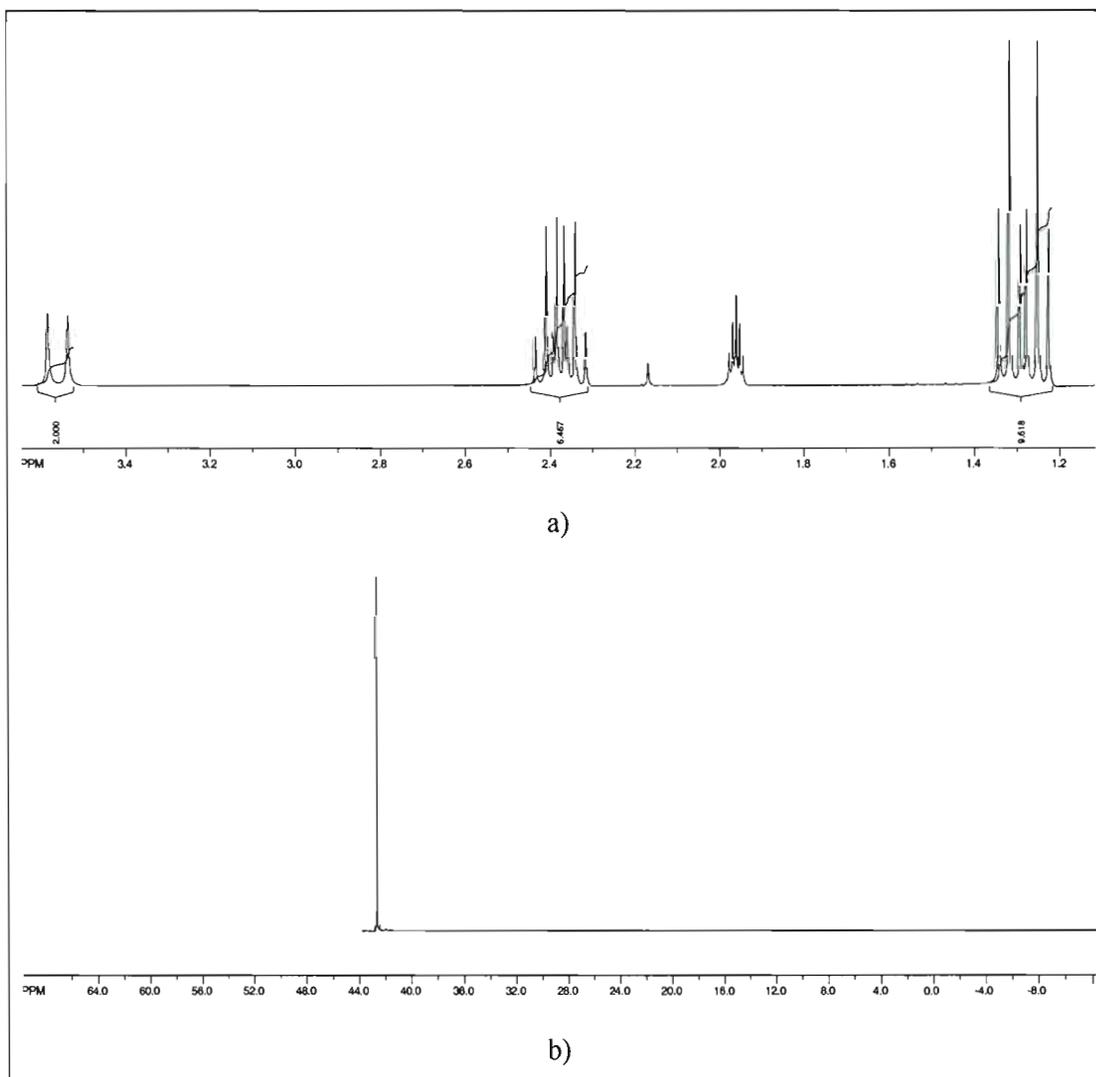


Figure 3.12 Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel $\text{Et}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$ dans CD_3CN . Une précision doit être apportée à la figure 3.12b : la limite spectrale positive lors de l'expérience a été arrêtée à environ 44,0 ppm.

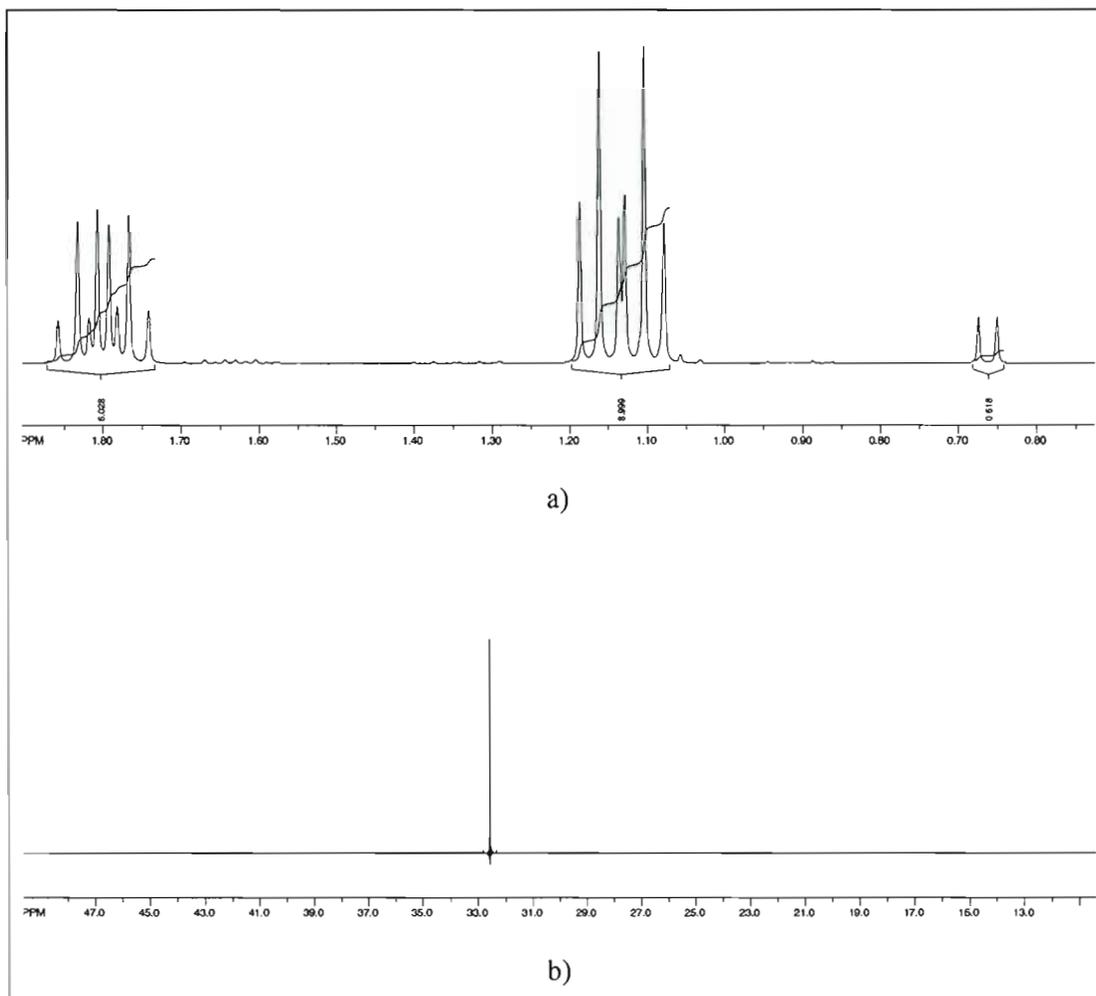


Figure 3.13 Spectres RMN a) ¹H et b) ³¹P de l'ylure Et₃PCHCN dans CD₃CN.

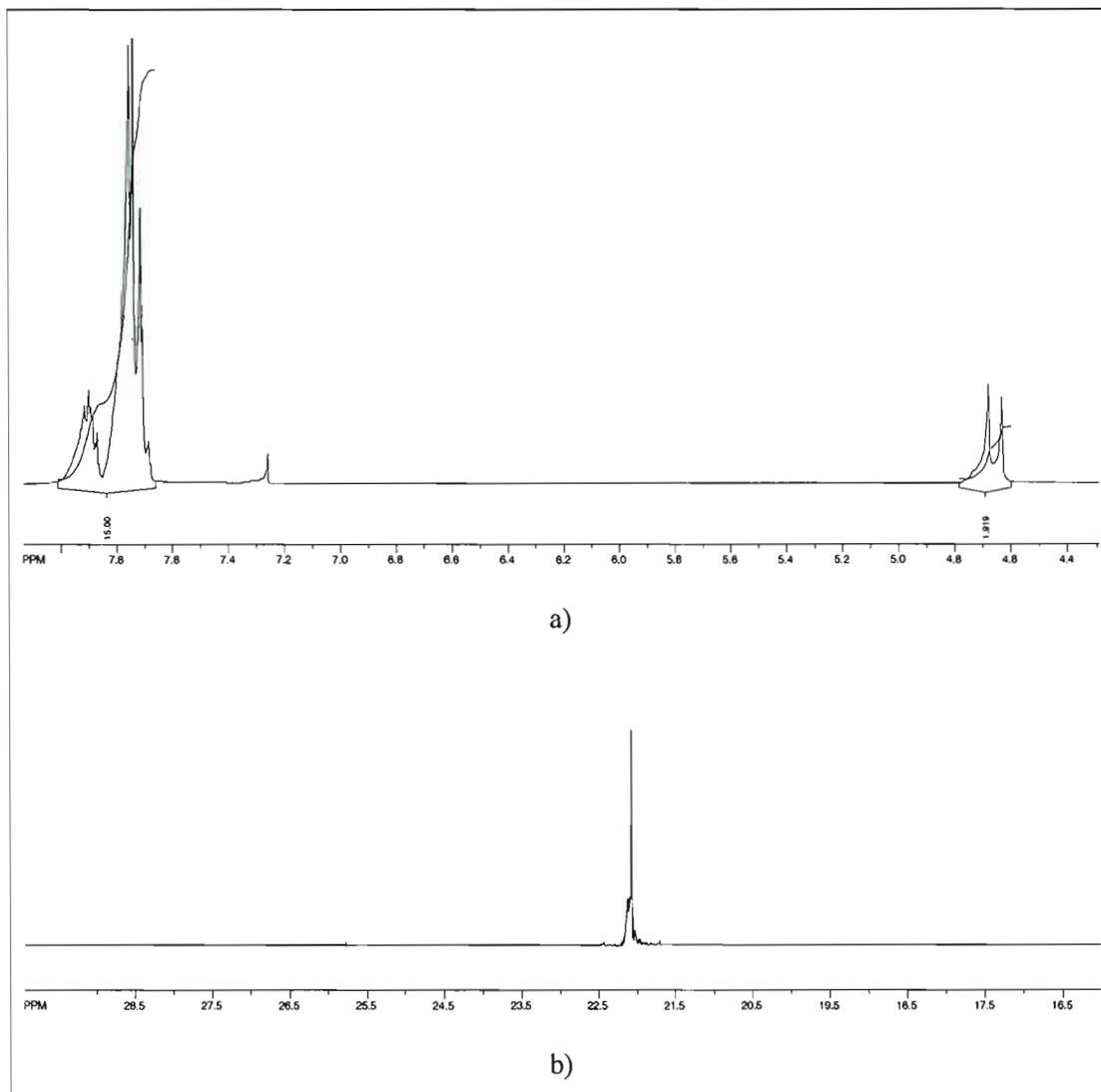


Figure 3.14 Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$ dans CDCl_3 .

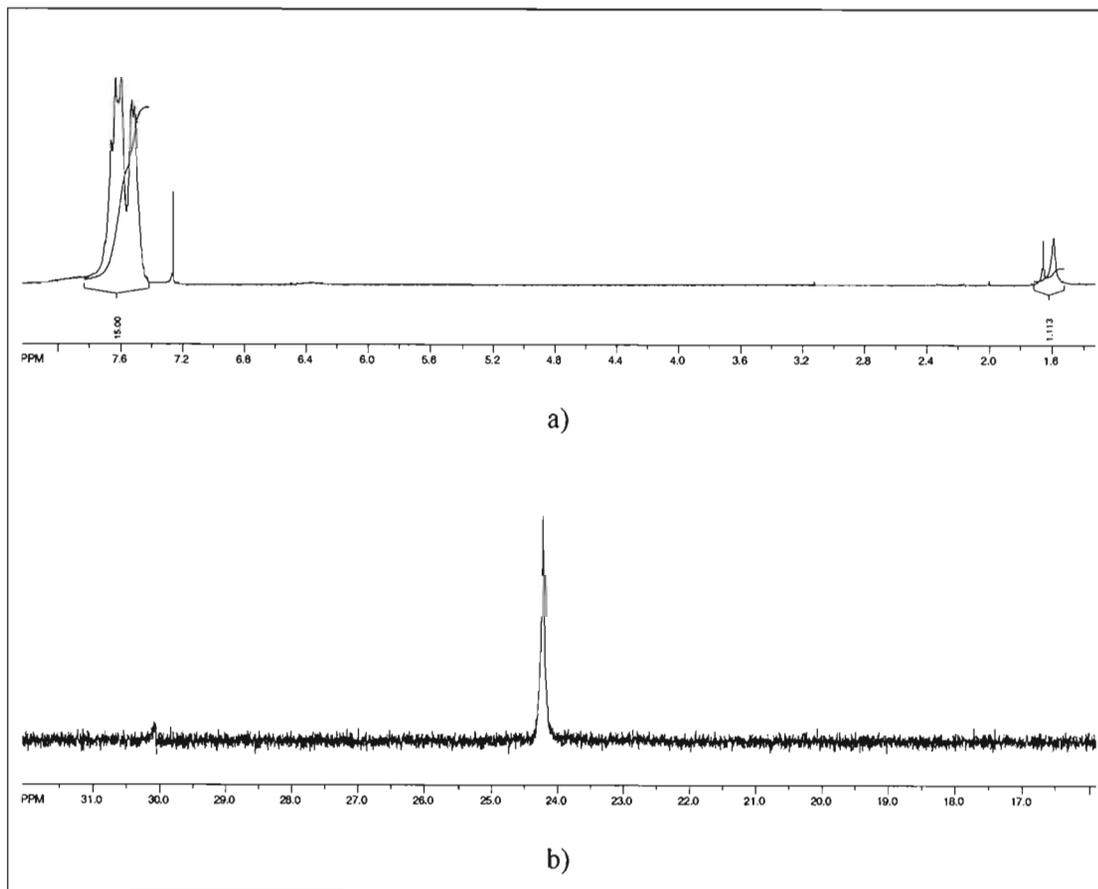


Figure 3.15 Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P de l'ylure commercial Ph_3PCHCN dans CDCl_3 .

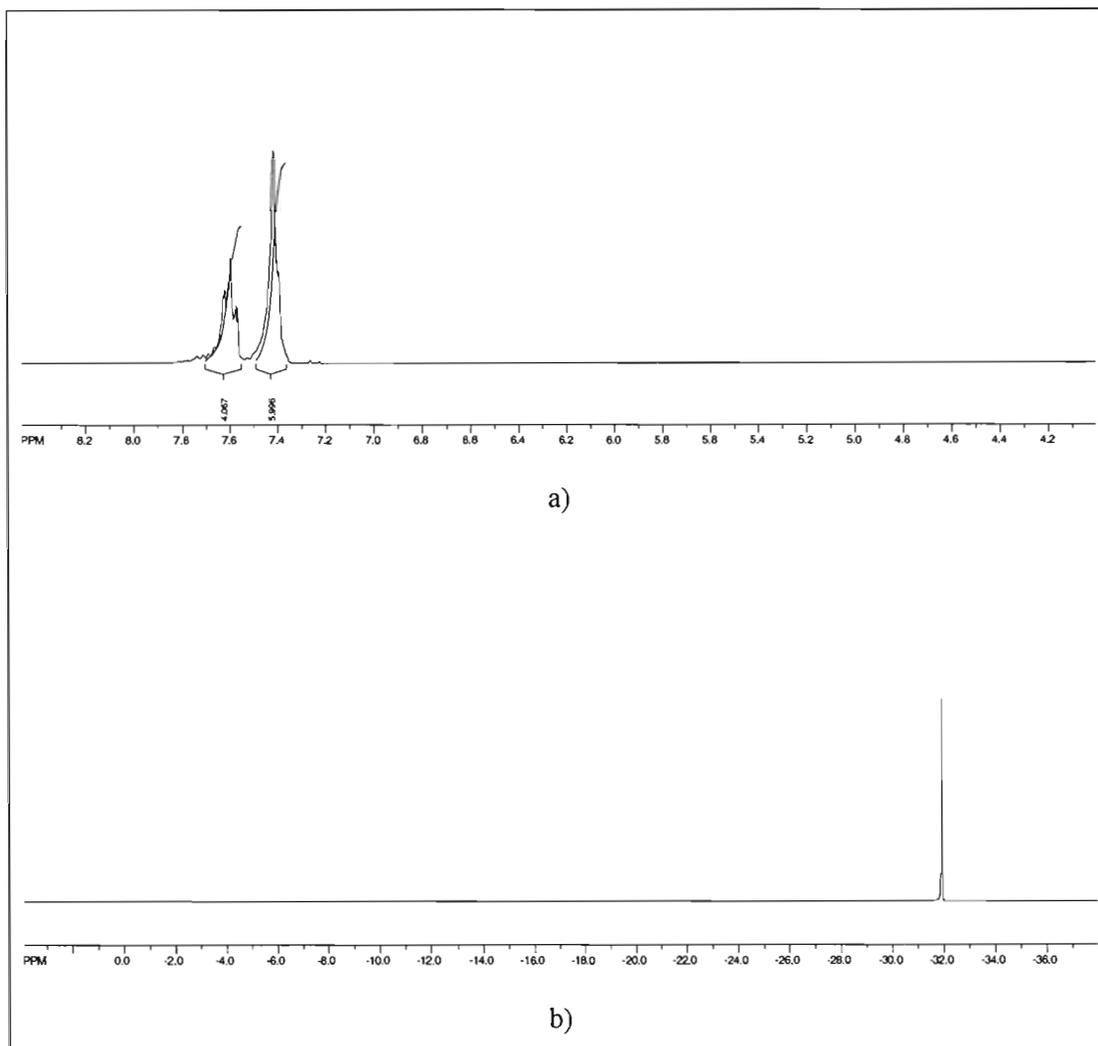


Figure 3.16 Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P de la phosphine Ph_2PCN dans CD_3CN .

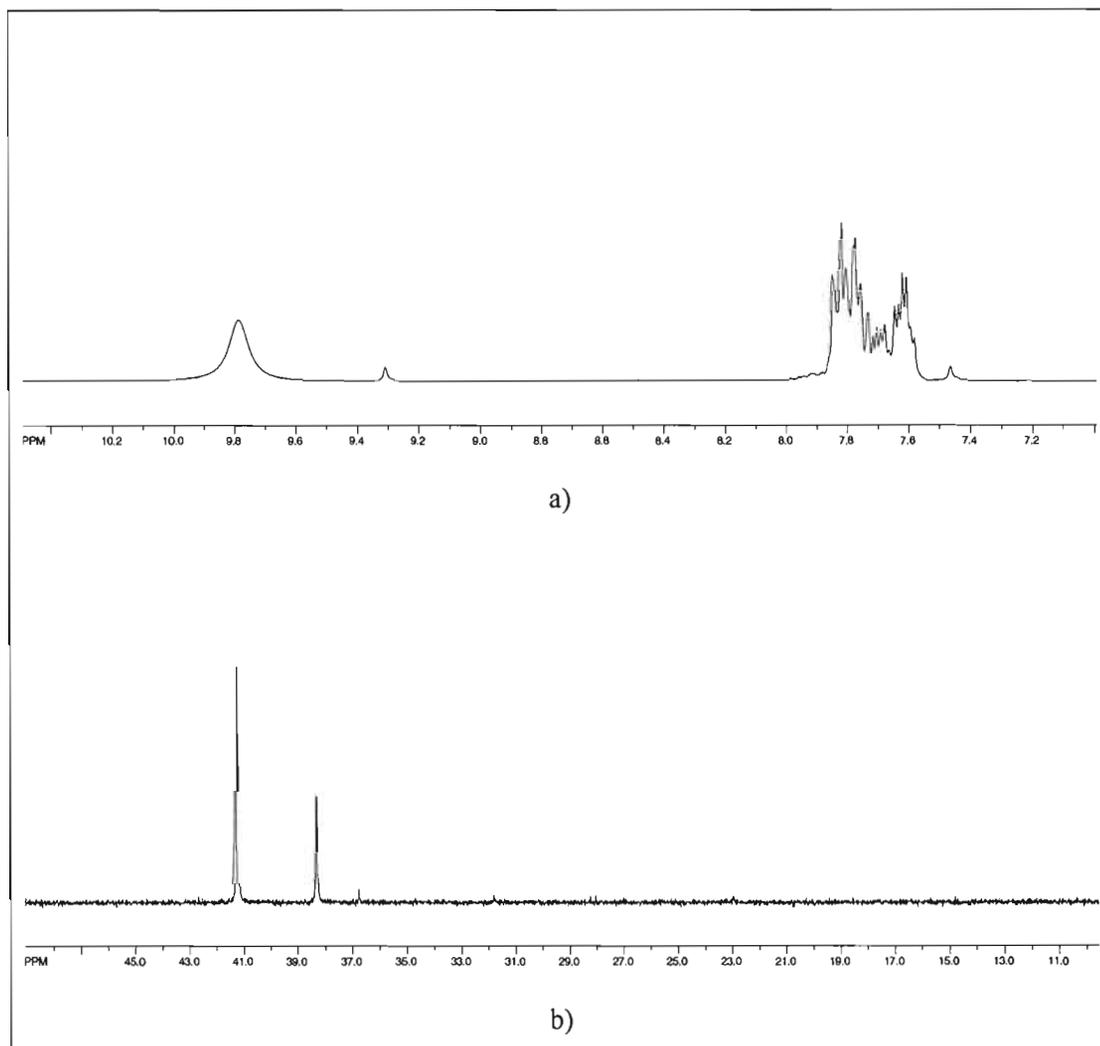


Figure 3.17 Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel $\text{Ph}_2\text{PH}(\text{CN})\text{TFSI}$ dans CD_3CN .

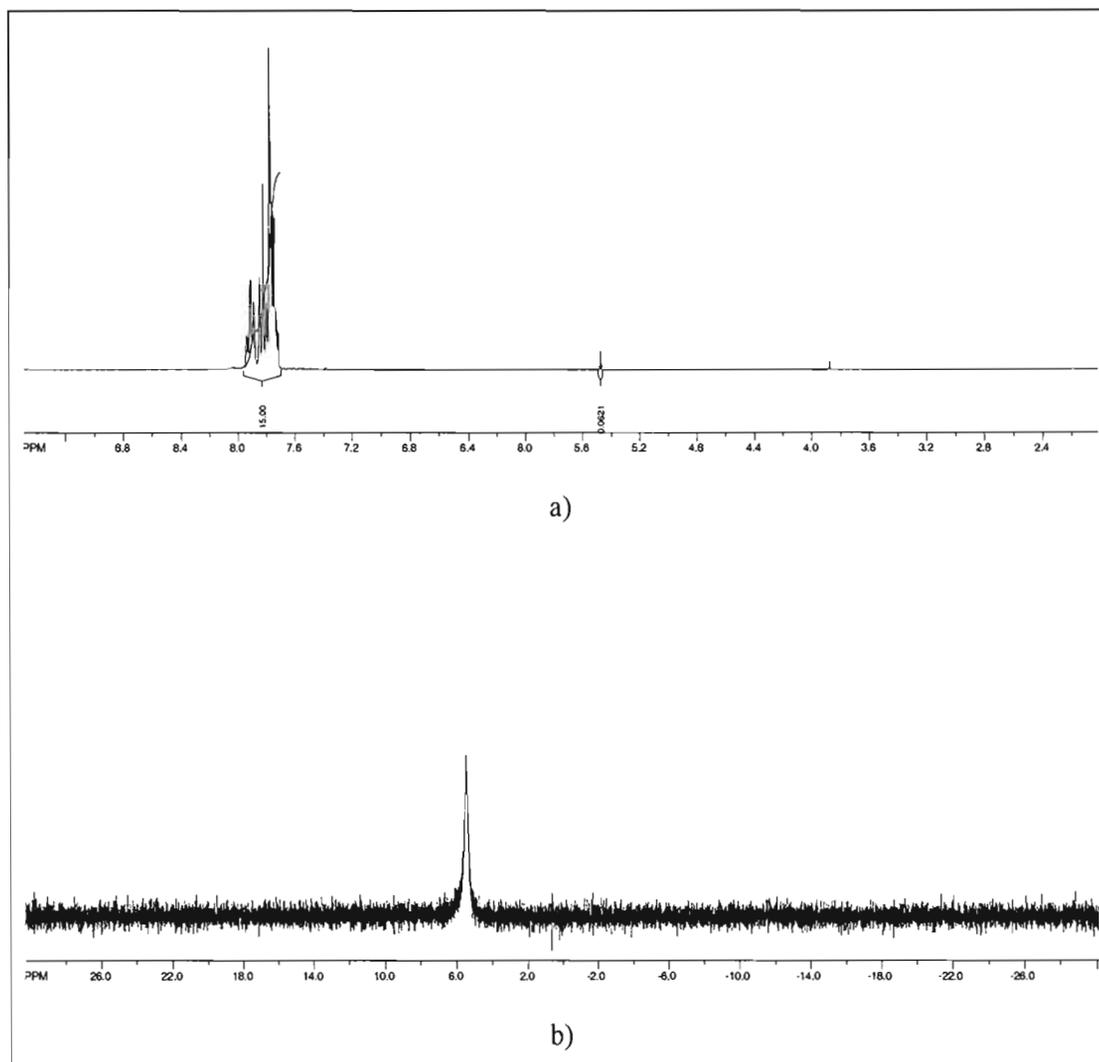


Figure 3.18 Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel Ph_3PHTFSI dans CD_3CN .

Le bromomalononitrile $[\text{BrCH}(\text{CN})_2]$ est un précurseur peu stable qui permet de synthétiser le sel $\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{CN})_2\text{Br}$, dont les caractérisations RMN ^1H et ^{31}P sont à la figure 3.20. En effet, selon Christoforou *et al.*⁹¹, le bromomalononitrile se décompose en anion malononitrile (voir figure 3.19). Selon le tableau 3.1, la nature de l'anion affecte de façon appréciable le déplacement chimique du phosphore et un blindage de 14,8 ppm est observé, passant de $\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{CN})_2\text{Br}$ à $\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{CN})_2\text{TFSI}$ (voir figures 3.20 et 3.21). Par contre, ce changement apporte un effet déblindant, beaucoup moins important cependant, sur le déplacement chimique du proton, passant de 4,46 ppm à 4,59 ppm. De plus, il est possible

d'observer un couplage avec le phosphore pour le sel contenant l'anion TFSI⁻. Il est intéressant de noter que la valeur du déplacement chimique du phosphore de l'ylure à 27,6 ppm est située entre celles du sel bromé à 36,9 ppm et TFSI à 22,1 ppm (Tableau 3.1).

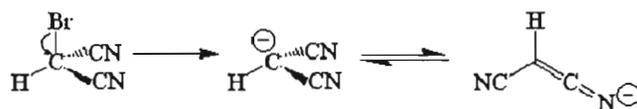


Figure 3.19 Voie de décomposition du bromomalononitrile.⁹¹

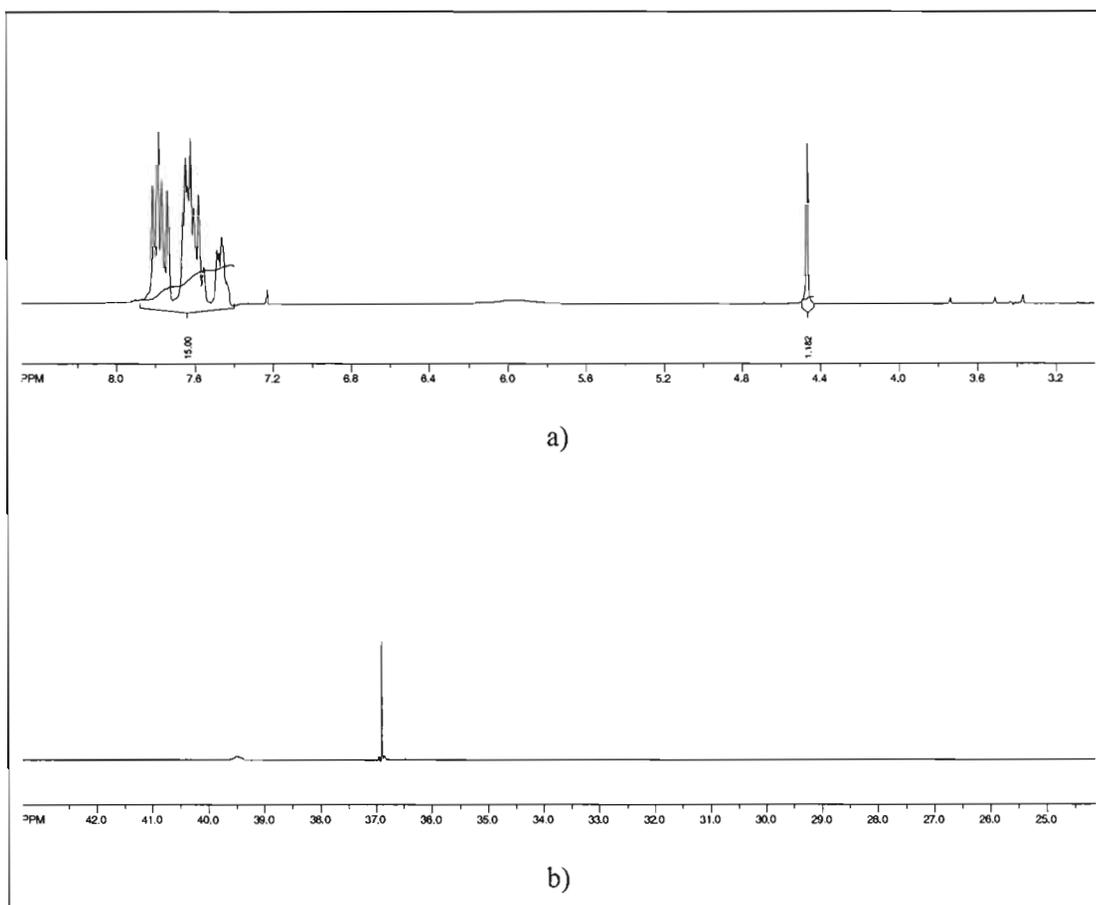


Figure 3.20 Spectres RMN a) ¹H et b) ³¹P du sel Ph₃PCH(CN)₂Br dans CDCl₃.

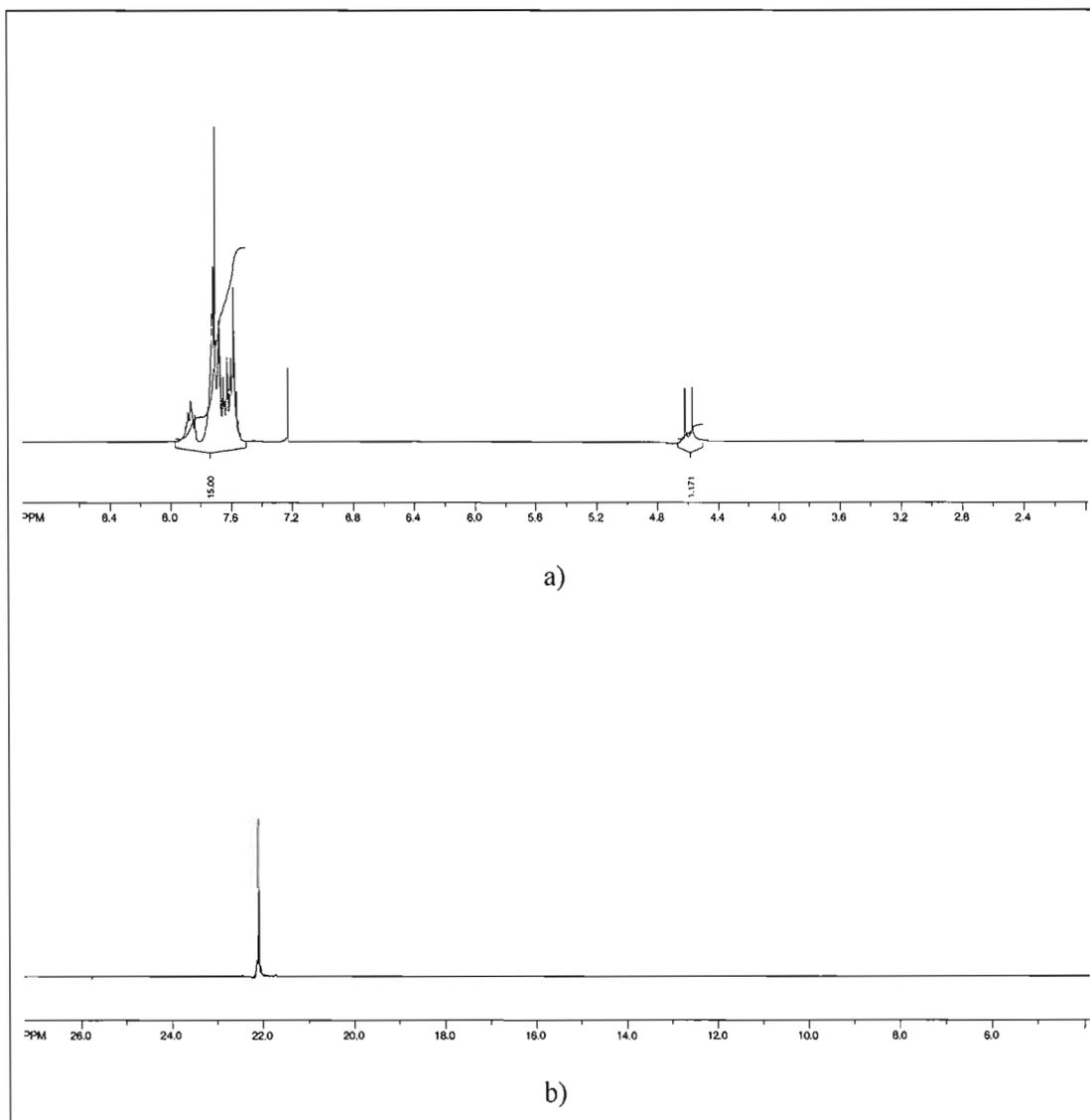


Figure 3.21 Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du sel $\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{CN})_2\text{TFSI}$ dans CDCl_3 .

3.2.2 Caractérisations ^1H et ^{31}P des mélanges de sel de phosphonium et phosphine ou ylure de phosphore

Le tableau 3.2 résume les différents déplacements chimiques des mélanges obtenus par RMN ^1H et ^{31}P dans le CD_3CN .

Tableau 3.2
Déplacements chimiques des mélanges obtenus par RMN ^1H et ^{31}P dans le CD_3CN

Mélange	^1H exp. δ^* (ppm)	^{31}P exp. δ (ppm)
$\text{Ph}_3\text{PCHCN} / \text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$	s.e : 4,72 t.d : 1,08	s.e : 21,9 s : 27,4
$\text{Et}_3\text{PCHCN} / \text{Et}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$	t.d : 1,20 q.d : 1,63 m : 2,07	s.e : 37,4 s : 51,0
$\text{Ph}_3\text{P} / \text{Ph}_3\text{PHTFSI}$	n.d	s.e : -1,8

* Dans le cas des multiplicités dédoublées et des signaux évasés, la valeur médiane a été rapportée. Les protons aromatiques n'ont pas été retenus dans ce tableau
s : singulet; s.e : singulet évasé; t.d : triplet dédoublé; q.d : quadruplet dédoublé; m : multiplet;
exp. : valeur expérimentale; litt. : valeur littéraire; n.d : n'a pu être déterminé ou valeur inexistante

L'interaction entre deux molécules, espèces oxydées et réduites par exemple, joue un rôle très important, surtout dans la conception de couples redox. Ici, l'interaction entre l'ylure ou la phosphine et leur sel de phosphonium, précurseurs de couples redox, apporte une confirmation sur un état d'équilibre observé à la température de la pièce. En effet, il a été démontré que Ph_3PHTFSI et PPh_3 sont caractérisés par des δ (^{31}P) de 5,47 ppm dans le CD_3CN et de -4,32 ppm dans le CDCl_3 , respectivement (Tableau 3.1). Cependant, le mélange en rapport équimolaire des deux molécules possède un signal évasé à -1,8 ppm dans le CD_3CN (voir figure 3.22).

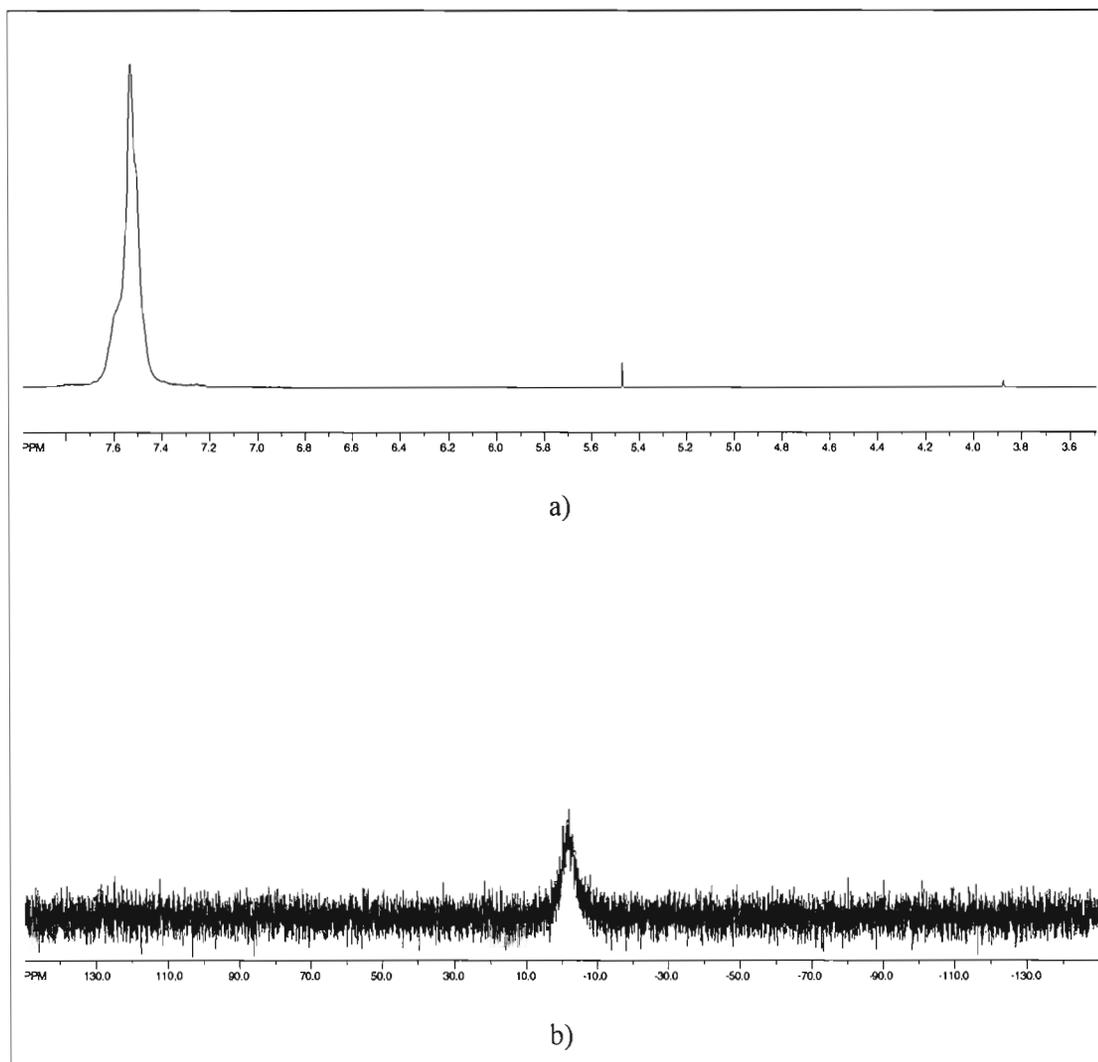


Figure 3.22 Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du rapport 1-1 $\text{Ph}_3\text{PHTFSI-Ph}_3\text{P}$ dans CD_3CN .

Ce signal représente l'«équilibre» atteint qui peut être interprété comme une nouvelle entité chargée, soit un complexe formé entre la phosphine et le sel de phosphonium, comme illustrée à la figure 3.23. Ceci donne comme information que le proton est suffisamment acide pour se faire arracher par une phosphine libre en solution. Cette observation est un peu plus subtile avec les mélanges α et γ . En effet, ceux-ci présentent deux signaux, dont un signal plus évasé et beaucoup moins intense que le deuxième (voir figures 3.24 et 3.25). Pour le mélange γ , le signal dit d'«équilibre» se trouve à 37,4 ppm d'où ce dernier déplacement chimique correspond exactement à la valeur médiane entre celles obtenues pour

le sel et l'ylure (voir tableau 3.1). Il est cependant moins certain d'affirmer que le signal d'«équilibre» obtenu pour le mélange α , qui se trouve à 21,9 ppm dans le CD_3CN , soit attribué à celui d'une entité chargée comme dans le cas des mélanges ϵ et γ , puisque les expériences n'ont pas été effectuées dans le même solvant (voir tableaux 3.1 et 3.2). Par contre, la forme évasée du pic ressemblant à celles obtenues pour les mélanges ϵ et γ , il est permis de prétendre que ce signal est celui de l'entité chargée.

La nature du deuxième pic des mélanges α et γ est moins comprise à ce jour. Une explication plausible est que le signal serait attribué au cation $\text{R}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CN}$ qui ne se trouverait pas en interaction avec une molécule d'ylure. Le cation phosphonium verrait aussi son interaction avec le contre-ion TFSI^- être beaucoup moins importante, ce qui se traduirait par un déplacement chimique plus déblindé (voir tableau 3.2) comparativement au sel de phosphonium seul.

Les spectres RMN ^1H , quant à eux, donnent moins d'information sur l'interaction entre les deux espèces. Le couple β n'a pas été étudié puisque l'ylure, Me_3PCHCN , s'est dégradé à cause d'une contamination dans l'environnement de la boîte à gants (O_2 , H_2O). Les comportements des mélanges donnent un bon espoir sur la possibilité d'obtenir des milieux électrolytiques possédant une bonne conductivité ionique totale ainsi qu'une réversibilité redox intéressante, toutes deux des qualités recherchées pour un couple redox employé dans une cellule photoélectrochimique.

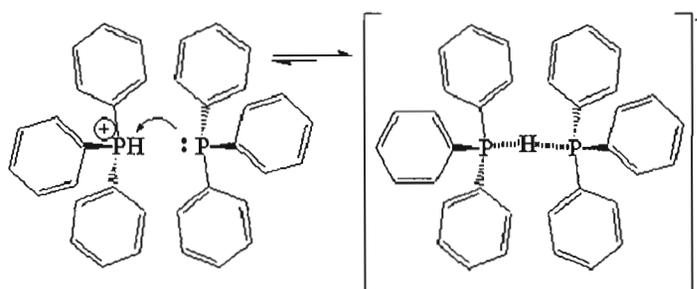


Figure 3.23 Équilibre en solution entre le complexe chargé et sa dissociation en phosphine et sel.

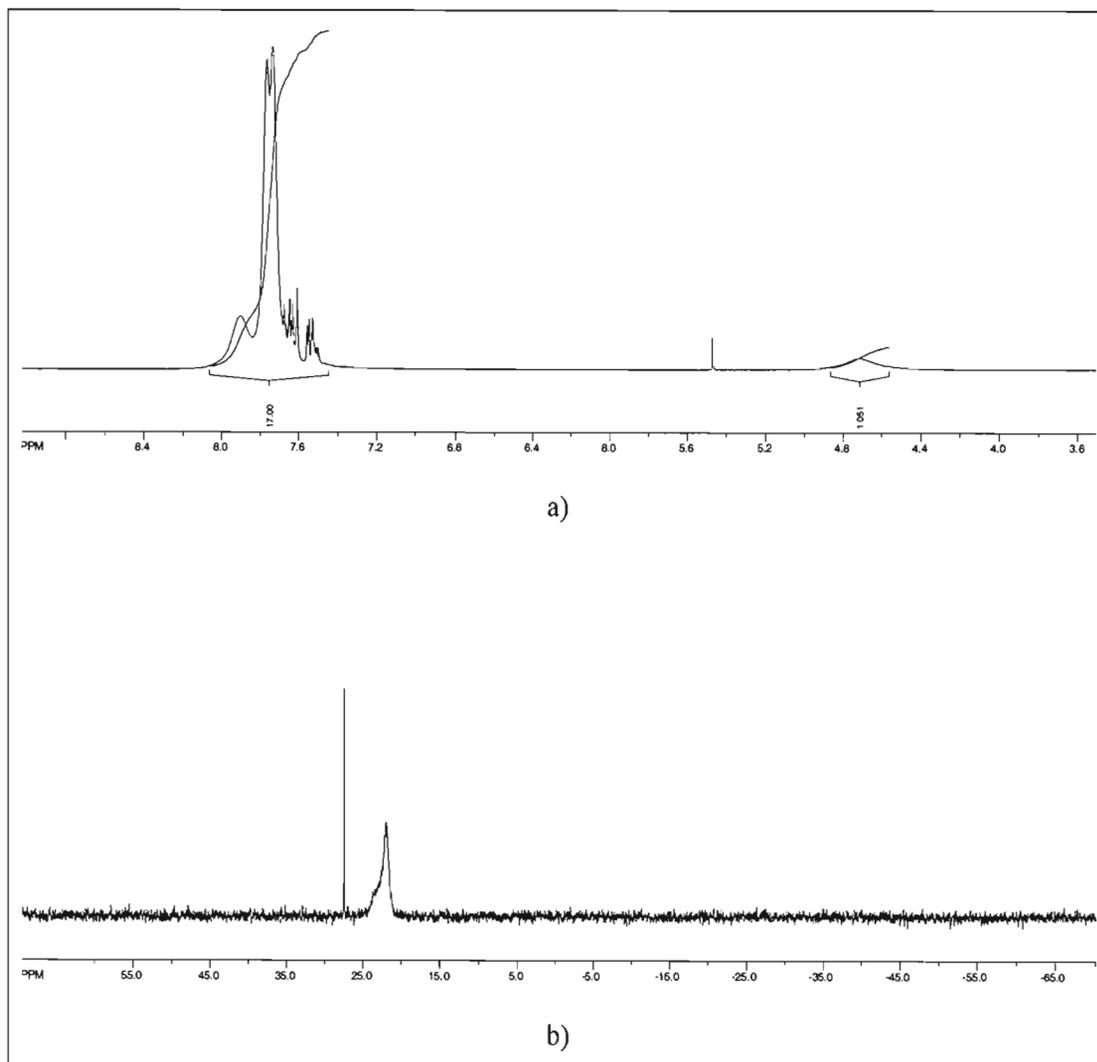


Figure 3.24 Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du rapport 1-1 $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI-Ph}_3\text{PCHCN}$ dans CD_3CN .

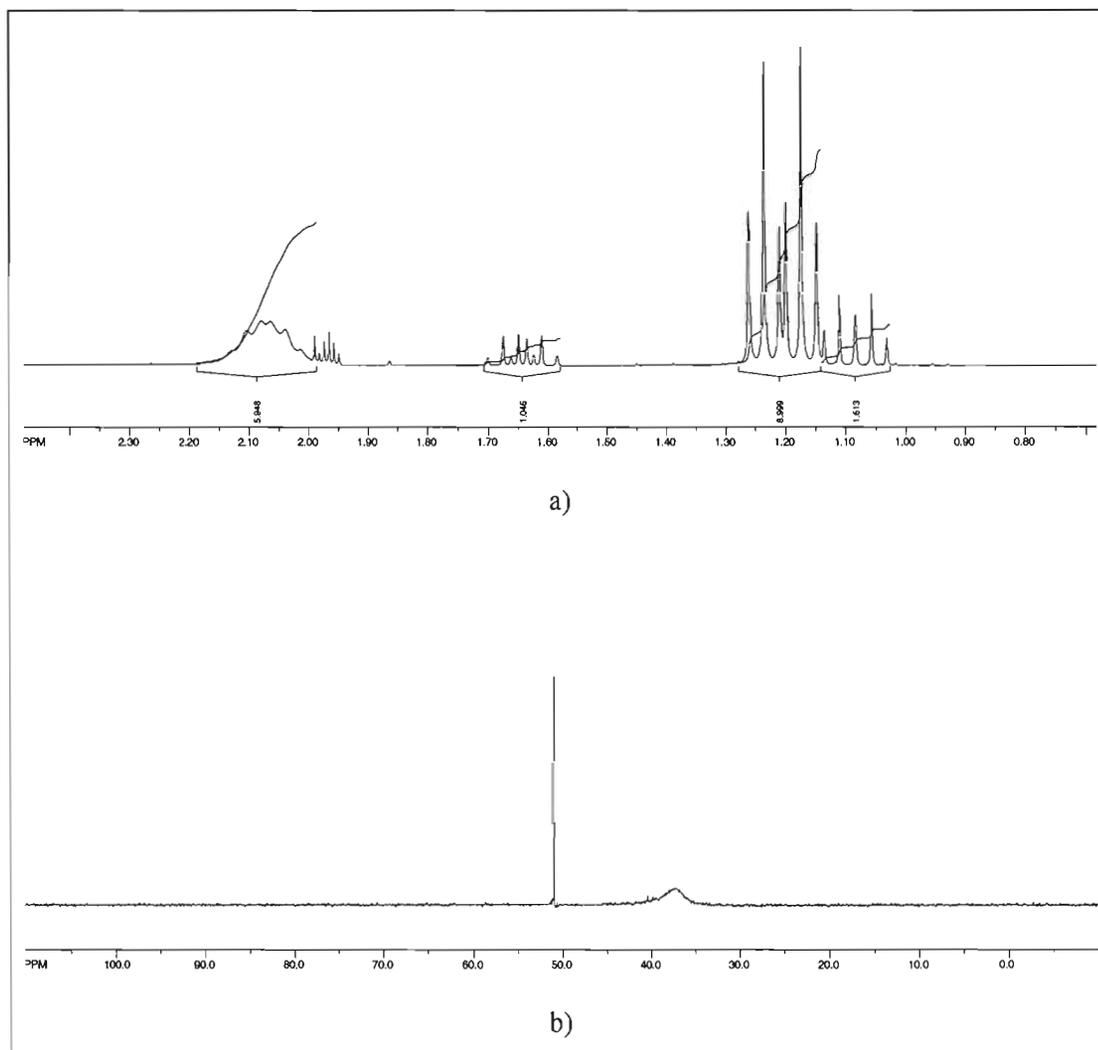


Figure 3.25 Spectres RMN a) ^1H et b) ^{31}P du rapport 1-1 $\text{Et}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI-Et}_3\text{PCHCN}$ dans CD_3CN .

CHAPITRE IV

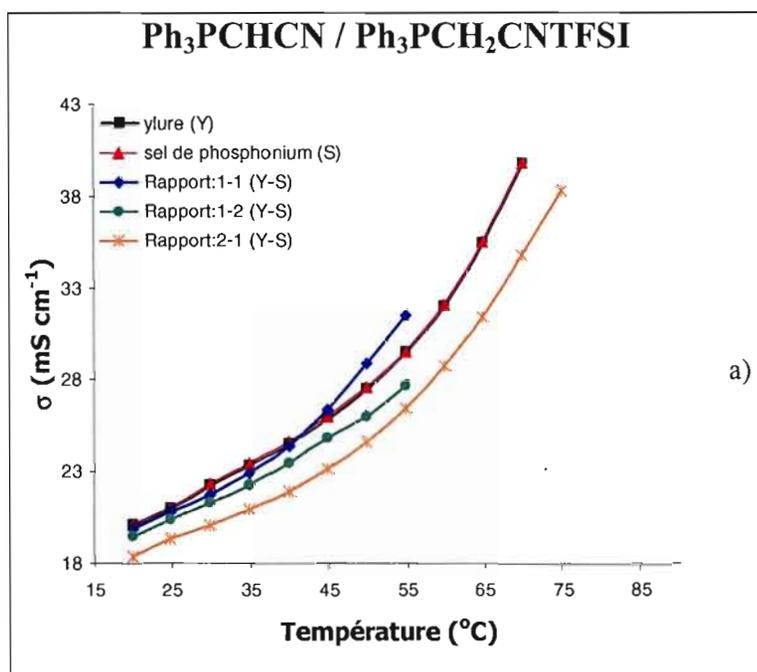
CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES ET RHÉOLOGIQUES

4.1 Conductivité ionique totale des solutions électrolytiques

Les valeurs de conductivité ionique des solutions électrolytiques sont très utiles pour comprendre le comportement, dans un champ électrique, des ions et / ou des molécules neutres dissoutes dans un solvant donné. Dans cette section, les figures présentées correspondent aux valeurs de conductivités obtenues pour les solutions décrites dans les tableaux 2.2, 2.3 et 2.5.

L'ylure du mélange α (Ph_3PCHCN) possède une conductivité, σ , de $21,0 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C dans l'ACN avec du TBAP à $0,3 \text{ M}$. Le sel de phosphonium correspondant ($\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$) possède une valeur identique dans les mêmes conditions. En effet, même si l'ylure peut être représenté sous forme d'un zwitterion (Figure 1.20) pouvant interagir avec d'autres ions ou d'autres molécules par attraction électrostatique ou interaction dipôle-dipôle, il n'en reste pas moins qu'il est électriquement neutre et devrait avoir une moins bonne mobilité ionique. Cependant, il a déjà été mentionné que l'anion TFSI^- influence le déplacement chimique du phosphore en RMN, donnant même une valeur δ (^{31}P) plus blindée que celle de l'ylure comme les sels $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$ et $\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{CN})_2\text{TFSI}$ (Tableau 3.1). Il n'est donc pas surprenant de constater que les deux molécules ont un comportement à peu près identique sous l'influence d'un champ électrique dans une même matrice électrolytique. Un résultat intéressant est celui du rapport 1-1 (Y-S) (mélange de l'ylure et du sel) qui présente une conductivité de $19,9 \text{ mS cm}^{-1}$, toujours dans les mêmes conditions. Cette légère diminution peut être attribuée à la masse du complexe chargé dont l'existence a été

démontrée par le spectre RMN ^{31}P de la figure 3.24b. La figure 4.1a montre que le rapport 1-1 (Y-S) possède des valeurs de conductivité supérieures à tous les autres rapports, incluant les espèces Y et S seules à partir de 45°C . Les rapports 1-2 et 2-1 (Y-S), quant à eux, possèdent des valeurs de conductivités inférieures, ce qui aurait pu être expliqué par des mesures de viscosité (des valeurs de viscosité plus élevées que pour le sel et l'ylure seraient attendues) qui n'ont pas été effectuées pour des raisons qui seront expliquées plus loin (Section 4.2).



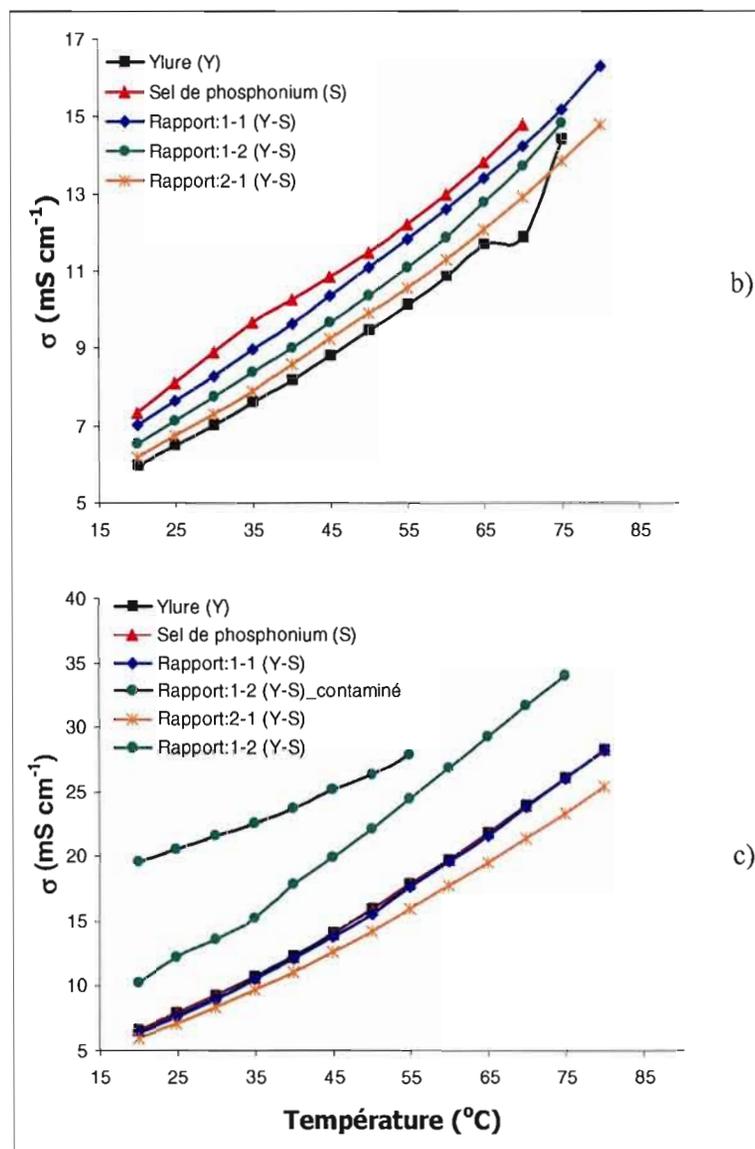


Figure 4.1 Conductivités ioniques des solutions électrolytiques du mélange α dans a) ACN, b) EC-DMC et c) EMITFSI. Les deux premiers solvants contiennent un électrolyte support, du TBAP à 0,3 M.

La nature du solvant a une importance capitale sur la conductivité ionique d'un milieu électrolytique. En effet, la figure 4.1b montre une chute importante dans les valeurs de σ lorsque l'ACN est remplacé par le mélange EC-DMC, et ce, pour tous les rapports (Y-S). Par exemple, la valeur de σ pour le $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$ passe de 21,1 mS cm^{-1} à 8,1 mS cm^{-1} . Cette décroissance dans les valeurs de conductivité peut être attribuée, en

grande partie, à la plus grande viscosité du mélange EC-DMC (1,4 cP à 25°C, en présence de TBAP à 0,3 M) par rapport à l'ACN (0,369 cP à 25°C)⁹². La faible valeur de conductivité de l'ylure dans le mélange EC-DMC, $\sigma = 6,5 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C, peut être expliquée par la neutralité électrique de la molécule, alors que la conductivité plus élevée du sel de phosphonium dans le même milieu s'explique surtout par sa charge. Comme attendu, la valeur de σ du rapport 1-1 (Y-S) est située entre celles de l'ylure et du sel. La diminution des valeurs de conductivité associées aux rapports Y-S (1-1 > 1-2 > 2-1) peut être attribuée à la viscosité croissante de ces milieux électrolytiques, tel qu'il sera discuté plus loin (Section 4.2, Figure 4.6a). La figure 4.1b montre que la variation de σ avec la température est relativement linéaire pour tous les rapports (Y-S), comparativement à une allure plus exponentielle pour les solutions dont le solvant est l'acétonitrile. Il est important de noter que la température d'ébullition de l'ACN étant de 83°C, les valeurs de conductivité mesurées aux températures élevées (supérieures à 55°C) sont assujetties à une plus grande erreur, considérant la pression de vapeur non négligeable du solvant qui mène à une augmentation de la concentration des électrolytes dans le milieu. Puisque le montage expérimental n'était pas parfaitement étanche, il se pourrait que l'augmentation rapide de la conductivité ionique à partir de 55°C soit causée par ce phénomène.

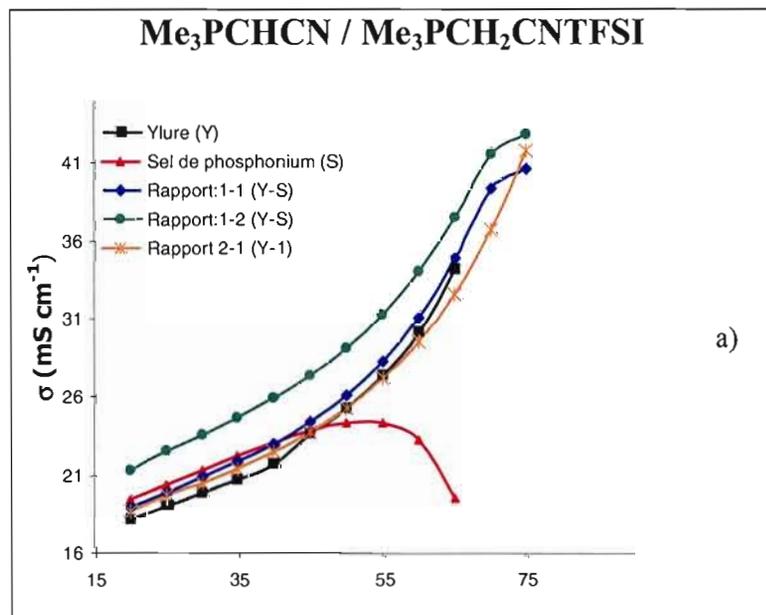
La figure 4.1c présente le comportement des différents rapports du mélange α dans le liquide ionique EMITFSI. Dans ce dernier, les comportements sont totalement différents de ceux observés dans les autres solvants. En effet, c'est le rapport 1-2 (Y-S), avec une valeur de $\sigma = 12,1 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C, qui montre la conductivité la plus élevée. L'ylure, le sel de phosphonium, le rapport 1-1 (Y-S) et le rapport 2-1 suivent avec des valeurs similaires. Le comportement différent du rapport 1-2 pourrait s'expliquer par la plus grande concentration d'ions phosphonium comparativement aux autres milieux. Il est intéressant de noter qu'à partir de 45°C, la conductivité ionique des différents rapports (Y-S) dépasse celles mesurées dans le EC-DMC. Par exemple, à 45°C, le milieu avec un rapport 1-1 (Y-S) donne une valeur de σ de 13,8 mS cm⁻¹, 10,4 mS cm⁻¹ et 24,4 mS cm⁻¹ dans le EMITFSI, EC-DMC et l'ACN, respectivement. À 60°C, les valeurs de σ sont de 19,6 mS cm⁻¹, 12,6 mS cm⁻¹ et 31,5 mS cm⁻¹ dans le même ordre de solvant (Figure 4.1). Dans l'ACN, rappelons que les valeurs

de conductivité à températures élevées sont sans doute trop grandes à cause de l'évaporation partielle du solvant qui augmente les concentrations. L'augmentation rapide des valeurs de σ avec la température lorsque le liquide ionique est employé comme solvant s'explique par la diminution rapide de la viscosité des solutions. Cela se comprend aisément lorsque l'on considère que la viscosité du EMITFSI passe de 37,1 cP à 14,8 cP lorsque la température augmente de 25°C à 55°C (voir section 4.2, Figure 4.5). Il est à noter à la figure 4.1c que les mesures de conductivité du rapport 1-2 (Y-S)_contaminé a été effectué avec du EMITFSI dont la synthèse a démontré la présence d'iode.

La figure 4.2a présente la conductivité ionique en fonction de la température des différents rapports (Y-S) du mélange β dans l'ACN contenant du TBAP à 0,3 M. La première chose à remarquer est que le rapport 1-2 est de loin celui qui donne la plus haute valeur de conductivité dans ce solvant, soit 22,6 mS cm⁻¹ à 25°C. Les autres électrolytes donnent des conductivités similaires, comprises entre 20,4 mS cm⁻¹ (S) et 19,0 mS cm⁻¹ (Y) à 25°C. Il semble donc que l'augmentation de la conductivité ionique de ces solutions soit régie, en grande partie, par l'augmentation de la concentration en ions. La chute de conductivité, à partir de 45°C, du milieu électrolytique contenant le sel de phosphonium (Me₃PCH₂CNTFSI) est anormale. Il est à noter qu'il a souvent été observé que lors de l'élévation de la température, la solution se déplace entre les électrodes, laissant par le fait même de l'air s'insérer dans celle-ci et fausser l'analyse, ce qui peut expliquer la chute observée. Dans le EC-DMC, les valeurs de conductivité sont encore ici inférieures aux valeurs obtenues dans l'ACN en raison de la viscosité plus élevée des solutions préparées dans le EC-DMC (Figure 4.2b). Dans ce mélange de solvants, les valeurs de σ diffèrent très peu entre elles, passant de 7,1 mS cm⁻¹ (1-1) à 6,5 mS cm⁻¹ (Y) à 25°C.

Dans le EMITFSI (Figure 4.2c), les valeurs de conductivité varient de 8,8 mS cm⁻¹ (S et 1-1) à 7,4 mS cm⁻¹ (Y = 1-2 = 2-1) à 25°C, ce qui peut s'expliquer par la concentration en porteurs de charge plus grande lorsque le sel de phosphonium et le rapport 1-1 sont employés. Contrairement au mélange α , le rapport 1-2 donne des conductivités plus faibles, ce qui est difficile à comprendre. Comme pour le mélange α , les valeurs de conductivités

sont plus élevées pour les solutions dans le liquide ionique EMITFSI par rapport aux solutions électrolytiques préparées dans EC-DMC, les écarts s'accroissent à températures élevées. De plus, il est intéressant de noter que le mélange β mène à des conductivités plus grandes que le mélange α , notamment dans le EMITFSI. Par exemple, le sel de phosphonium donne une conductivité de $8,8 \text{ mS cm}^{-1}$ (β) comparativement à $7,8 \text{ mS cm}^{-1}$ (α) à 25°C , alors que le rapport 1-1 conduit à une conductivité de $8,8 \text{ mS cm}^{-1}$ (β) par rapport à $7,6 \text{ mS cm}^{-1}$ (α). Ces petites différences peuvent s'expliquer par la différence des masses moléculaires des molécules des mélanges α et β . En effet, lorsque les phényles sont remplacés par des méthyles, les mobilités ioniques sont accrues.



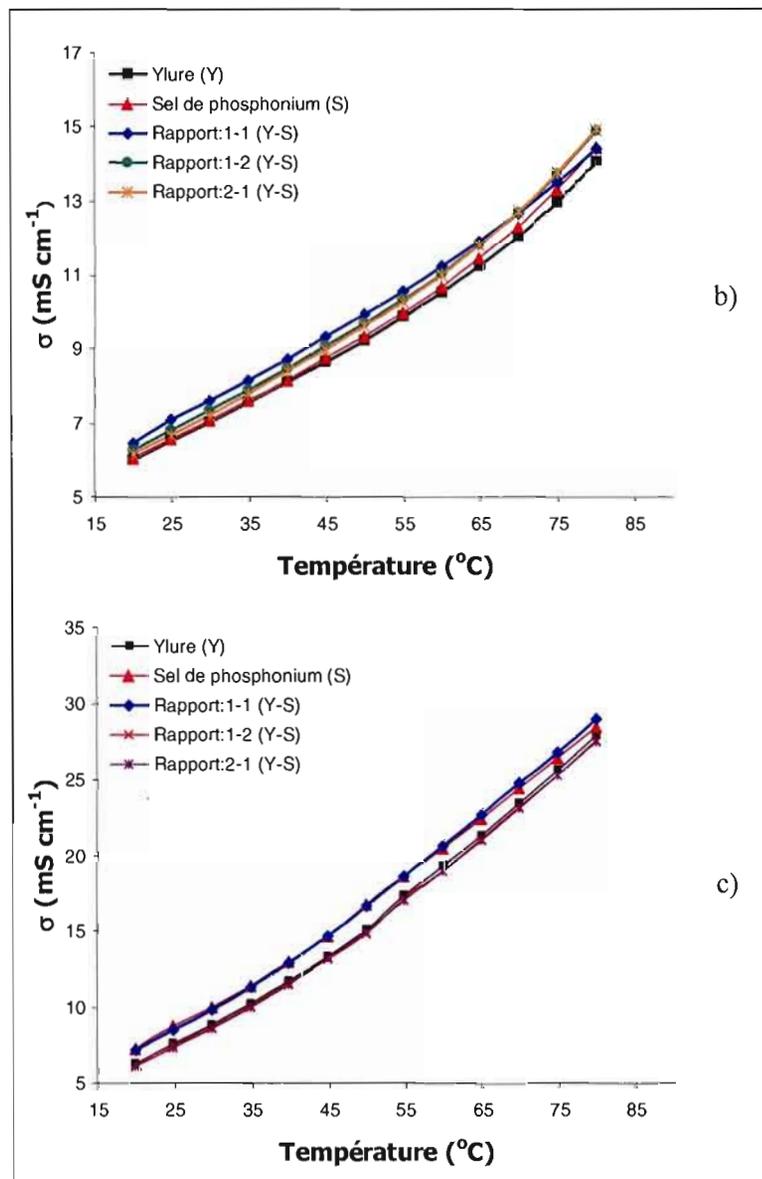


Figure 4.2 Conductivités ioniques des solutions électrolytiques du mélange β dans a) ACN, b) EC-DMC et c) EMITFSI. Les deux premiers solvants contiennent un électrolyte support, du TBAP à 0,3 M.

Les figures 4.3a et b présentent la variation de la conductivité ionique des différents rapports (P-S) du mélange ϵ dissous dans l'ACN et le EC-DMC contenant du TBAP à 0,3 M. Le mélange ϵ présente un ordre de décroissance similaire à celui du mélange β dans l'ACN. La seule différence implique les rapports 1-2 et 2-1 (Y-S), le premier menant à une

conductivité plus grande pour le mélange β , et le second, à une conductivité plus élevée pour le mélange ϵ . Il est utile de noter que dans ce solvant, PPh_3 ($18,1 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C) possède une valeur de σ plus petite que Ph_3PCHCN ($21,0 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C) et Me_3PCHCN ($19,0 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C). Cela peut s'expliquer par le fait que les deux ylures sont plus polarisés à cause de leur forme zwitterionique. Dans les deux solvants, le rapport 1-1 donne des valeurs de conductivités plus près de celles du sel de phosphonium (Ph_3PHTFSI) que de la phosphine (PPh_3). Comme mentionné à la section 3.2.2, le mélange du sel de phosphonium et de la phosphine est caractérisé par un $\delta(^{31}\text{P})$ intermédiaire entre les valeurs pour le sel et la phosphine; un équilibre est atteint entre les deux molécules. Ces résultats suggèrent l'existence d'une interaction suffisamment forte entre les deux molécules pour altérer leur comportement dans un champ électrique; une mobilité ionique résultante du complexe formé plus élevée que celle de PPh_3 est ainsi observée. Le fait que le rapport 2-1 (P-S) ait une valeur de conductivité plus élevée que celle du rapport 1-2 (P-S), dans l'ACN, démontre qu'il y aurait une migration des charges plus efficace dans le cas du rapport 2-1 (P-S). Si on considère que le rapport 1-1 (P-S) donne lieu à un complexe de charge +1, l'ajout d'une molécule de phosphine pourrait engendrer un échange de proton entre le complexe et la phosphine suivant un mécanisme tel qu'illustré à la figure 4.4.

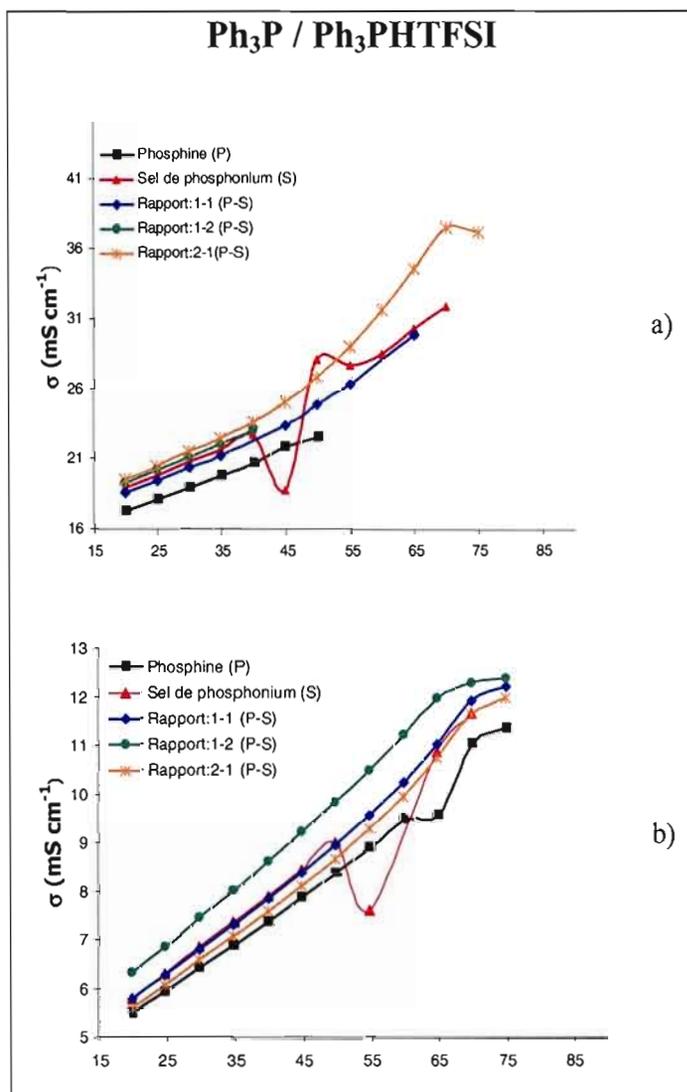


Figure 4.3 Conductivités des solutions électrolytiques du mélange ϵ dans a) ACN et b) EC-DMC contenant chacun du TBAP à 0,3 M.

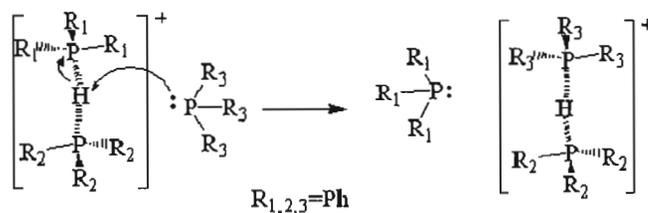


Figure 4.4 Mécanisme de migration du complexe $[\text{Ph}_3\text{P-H-PPh}_3]^+$ en milieu organique en présence de PPh_3 sous l'effet d'un champ électrique.

La figure 4.3b montre que l'emploi du mélange de solvants EC-DMC modifie les conductivités relatives mesurées. Le rapport 1-2 donne maintenant le milieu le plus conducteur ($6,9 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C), suivi du sel de phosphonium et du rapport 1-1 ($6,3 \text{ mS cm}^{-1}$), du rapport 2-1 ($6,1 \text{ mS cm}^{-1}$) et de la phosphine ($5,9 \text{ mS cm}^{-1}$). Comme il le sera présenté plus loin (section 4.2, Figure 4.6b), la viscosité des solutions respectives ne permet pas d'expliquer correctement l'ordre des conductivités observées : $\eta_{2-1} > \eta_{\text{phosphine}} \approx \eta_{\text{sel}}$. La densité des porteurs de charge en solution joue donc un rôle majeur pour assurer une conductivité élevée. Une étude dans le EMITFSI n'a pu être réalisée puisqu'un problème de livraison des produits nécessaires à la synthèse du liquide ionique a été rencontré dans les derniers mois du projet. L'étude est cependant présentement en cours. Les mélanges γ et ϕ n'ont pu être analysés par spectroscopie d'impédance à cause d'un problème indéterminé avec l'analyseur de fréquences employé à ce moment.

Afin de mieux comprendre l'interaction entre le sel de phosphonium et l'ylure, des mesures de conductivité ont été effectuées pour le mélange α dans l'ACN et le EC-DMC ne contenant pas le sel support TBAP. Cela est justifié par la contribution majoritaire du sel support à la conductivité mesurée. Le tableau 4.1 compare les résultats obtenus en absence et en présence du sel support.

Tableau 4.1
Mesures de conductivité ionique (σ) du mélange α à différentes températures dans trois solvants

Temp. (°C)	Y-S	ACN	σ^\dagger (mS cm ⁻¹)	EC-DMC	σ^\ddagger (mS cm ⁻¹)	EMITFSI* (mS cm ⁻¹)
25	Ylure	TBAP à 0,3 M	21,0	TBAP à 0,3 M	6,5	-
40			24,6		8,2	-
50			27,5		9,5	-
60			32,1		10,8	-
25	Ylure	Sans TBAP	0,3	Sans TBAP	-	7,8
40			0,3		-	12,3
50			0,3		-	15,9
60			0,3		-	19,7
25	Sel	TBAP à 0,3 M	21,1	TBAP à 0,3 M	8,1	-
40			24,6		10,3	-
50			27,6		11,5	-
60			32,2		13,0	-
25	Sel	Sans TBAP	3,8	Sans TBAP	1,1	7,8
40			3,8		1,1	12,2
50			3,8		1,1	15,9
60			3,8		1,1	19,8
25	1-1	TBAP à 0,3 M	19,9	TBAP à 0,3 M	7,6	-
40			22,9		9,7	-
50			26,3		11,1	-
60			31,5		12,6	-
25	1-1	Sans TBAP	7,3	Sans TBAP	1,1	7,6
40			7,2		1,1	12,0
50			7,2		1,1	15,6
60			7,2		1,1	19,6

† Les valeurs de σ pour l'ACN avec 0,3 M de TBAP sont : 18,7 mS cm⁻¹ (25°C) ; 21,4 mS cm⁻¹ (40°C) ; 24,1 mS cm⁻¹ (50°C) et 29,0 mS cm⁻¹ (60°C).

‡ Les valeurs de σ pour le EC-DMC avec 0,3 M de TBAP sont : 6,8 mS cm⁻¹ (30°C) ; 8,1 mS cm⁻¹ (40°C) ; 9,3 mS cm⁻¹ (50°C) et 10,5 mS cm⁻¹ (60°C).

* Les valeurs de σ pour le EMITFSI seulement sont : 7,8 mS cm⁻¹ (25°C) ; 12,5 mS cm⁻¹ (40°C) ; 16,3 mS cm⁻¹ (50°C) et 20,3 mS cm⁻¹ (60°C).

Les résultats obtenus dans l'ACN sans TBAP montrent clairement que le rapport 1-1 possède la meilleure conductivité ionique avec une valeur de 7,3 mS cm⁻¹ à 25°C, comparativement 3,8 mS cm⁻¹ et 0,3 mS cm⁻¹ pour le sel de phosphonium et l'ylure, respectivement. Cette grande différence permet de confirmer qu'un mécanisme d'échange de proton entre l'ylure et le sel de phosphonium a vraiment lieu. Par contre, il n'est pas possible

d'émettre la même hypothèse avec les résultats obtenus dans le EC-DMC. En effet, dans ce mélange de solvants, la solution contenant l'ylure est beaucoup trop résistive sans TBAP pour obtenir un signal en spectroscopie d'impédance, et ainsi aucune valeur de conductivité n'a pas pu être obtenue. Le sel de phosphonium ainsi que le rapport 1-1 présentent tous deux de basses valeurs de conductivité, probablement attribuées au phénomène de solvation du EC-DMC. En effet, l'ylure présente une plus grande affinité pour le DMC, tandis que le sel de phosphonium a une plus grande affinité pour le EC qui possède une très grande constante diélectrique ($\epsilon_r = 95$). Le mélange 1-1 (Y-S), complexe chargé positivement, se comporterait comme le sel de phosphonium. Il n'est cependant pas possible de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans le EMITFSI puisque ce dernier est un sel fondu à température ambiante. Celui-ci se comporte plutôt comme les systèmes contenant le sel support TBAP (voir tableau 4.1). Il est à noter qu'une augmentation de la température entre 25°C et 60°C n'a pas su élever la conductivité ionique des systèmes ne contenant pas de TBAP, les faibles variations pouvant être incluses dans l'erreur associée à la mesure. Des mesures de viscosité des solutions ne contenant pas de TBAP auraient pu permettre de mieux comprendre les résultats identiques observés.

Le EMITFSI a été caractérisé par spectroscopie d'impédance avant toutes mesures des différents mélanges dans celui-ci. Les valeurs de conductivité obtenues pour le sel fondu seul (Tableau 4.1) se comparent avec celles rapportées dans la littérature.^{68,89} Il est intéressant de noter la faible diminution de conductivité lorsque le rapport 1-1 (Y-S) est mis en solution (de 7,8 à 7,6 mS cm⁻¹ à 25°C). Une mesure de la viscosité du rapport 1-1 du mélange α pourrait permettre d'expliquer cette baisse de conductivité, mais l'expérience n'a pas été effectuée pour la raison mentionnée plus loin (section 4.2).

4.2 Viscosité des solutions électrolytiques

Des mesures de viscosité ont été effectuées sur les mélanges α et ϵ dans le EC-DMC contenant du TBAP à 0,3 M. Les mélanges β , γ et ϕ n'ont pas été réalisés en raison de leur

instabilité chimique avec l'oxygène et l'humidité présents dans l'air. En raison d'un problème de livraison de réactifs pour la synthèse du EMITFSI, les expériences dans ce solvant n'ont pu être réalisées. Cependant, les deux solvants ont pu être caractérisés par viscosimétrie tel que présenté à la figure 4.5. Il est aisé de constater que le EMITFSI est beaucoup plus visqueux que le EC-DMC avec du TBAP à 0,3 M. Par contre, il n'est pas dit que si un solvant est moins visqueux qu'un autre, que celui-ci aura nécessairement une meilleure conductivité ionique, comme il est possible de le constater à la figure 4.5. Il est à noter que les valeurs de viscosité du sel fondu à température ambiante sont comparables avec celles de la littérature.⁶⁸ Mentionnons qu'aucune expérience n'a été réalisée dans l'ACN puisque l'appareil utilisé ne permet pas d'effectuer des mesures inférieures à 0,5 cP.

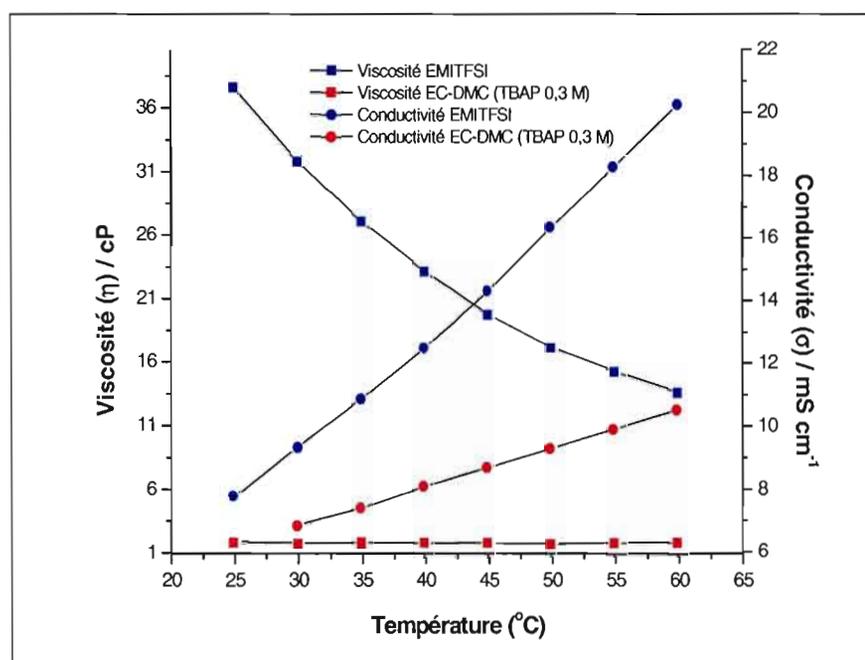


Figure 4.5 Viscosité et conductivité ionique des solvants EMITFSI et EC-DMC avec TBAP à 0,3 M en fonction de la température.

La viscosité, η , des différents rapports des mélanges α et ϵ permettent d'apporter une compréhension complémentaire aux mesures de conductivité ionique de ces mêmes solutions électrolytiques présentées à la section 4.1. Dans la figure 4.6a, le rapport 1-1 (Y-S) du mélange α possède une viscosité inférieure à tous les autres rapports y compris l'ylure. Ce dernier comportement est surprenant puisque selon les mesures de conductivité, le sel donnant une valeur de σ plus élevée, celui-ci aurait dû être caractérisé par une valeur de viscosité plus petite que celle du rapport 1-1 (Y-S), si on considère que la viscosité apporte une contribution majeure à la valeur de conductivité, ce qui ne semble pas être le cas ici. Or, une inversion dans l'ordre attendu est observée. Par contre, il est tout à fait logique que les rapports 1-2 et 2-1 aient des comportements plus visqueux, car ceux-ci ont aussi des valeurs de σ inférieures à celles du rapport 1-1 (Figure 4.1b). Ceci pourrait être expliqué par la faible masse moléculaire de l'ylure, comparativement au rapport 1-1 (Y-S) où nous avons précédemment suggéré la présence d'une entité chargée qui serait un complexe formé par un équilibre entre le sel de phosphonium et l'ylure. Les mesures de conductivité présentées à la figure 4.1b montrent que la solution contenant seulement l'ylure est moins conductrice que celle contenant le rapport 1-1 (Y-S), ce qui s'explique par le fait qu'une molécule neutre ne migre pas dans un champ électrique.

De façon générale, le mélange ϵ a un comportement qui est similaire à celui du mélange α (Figure 4.6b). En raison d'un problème avec l'élément chauffant du bain thermostaté utilisé avec le viscosimètre, le rapport 1-2 (Y-S) n'a pu être effectué, tandis que le rapport 1-1 (Y-S) fut effectué pendant l'observation du problème en question avec l'appareil. Le rapport 1-1 (Y-S) serait donc à recommencer afin de s'assurer de la validité des résultats obtenus.

Il est important de noter que durant l'élévation de la température, il n'est pas invraisemblable de supposer que le DMC peut s'évaporer, sa tension de vapeur devenant de plus en plus importante ($T_{\text{éb}} = 90^{\circ}\text{C}$). Cependant, le fait qu'il y ait une décroissance de la viscosité de façon régulière permet de croire que ce phénomène est négligeable et que la composition des mélanges électrolytiques n'a pas varié.

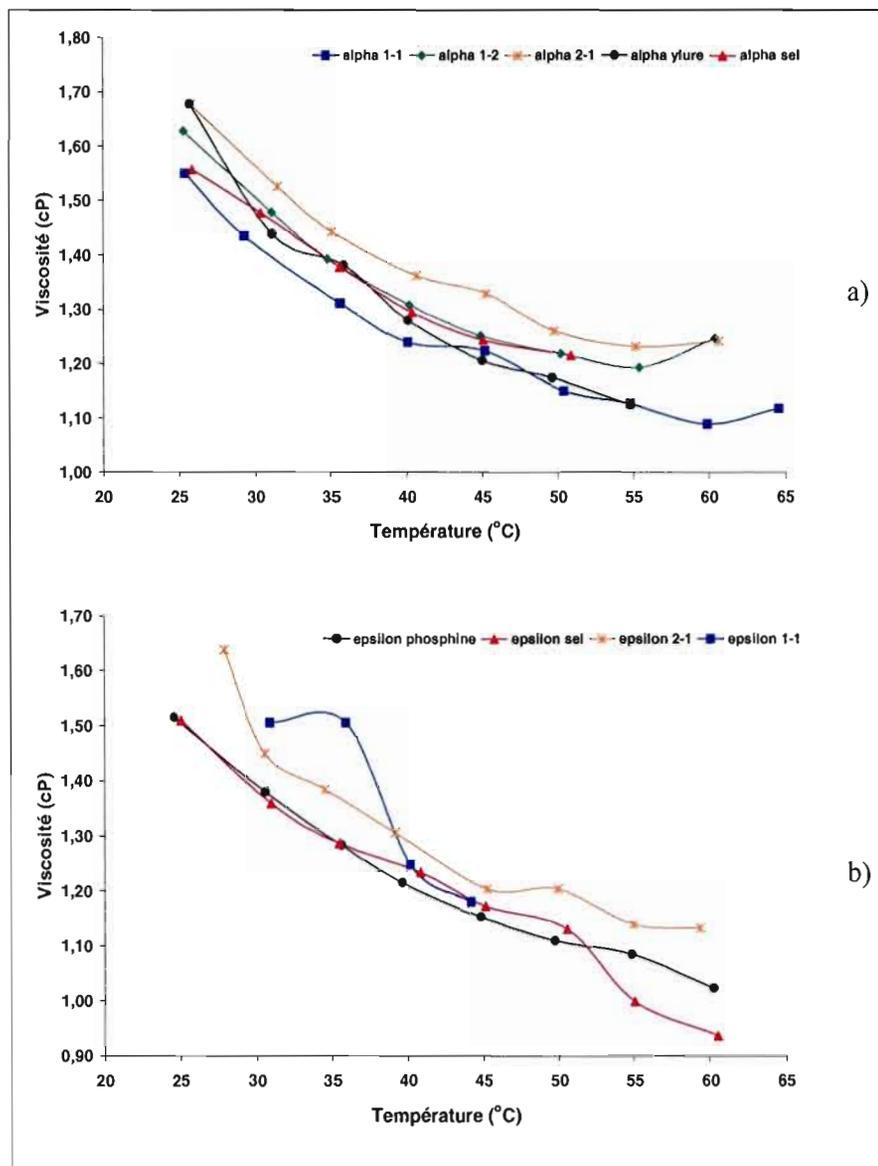


Figure 4.6 Viscosité des différents rapports des mélanges a) α et b) ϵ et dans le EC-DMC TBAP à 0,3 M.

Des études de viscosité sont présentement en cours pour les mélanges α et ϵ dans le EMITFSI, ainsi que dans le EC-DMC, mais sans sel support cette fois-ci. Ces résultats devraient permettre de mieux comprendre les valeurs respectives de viscosité des rapports 1-1 (Y-S) afin de mieux interpréter les résultats de conductivité obtenus.

CHAPITRE V

CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES

5.1 Voltampérométrie cyclique

Pour les études électrochimiques, un fil d'argent fut utilisé comme pseudo-référence afin d'empêcher toute diffusion d'eau dans le milieu organique qu'aurait causé une électrode Ag/AgCl conventionnelle. De plus, celui-ci est très stable, même d'une expérience à l'autre, sur une longue période de temps dans la même solution électrolytique (plusieurs cyclages). Donc, toutes les valeurs de potentiel rapportées dans cet ouvrage sont données par rapport au fil d'argent (vs Ag), à moins d'indication contraire. La température d'expérimentation fut celle ambiante (entre 22°C et 25°C). La technique de la voltampérométrie cyclique a permis d'évaluer, dans un premier temps, les divers paramètres électrochimiques des mélanges α , γ , ϵ et ϕ . Par la suite, une conclusion à savoir si ces mélanges étaient bel et bien des couples redox selon les critères mentionnés dans la section 2.2.1 a été apportée.

5.1.1 Mélange α

Les premières études électrochimiques ont été effectuées sur l'ylure du mélange α (Ph_3PCHCN), le sel de phosphonium correspondant ($\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$), ainsi que sur la solution du rapport 1-1 (Y-S) dans l'ACN avec du TBAP à 0,3 M comme sel support, le tout à une vitesse de balayage, v , de 500 mV s^{-1} ; les voltampérogrammes cycliques se retrouvent à la figure 5.1. L'ylure montre un pic majeur anodique, E_{pa} , qui se situe à 1,29 V. Ce processus semble être une réaction irréversible à première vue puisqu'aucun pic de réduction

de même intensité n'est observé. Par contre, deux processus cathodiques sont observés à $-0,58$ V et $-1,10$ V; ceux-ci se produisent une fois que l'oxydation a eu lieu. Le sel de phosphonium ($\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$), quant à lui, possède un $E_{pc} = -1,36$ V qui est relié au processus anodique à $E_{pa} = -0,13$ V, donnant un ΔE_p de 1231 mV. Un second processus anodique, qui n'apparaît pas dans la figure 5.1, se trouve à $0,99$ V. Ce processus est de même nature (même forme et courant similaire) que celui de l'ylure, mais à un potentiel plus cathodique. Ce processus anodique n'a pas été étudié puisqu'il est indépendant des deux pics. Wagenknecht et Baizer⁹³ ont déjà démontré, par polarographie, que la réduction du cation $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CN}$ dans le diméthyl sulfoxyde (DMSO) donne lieu à la formation de l'ylure selon le mécanisme illustré à la figure 5.2. Leur mécanisme a été vérifié en procédant à l'électroréduction du sel de phosphonium en présence de styrène, d'où ce dernier ne réagit pas avec l'ylure formé. Les produits obtenus ont été confirmés par spectroscopie RMN.

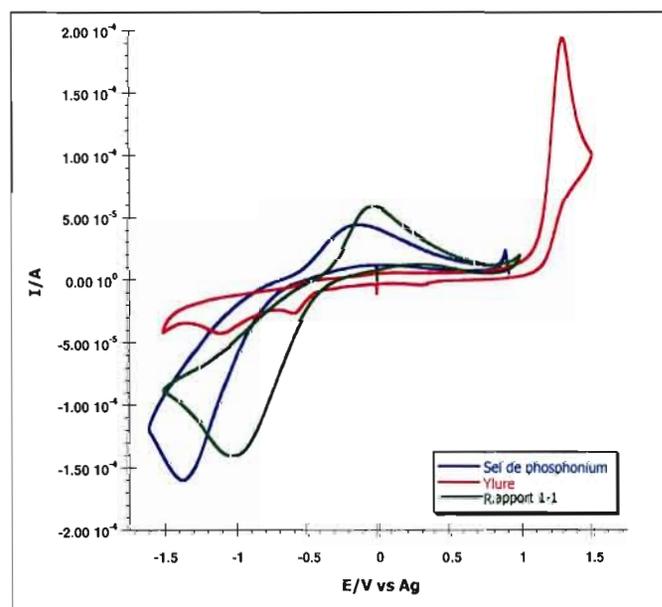


Figure 5.1 Comparaison des voltampérogrammes cycliques ($20^{\text{ième}}$ cycle) du mélange α pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans l'ACN avec TBAP à $0,3$ M à $v = 500$ mV s^{-1} .

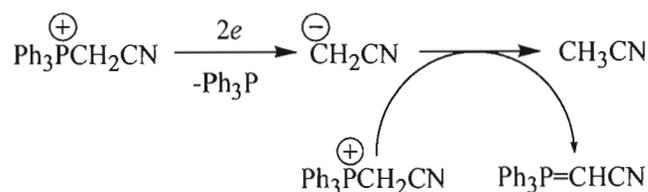


Figure 5.2 Mécanisme de réduction du cation $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CN}$ selon la référence 93a.

Les auteurs ont effectué une évaporation du solvant, par distillation à pression réduite, du catholyte (compartiment contenant les produits de réaction). Le distillat a révélé la présence d'ACN. Or, il est connu que les ylures de phosphore en présence d'oxygène et d'eau réagissent selon une réaction de Wittig pour donner de l'oxyde de phosphine. Afin de forcer une réaction de Wittig, les auteurs ont effectué une extraction sur le résidu avec de l'éther après avoir lavé ce dernier avec 500 mL d'eau. La phase organique n'a révélé aucune présence de nitrile par infrarouge. Du $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ a bel et bien été identifié après avoir lavé le résidu avec de l'hexane porté à ébullition et qui cristallise dans le même solvant refroidi. Ces étapes prouvent donc le mécanisme à la figure 5.2. Cependant, les auteurs ne prennent pas en considération que l'utilisation d'une électrode de calomel saturée (ECS), dont la solution aqueuse de KCl contenue dans l'électrode diffuse dans le milieu électrolytique, permet aussi une réaction de Wittig. De plus, leur protocole expérimental ne stipule pas si la solution électrolytique a été dégazée à l'azote par exemple pour éviter toute trace d'oxygène.

En comparant le voltampérogramme cyclique du sel de phosphonium avec celui de l'ylure de phosphore à la figure 5.1, la valeur de E_{pa} obtenue pour le sel s'avère être l'oxydation d'une autre molécule que l'ylure de phosphore. Le tableau 5.1 montre que le rapport des densités de courant anodique sur cathodique, J_{pa}/J_{pc} , est de 0,19, signifiant que l'oxydation est beaucoup plus difficile que la réduction. La molécule oxydée est donc possiblement en concentration beaucoup plus faible que le sel de phosphonium. Par contre, il est certain que si la réduction du sel de phosphonium conduit inévitablement à son ylure, ce dernier devrait donc subir une transformation chimique pour donner cette nouvelle molécule qui s'oxyde. Le rapport I-I (Y-S) du mélange α donne un comportement similaire au sel de phosphonium selon la figure 5.1. Le rapport J_{pa}/J_{pc} est accru avec une valeur de 0,31 (Tableau 5.1), mais démontre que l'oxydation reste toujours difficile.

Tableau 5.1
Données électrochimiques du mélange α dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M

v mV/s	J_{pa} A/cm ²	J_{pc} A/cm ²	J_{pa}/J_{pc}	E_{pa} V/Ag	E_{pc} V/Ag	ΔE_p mV
Sel						
1500	1,56E-02	8,10E-02	0,19	0,00	-1,42	1416
1000	1,40E-02	6,24E-02	0,22	-0,10	-1,39	1290
500	9,53E-03	5,11E-02	0,19	-0,13	-1,36	1231
100	1,07E-03	3,08E-02	0,03	-0,07	-1,40	1330
Rapport 1-1 (Y-S)						
1500	1,17E-02	4,93E-02	0,24	0,13	-1,13	1262
1000	1,34E-02	4,66E-02	0,29	0,00	-1,06	1058
500	1,47E-02	4,83E-02	0,31	-0,03	-1,02	986
100	1,70E-03	3,15E-02	0,05	0,04	-1,12	1162
Rapport 1-2 (Y-S)						
1500	4,97E-02	1,32E-01	0,38	0,10	-1,18	1284
1000	4,33E-02	1,17E-01	0,37	0,08	-1,16	1233
500	2,87E-02	1,08E-01	0,27	0,07	-1,15	1222
100	1,45E-03	7,61E-02	0,02	0,12	-1,19	1317
Rapport 2-1 (Y-S)						
1500	1,95E-02	8,33E-02	0,23	0,16	-1,05	1208
1000	1,78E-02	7,80E-02	0,23	0,14	-1,03	1163
500	1,10E-02	6,28E-02	0,18	0,10	-1,01	1112
100	1,42E-03	3,99E-02	0,04	0,05	-1,08	1132

Les valeurs de E_{pa} et E_{pc} sont de -0,03 V et -1,02 V, respectivement, donnant un ΔE_p de 986 mV comparativement à 1231 mV pour le sel de phosphonium seulement. Un gain très appréciable de 245 mV dans la réversibilité du système est donc atteint. Cependant, le fait d'avoir un rapport J_{pa}/J_{pc} beaucoup plus petit que 1, qui est l'idéal, et une différence de potentiel de pics très supérieure à $59/n$ mV, permet de dire que le système n'est pas réversible. De plus, le tableau 5.1 montre qu'à des vitesses de balayage inférieures à $v = 500$ mV s⁻¹, les solutions contenant le sel et le rapport 1-1 (Y-S) voient leur ΔE_p augmenter et le rapport J_{pa}/J_{pc} diminuer, indiquant que le processus d'oxydation est plus difficile par rapport au processus de réduction. Lorsque v est ≥ 500 mV s⁻¹, le ΔE_p augmente avec v , en accord

avec les systèmes non réversibles, alors que le rapport J_{pa}/J_{pc} demeure relativement constant. Cependant, puisqu'il a été démontré que le système fait intervenir plus d'une étape de transformation (une étape électrochimique suivie d'une étape chimique) ainsi que plus d'un électron échangé à l'étape électrochimique (voir figure 5.2), la relation courant-potential est beaucoup plus difficile à décrire. Par conséquent, aucune constante de vitesse n'a été calculée pour ces processus électrochimiques.

La solution contenant le rapport 1-2 (Y-S) montre des densités de courant plus élevées que celles du rapport 1-1, mais possède un rapport J_{pa}/J_{pc} de 0,27 et un ΔE_p de 1222 mV à 500 mV s⁻¹ (Tableau 5.1) qui représentent de moins bonnes valeurs que celles du rapport 1-1 (Y-S) à la même vitesse de balayage. La solution contenant le rapport 2-1 (Y-S), quant à elle, montre les rapports J_{pa}/J_{pc} les plus faibles parmi les solutions contenant à la fois l'ylure et le sel de phosphonium, bien que leurs valeurs de ΔE_p soient plus petites que celles du rapport 1-2 (Y-S). Il est intéressant de mentionner que les valeurs de conductivité obtenues pour chacun des rapports ne peuvent expliquer les variations de ΔE_p observées (Tableau 5.1 vs Figure 4.1a).

Il a été démontré, à la section 3.2.2, que le spectre RMN ³¹P du rapport 1-1 (Y-S) indique la présence d'un complexe chargé (voir figure 3.24b). De plus, le tableau 4.1 montre clairement que les valeurs de conductivité ionique obtenues à différentes températures pour le rapport 1-1 (Y-S) sont semblables à celles du sel de phosphonium, comme les voltampérogrammes cycliques d'ailleurs. L'hypothèse du complexe chargé est ainsi renforcé. Par contre, selon les voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 5.1, c'est plutôt la réduction de l'ion $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CN}$ qui est observé au potentiel E_{pc} dont le mécanisme se trouve à la figure 5.2. Dans le cas du sel de phosphonium, comme pour le rapport 1-1, il y aurait formation, après le processus de réduction, d'ylure de phosphore ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCN}$) dans le milieu électrolytique, toujours selon le mécanisme présenté à la figure 5.2. Pour la solution contenant seulement le sel de phosphonium, la formation du complexe devient donc possible et la migration de la charge se fait via un échange de proton avec l'ylure. Dans le cas des solutions contenant déjà les deux espèces au départ, le complexe serait déjà formé.

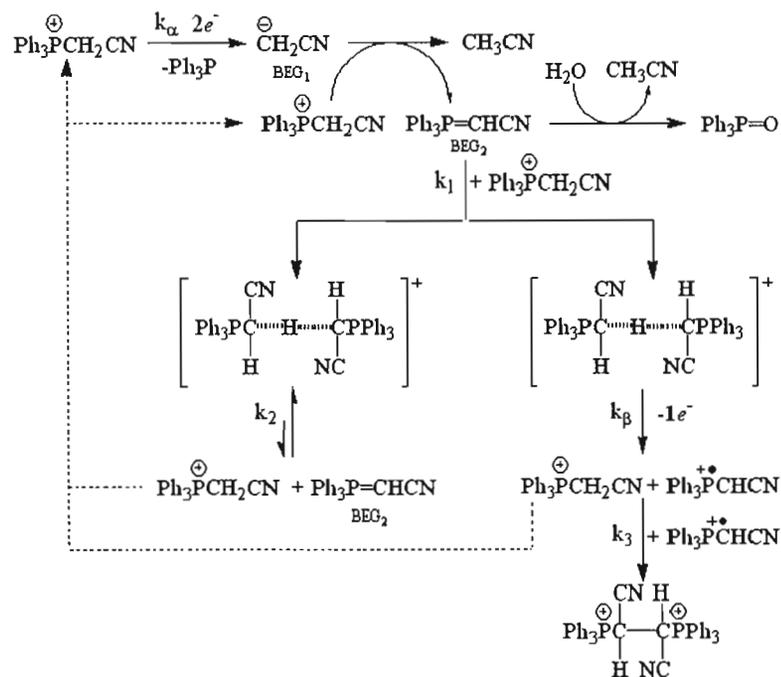


Figure 5.3 Mécanisme global électrochimique et chimique proposé pour l'ion $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CN}$ et l'ylure $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCN}$ dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.

L'oxydation de ce dernier, pour former $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})\text{P}^+\text{Ph}_3$, pourrait donc être le processus observé au potentiel E_{pa} pour ces solutions dont le mécanisme global réactionnel proposé est illustré à la figure 5.3, où BEG_1 et BEG_2 sont les bases électrogénérées, k_α et k_β sont les constantes de vitesse des réactions électrochimiques, et k_1 , k_2 et k_3 sont les constantes de vitesse des réactions chimiques. De plus, ce mécanisme respecte celui proposé par Wagenknecht et Baizer⁹³ (Figure 5.2). Or, il est important de noter que l'oxydation du complexe n'est perceptible seulement qu'à hautes vitesses de balayage. Comme il est possible de le constater à la figure 5.4, l'oxydation du complexe n'est plus visible en bas de 100 mV s^{-1} , sauf pour les rapports 1-1 et 1-2 (Y-S) à 50 mV s^{-1} . Évidemment, les rapports $J_{\text{pa}}/J_{\text{pc}}$ diminuent en passant de 500 mV s^{-1} à 100 mV s^{-1} (Tableau 5.1). Par contre, il est intéressant de mentionner que seul le rapport 1-1 (Y-S) a son rapport $J_{\text{pa}}/J_{\text{pc}}$ optimum à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$. Toutes les autres solutions possèdent des rapports $J_{\text{pa}}/J_{\text{pc}}$ supérieurs à plus hautes vitesses de balayage. Puisque la vitesse de balayage a un effet important sur la cinétique, il est donc justifié de proposer qu'il y ait deux voies possibles que le complexe peut emprunter une fois formé. En effet, à hautes vitesses de balayage, celui-ci subit une oxydation qui

l'amène à se diviser en cation $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CN}$ et l'espèce radicalaire $\text{Ph}_3\text{P}^{+\bullet}\text{CH}(\text{CN})$ qui, par dimérisation, formerait l'espèce dichargée $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})\text{P}^+\text{Ph}_3$. Cependant, il n'a pas été possible de vérifier l'existence de cette espèce dichargée par électrochimie. À basses vitesses de balayage, l'oxydation du complexe ne serait pas observée puisque celui-ci est déjà chargé positivement, rendant la cinétique du processus électrochimique trop difficile.

L'existence du complexe peut expliquer les différences de ΔE_p observées entre les différentes solutions. Les ΔE_p à 500 mV s^{-1} sont les valeurs optimales pour tous les rapports et celle du rapport 1-1 (Y-S), qui est de 986 mV, est la plus petite. Puisque la charge est beaucoup plus diffuse à travers le complexe que le sel de phosphonium seul, une attraction électrostatique plus faible avec l'ion TFSI^- est alors envisageable, ce qui rendrait le complexe plus disponible à être réduit (E_{pc} moins cathodique pour le rapport 1-1 (Y-S), Tableau 5.1). Par contre, la réduction observée serait en fait le sel de phosphonium qui proviendrait de la dissociation du complexe.

En résumé, selon le mécanisme proposé à la figure 5.3, la réduction du cation $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CN}$ mène à la formation de l'ylure $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCN}$. Ce dernier a une interaction suffisamment forte avec son sel de phosphonium pour former un complexe chargé qui, lorsque v est suffisamment élevée, en s'oxydant mène à la formation d'une espèce radicalaire, qui se dimériserait, et du sel de phosphonium. Un cycle de consommation de sel de phosphonium est donc observé. Il est à noter que le fait d'avoir utilisé un fil d'argent comme électrode de référence a permis d'éliminer le phénomène de diffusion de l'eau contenue dans la plupart des électrodes de référence conventionnelles et ainsi minimiser la formation d'oxyde de phosphine dans le milieu électrolytique.

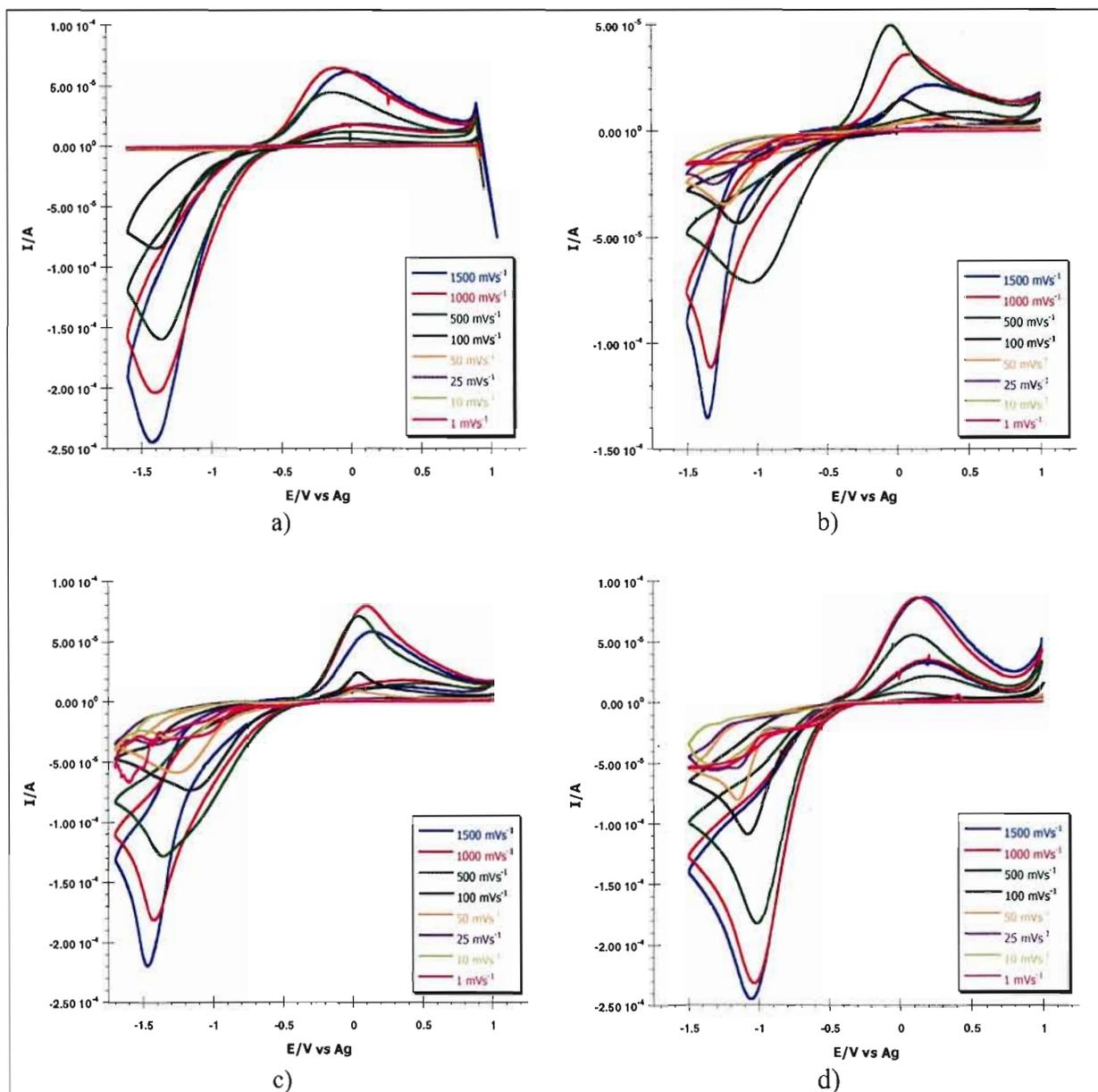


Figure 5.4 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange α : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 ; c) le rapport 1-2 et d) le rapport 2-1 dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.

L'acétonitrile n'est pas un solvant adéquat pour la conception de CPE à cause de sa haute tension de vapeur. C'est donc pourquoi le mélange α a aussi été étudié dans le EC-DMC, qui est un solvant très populaire dans la confection des piles au lithium. La figure 5.5 est une comparaison des voltampérogrammes cycliques obtenus dans le EC-DMC avec les mêmes

conditions expérimentales qu'à la figure 5.1. Le grand intérêt ici est que selon le tableau 5.2, les rapports J_{pa}/J_{pc} sont plus élevés que ceux dans l'ACN. Par exemple, pour le rapport 1-1 (Y-S), un J_{pa}/J_{pc} de 0,31 a été obtenu dans l'ACN comparativement à 0,55 (Tableau 5.2) dans le EC-DMC, à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$. Par contre, le ΔE_p est de 980 mV, ce qui est seulement 6 mV plus faible que celui obtenu dans l'ACN (Tableau 5.1). Les conductivités ioniques beaucoup plus faibles dans le EC-DMC ($7,6 \text{ mS cm}^{-1}$) que dans l'ACN ($19,9 \text{ mS cm}^{-1}$) suggèreraient plutôt une valeur de ΔE_p plus élevée dans le EC-DMC (résistance plus grande de la solution). Le rapport J_{pa}/J_{pc} plus grand observé dans le EC-DMC s'explique par le fait que le processus de réduction se fait beaucoup moins rapidement que dans l'ACN ($J_{pc \text{ EC-DMC}} = 23,8 \text{ mA cm}^{-2}$; $J_{pc \text{ ACN}} = 48,3 \text{ mA cm}^{-2}$). La viscosité beaucoup plus grande des solutions dans le EC-DMC, par rapport à celles dans l'ACN, diminuerait la mobilité, et donc la diffusion du sel de phosphonium vers la cathode. L'oxydation du complexe ne semble pas être aussi affectée par la nature du solvant.

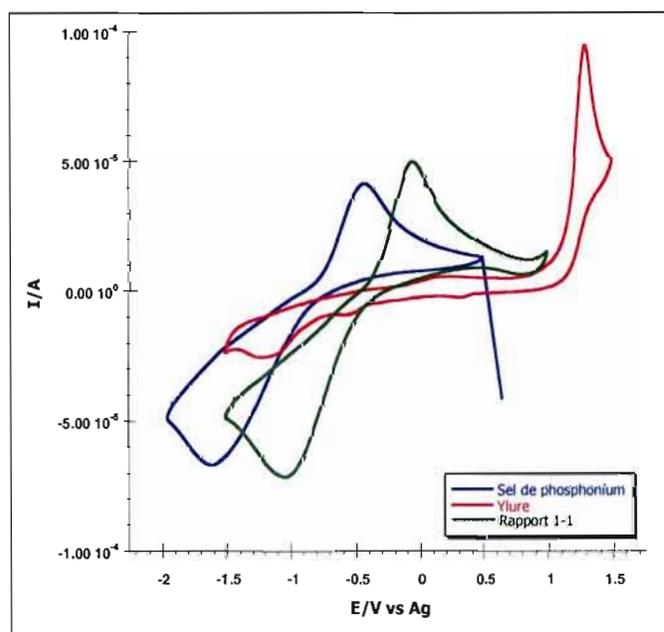


Figure 5.5 Comparaison des voltampérogrammes cycliques (20^{ième} cycle) du mélange α pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M, à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$.

Tableau 5.2
Données électrochimiques du mélange α dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M

v mV/s	J_{pa} A/cm ²	J_{pc} A/cm ²	J_{pa}/J_{pc}	E_{pa} V/Ag	E_{pc} V/Ag	ΔE_p mV
Sel						
1500	1,59E-02	2,35E-02	0,68	-0,34	-1,63	1295
1000	1,45E-02	2,60E-02	0,56	-0,38	-1,61	1237
500	1,19E-02	2,67E-02	0,45	-0,43	-1,59	1162
100	2,39E-02	5,61E-02	0,43	-0,27	-1,82	1545
Rapport 1-1 (Y-S)						
1500	6,35E-03	4,49E-02	0,14	0,22	-1,35	1577
1000	1,15E-02	3,85E-02	0,30	0,06	-1,33	1393
500	1,32E-02	2,38E-02	0,55	-0,05	-1,03	980
100	4,54E-03	1,47E-02	0,31	0,02	-1,14	1160
50	1,31E-03	1,24E-02	0,11	0,11	-1,22	1323
Rapport 1-2 (Y-S)						
1500	2,04E-02	7,76E-02	0,26	0,13	-1,46	1598
1000	2,27E-02	5,84E-02	0,39	0,10	-1,42	1516
500	2,23E-02	3,70E-02	0,60	0,04	-1,35	1396
100	8,32E-03	2,66E-02	0,31	0,04	-1,16	1202
50	3,18E-03	2,23E-02	0,14	0,02	-1,25	1275
Rapport 2-1 (Y-S)						
1500	9,43E-03	2,84E-02	0,33	-0,17	-1,60	1428

Comme dans l'ACN, ΔE_p augmente avec v lorsque $v \geq 500 \text{ mV s}^{-1}$ et lorsque $v < 500 \text{ mV s}^{-1}$. De plus, les rapports J_{pa}/J_{pc} sont les plus faibles, donc les moins intéressants, à faible vitesse de balayage, causés par des densités de courant anodiques qui sont diminuées de façon significative lorsque l'ylure et le sel de phosphonium sont présents. Dans ce mélange de solvants, la conductivité ionique plus élevée du rapport 1-1 (Y-S), comparée à celle du rapport 1-2 (voir figure 4.1b), peut expliquer la valeur de ΔE_p plus petite. La figure 5.6d montre que pour le rapport 2-1, les densités de courant sont très difficiles à évaluer lorsque $v < 1500 \text{ mV s}^{-1}$, surtout en oxydation.

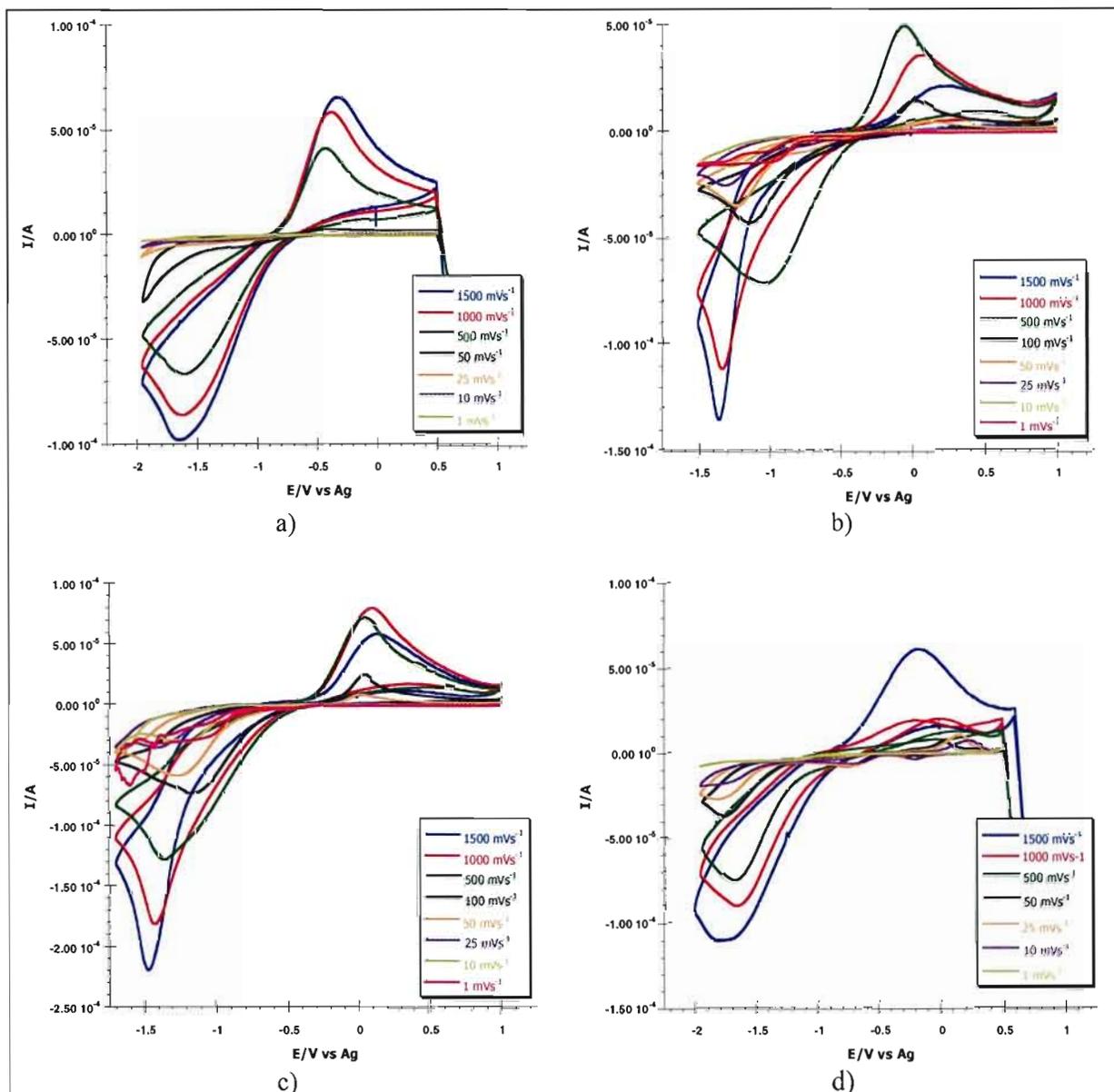


Figure 5.6 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange α : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 (Y-S) ; c) le rapport 1-2 (Y-S) et d) le rapport 2-1 (Y-S) dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M.

Le EMITFSI étant un solvant beaucoup plus visqueux que les deux précédents (à $25^{\circ}C$: $\eta_{EMITFSI} = 37,1$ cP ; $\eta_{EC-DMC} = 1,4$ cP ; $\eta_{ACN} = 0,35$ cP), il joue un rôle important, entre autres sur les courants observés à la figure 5.7. Cela explique pourquoi tous les rapports (Y-S) voient leurs densités de courant (J_{pa} et J_{pc}) plus faibles que dans l'ACN et le EC-DMC

(Tableaux 5.1, 5.2 et 5.3). Puisque les ions ont plus de difficulté à se déplacer dans la matrice électrolytique (coefficients de diffusion plus petits), ceux-ci arrivent moins rapidement aux électrodes et par conséquent un courant plus faible est enregistré. La figure 5.7 montre également que les valeurs de densité de courant sont beaucoup plus élevées pour le sel de phosphonium, ce qui n'était pas le cas dans les autres solvants où les différences étaient beaucoup moins marquées. Cela pourrait s'expliquer par la viscosité moins élevée de la solution contenant seulement le sel de phosphonium dans ce solvant déjà très visqueux. Il est cependant étrange de noter que les densités de courant sont même plus élevées que celles mesurées dans le EC-DMC lorsque $v \geq 500 \text{ mV s}^{-1}$, un solvant beaucoup moins visqueux que le EMITFSI. De plus, la conductivité ionique de la solution dans le sel fondu est légèrement plus faible que celle du sel de phosphonium dissous dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M (voir tableau 4.1)

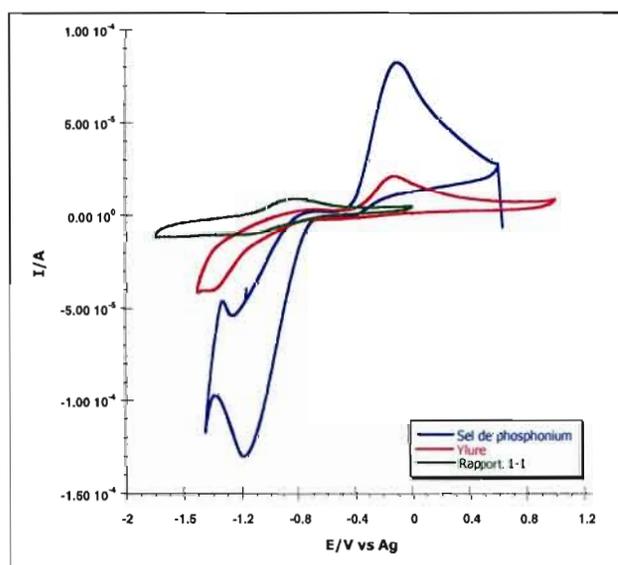


Figure 5.7 Comparaison des voltampérogrammes cycliques ($20^{\text{ième}}$ cycle) du mélange α pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans le EMITFSI à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$.

Tableau 5.3
Données électrochimiques du mélange α dans le EMITFSI

ν mV/s	J_{pa} A/cm ²	J_{pc} A/cm ²	J_{pa}/J_{pc}	E_{pa} V/Ag	E_{pc} V/Ag	ΔE_p mV
Sel						
1500	4,60E-02	7,56E-02	0,61	-0,01	-1,27	1258
1000	5,04E-02	7,19E-02	0,70	-0,06	-1,23	1170
500	3,18E-02	4,99E-02	0,64	-0,11	-1,17	1064
100	1,50E-02	2,49E-02	0,60	-0,20	-1,07	866
50	5,33E-03	1,51E-02	0,35	-0,25	-0,99	744
Rapport 1-1 (Y-S)						
1500	*	*	*	*	*	*
1000	3,60E-03	4,20E-03	0,86	-0,70	-1,11	410
500	1,99E-03	3,43E-03	0,58	-0,83	-1,16	326
100	*	*	*	*	*	*
50	3,75E-04	1,33E-03	0,28	-0,86	-1,26	402
Rapport 1-2 (Y-S)						
1500	6,93E-03	1,76E-02	0,39	-0,87	-1,29	416
1000	5,20E-03	1,33E-02	0,39	-0,86	-1,32	453
500	2,05E-03	5,05E-03	0,41	-0,90	-1,39	490
100	7,38E-04	2,52E-03	0,29	-0,94	-1,34	398
50	1,97E-04	2,26E-03	0,09	-0,95	-1,33	383

Le tableau 5.3 montre que le rapport 1-1 (Y-S) possède une valeur de ΔE_p de 326 mV et un rapport J_{pa}/J_{pc} de 0,58 à 500 mV s⁻¹, comparativement à un ΔE_p de 980 mV avec un rapport J_{pa}/J_{pc} de 0,55 dans le EC-DMC et un $\Delta E_p = 986$ mV avec un rapport $J_{pa}/J_{pc} = 0,31$ dans l'ACN (Tableaux 5.1 et 5.2). Les valeurs de conductivité similaires des solutions préparées dans le EMITFSI et dans le EC-DMC ne permettent pas d'expliquer la variation du ΔE_p observée à 25°C. Ce qui est plus marqué, ce sont les valeurs de ΔE_p obtenues pour les solutions contenant à la fois le sel de phosphonium et l'ylure. En effet, ces valeurs sont environ deux à trois fois plus petites que celles obtenues dans les autres solvants (ex., pour le rapport 1-2 à $\nu = 500$ mV s⁻¹: $\Delta E_{p, EMITFSI} = 490$ mV ; $\Delta E_{p, EC-DMC} = 1396$ mV ; $\Delta E_{p, ACN} = 1222$ mV). Il semble donc que le sel fondu rend moins irréversibles les processus

aux électrodes. D'autres études seront nécessaires pour comprendre cette observation importante.

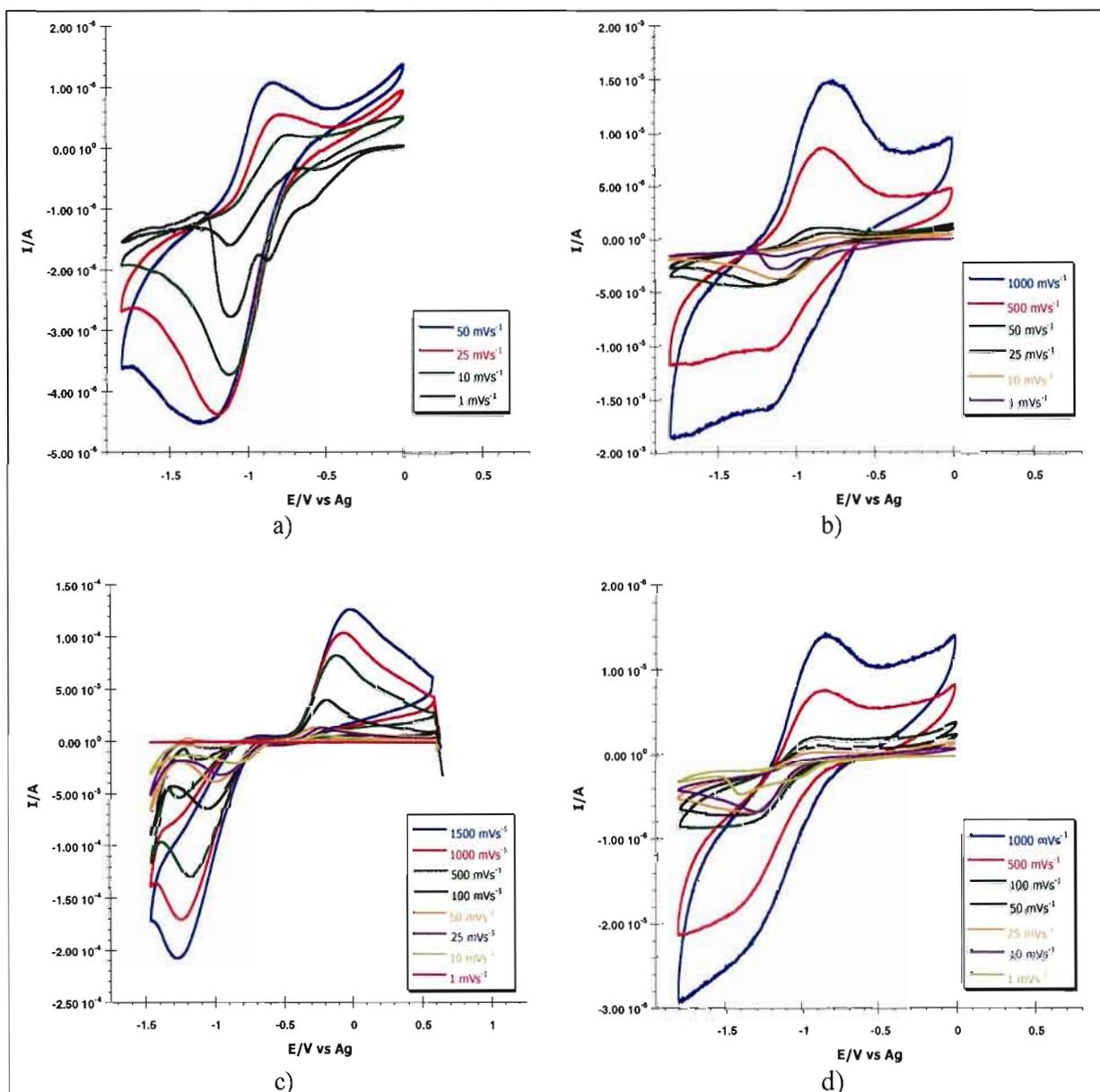


Figure 5.8 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange α : a) et b) pour le rapport 1-1 (Y-S); c) le sel de phosphonium et d) le rapport 1-2 (Y-S) dans le EMITFSI.

5.1.2 Mélanges β et γ

Une grande similitude existe entre les différents rapports (Y-S) du mélange β et ceux du mélange α . En effet, le voltampérogramme cyclique de l'ylure de phosphore (Me_3PCHCN), présenté à la figure 5.9, possède un pic anodique majeur à 1,10 V, tout comme l'ylure du mélange α à 1,29 V. Les voltampérogrammes cycliques du sel de phosphonium ($\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$) et du rapport 1-1 (Y-S) ont aussi une ressemblance avec ceux du mélange α , mais manifestent leurs processus électrochimiques (oxydation et réduction) beaucoup plus difficilement. D'ailleurs, le tableau 5.4 montre qu'il a été impossible de déterminer les densités de courant anodiques pour aucun des rapports (Y-S) à aucune vitesse de balayage, sauf à 1500 mV s^{-1} . En effet, la figure 5.10 démontre bien que les lignes de base pour déterminer les courants anodiques sont très accentuées, rendant ces derniers très difficiles à déterminer. Par contre, le rapport 2-1 (Y-S) à la figure 5.10d présente des pics anodiques dont leur forme et leur valeur de courant sont très différents des comportements observés aux autres rapports. Pour cette raison, les courants anodiques n'ont pas été déterminés au tableau 5.4. Cependant, la nature de ce comportement n'a pas été étudiée plus en profondeur. Une hypothèse possible serait que le processus d'oxydation observé ne serait pas dû à un comportement diffusionnel, mais bien à une adsorption des produits à la surface de l'électrode de travail, comme le suggèrent les expériences réalisées à basse vitesse de balayage ($v < 100 \text{ mV s}^{-1}$). La solution contenant le rapport 1-2 (Y-S) possède la plus haute valeur de conductivité ionique, $22,56 \text{ mS cm}^{-1}$ (Figure 4.2a), expliquée par la plus grande concentration en sel de phosphonium ($\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$). La figure 5.10c et le tableau 5.4 montrent que, comme attendu, la densité de courant cathodique est la plus élevée. Il est intéressant de remarquer à la figure 5.10d, qui présente le comportement du rapport 2-1 (Y-S), que le pic anodique se trouvant à 0,04 V présente une forme beaucoup moins évasée que les pics anodiques des autres rapports, ce qui n'a pu être expliqué.

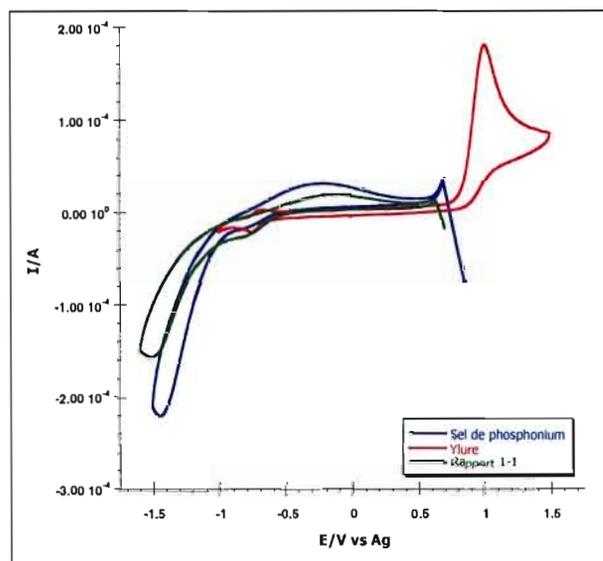


Figure 5.9 Comparaison des voltampérogrammes cycliques (20^{ième} cycle) du mélange β pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$.

Tableau 5.4

Données électrochimiques du mélange β dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M

v mV/s	J_{pa} A/cm ²	J_{pc} A/cm ²	J_{pa}/J_{pc}	E_{pa} V/Ag	E_{pc} V/Ag	ΔE_p mV
Sel						
1500	1,92E-02	1,32E-01	0,15	-0,06	-1,40	1344
Rapport 1-1 (Y-S)						
1500	6,06E-05	3,21E-04	0,19	-0,04	-1,41	1370
Rapport 1-2 (Y-S)						
1500	9,39E-05	3,98E-04	0,24	0,04	-1,31	1350
Rapport 2-1 (Y-S)						
1500	1,10E-04	4,21E-04	0,26	0,04	-1,65	1690

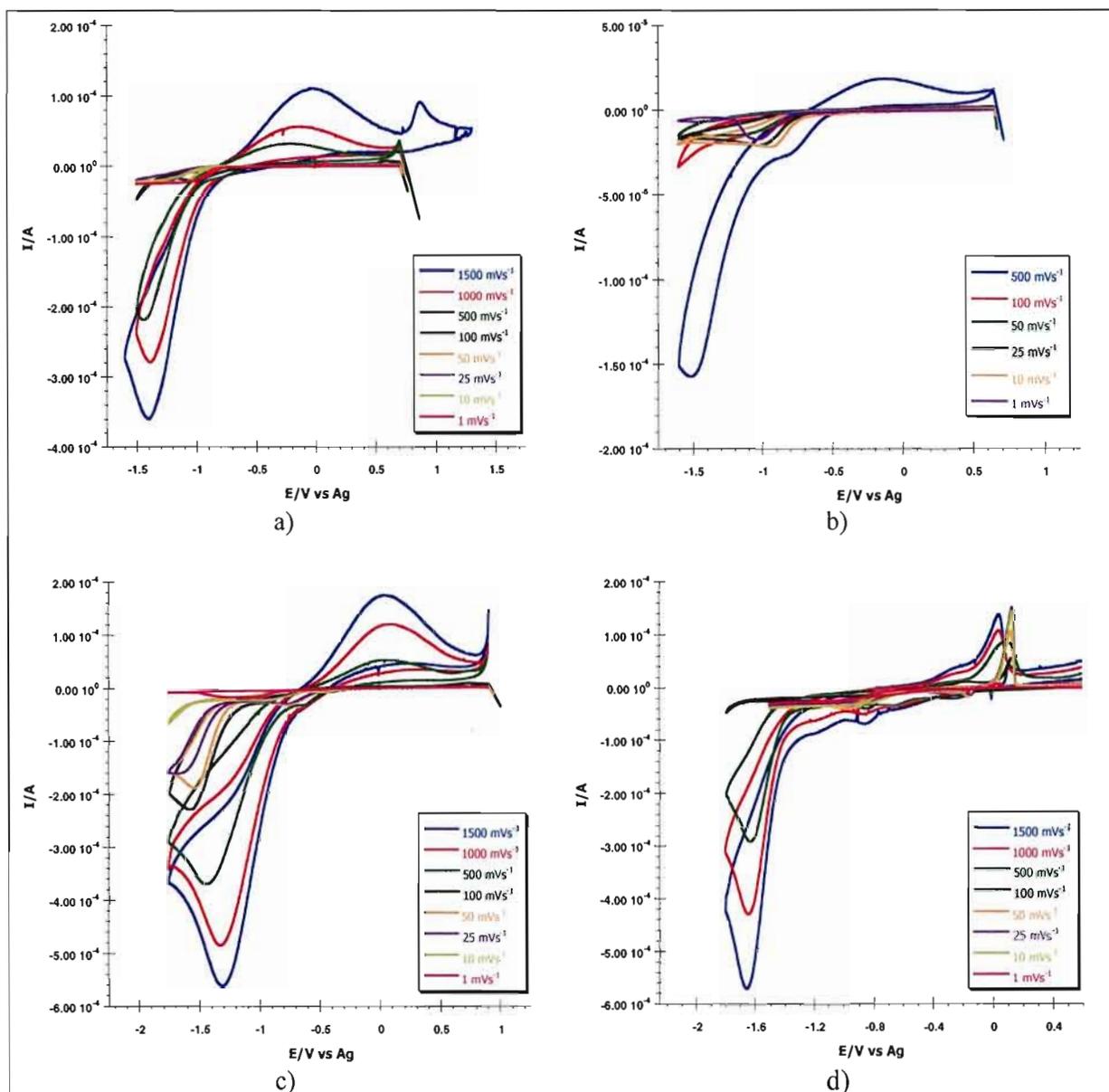


Figure 5.10 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange β : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 (Y-S) ; c) le rapport 1-2 (Y-S) et d) le rapport 2-1 (Y-S) dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.

La figure 5.11 compare le comportement électrochimique dans l'ACN de l'ylure (Et_3PCHCN), du sel de phosphonium ($\text{Et}_3\text{PCH}_2\text{CNTFSI}$), ainsi que du rapport 1-1 (Y-S) du mélange γ . Il est possible de voir que les réactions de réduction et d'oxydation sont beaucoup plus faciles pour le sel que pour le rapport 1-1 (Y-S). Dans le cas de l'ylure, malgré plusieurs investigations sur différentes plages de potentiels, l'oxydation observée pour le Ph_3PCHCN et le Me_3PCHCN aux figures 5.1 et 5.9 n'apparaît pas pour celui-ci. Par contre, il est possible de voir un processus anodique à environ 1,20 V pour tous les autres rapports (Y-S). Aucune hypothèse n'a été trouvée pour expliquer ce comportement. Puisqu'il n'a pas été possible d'effectuer les mesures de conductivité ionique, il est plus difficile d'affirmer que les comportements obtenus en voltampérométrie cyclique sont régis par les conductivités respectives. L'existence du complexe chargé, en supposant que le mécanisme global électrochimique et chimique plus tôt proposé pour le mélange α (Figure 5.3) s'applique aussi pour le mélange γ , est mieux vu à une vitesse de balayage égale ou supérieure à 500 mV s^{-1} , comme le démontre la figure 5.12. Il est intéressant de souligner que seul le mélange α possède une valeur de ΔE_p inférieure pour le rapport 1-1 (Y-S) comparativement au sel de phosphonium seul. En effet, le tableau 5.5 montre que la valeur de ΔE_p du mélange γ est de 1017 mV pour le sel de phosphonium seul, comparativement à 1580 mV pour le rapport 1-1 (Y-S) à une vitesse de balayage de 500 mV s^{-1} . L'ylure, qui présente un comportement électrochimique plus inerte, peut expliquer le processus de réduction plus difficile ou plutôt moins bien défini du rapport 1-1 (Y-S) comparativement au sel de phosphonium seul. Ceci se répercute sur le courant observé en oxydation par la suite. Bref, l'ajout d'ylure au sel de phosphonium en concentration molaire égale au départ diminue la qualité des propriétés électrochimiques du mélange γ . Il est à noter que l'oxydation du complexe chargé s'avère non-visible, d'après le tableau 5.5 et la figure 5.12, pour des vitesses de balayage inférieures à 500 mV s^{-1} . Les solutions des rapports 1-2 et 2-1 (Y-S) montrent des comportements qui pourraient être mieux expliqués en analysant leurs valeurs de viscosité et de conductivité respectives, ce qui n'a pu être effectué dans ce travail. Notamment, le rapport 1-2 (Y-S) présente des valeurs de densités de courant (J_{pa} et J_{pc}) supérieures à celles du rapport 1-1 (Y-S), et des ΔE_p plus petits.

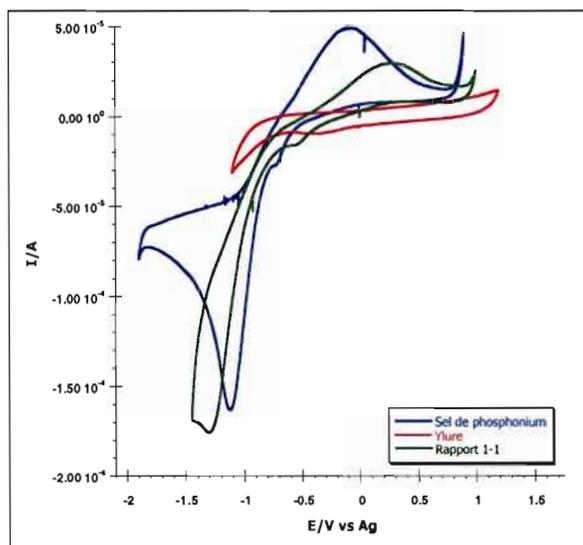


Figure 5.11 Comparaison des voltampérogrammes cycliques (20^{ième} cycle) du mélange γ pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$.

Tableau 5.5

Données électrochimiques du mélange γ dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M

v mV/s	J_{pa} A/cm ²	J_{pc} A/cm ²	J_{pa}/J_{pc}	E_{pa} V/Ag	E_{pc} V/Ag	ΔE_p mV
Sel						
1500	3,03E-02	8,13E-02	0,37	-0,04	-1,09	1047
1000	2,14E-02	7,44E-02	0,29	-0,03	-1,13	1105
500	9,54E-03	5,88E-02	0,16	-0,11	-1,12	1017
Rapport 1-1 (Y-S)						
1500	1,77E-02	8,20E-02	0,22	0,42	-1,18	1594
1000	1,71E-02	8,02E-02	0,21	0,31	-1,27	1574
500	1,16E-05	1,46E-04	0,08	0,28	-1,30	1580
Rapport 1-2 (Y-S)						
1500	2,19E-02	1,80E-01	0,12	0,20	-1,36	1556
1000	4,22E-02	1,79E-01	0,24	0,12	-1,40	1525
500	2,28E-02	1,42E-01	0,16	0,03	-1,38	1411
Rapport 2-1 (Y-S)						
1500	*	*	*	*	*	*

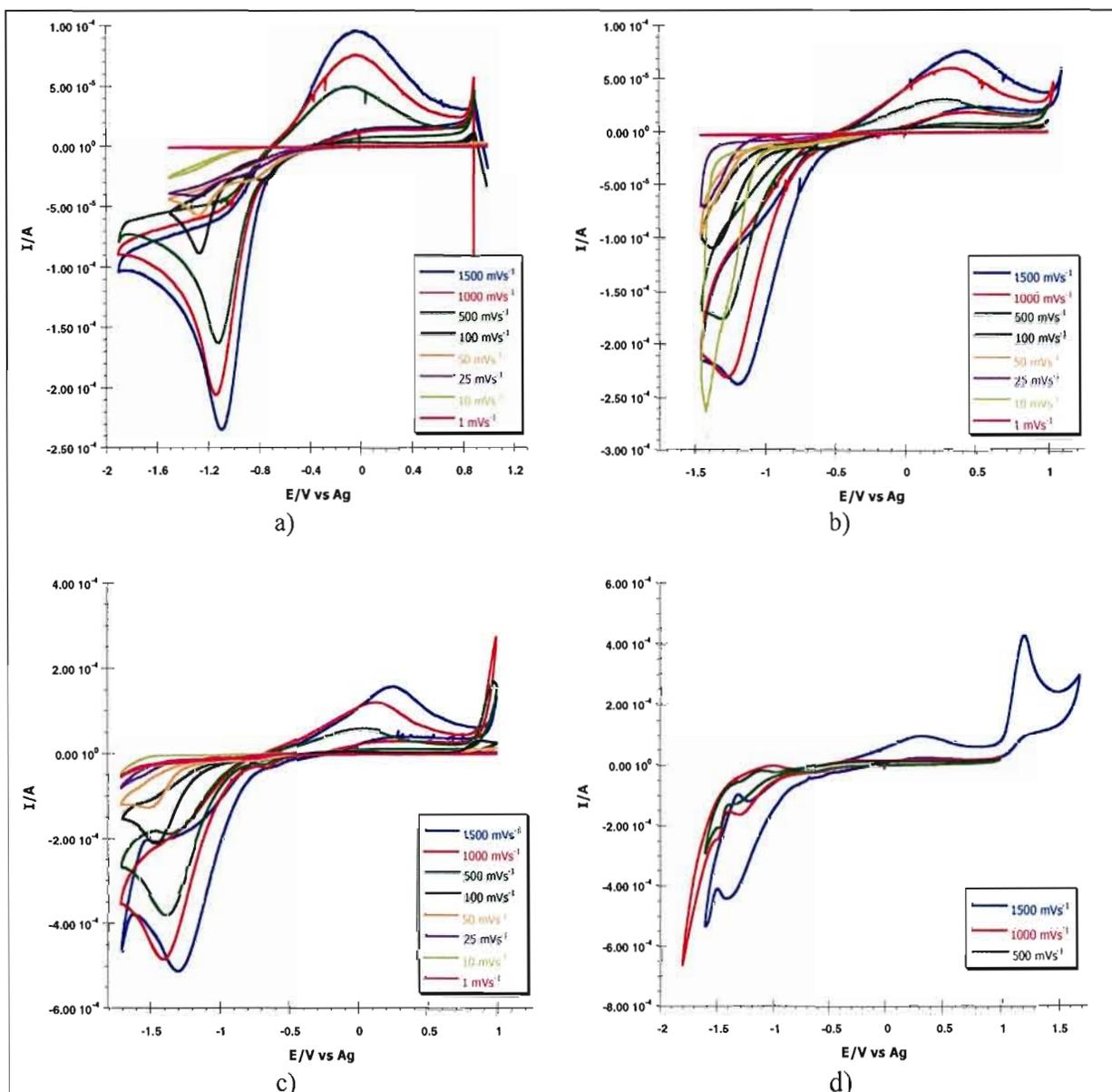


Figure 5.12 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange γ : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 (Y-S) ; c) le rapport 1-2 (Y-S) et d) le rapport 2-1 (Y-S) dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.

La première constatation intéressante pour le mélange β est que les propriétés électrochimiques des solutions du sel de phosphonium et du rapport 1-1 (Y-S), évalués à 1500 mV s^{-1} , sont toutes deux améliorées, en général, dans le EC-DMC comparativement à l'ACN ($J_{pa}/J_{pc_sel_ACN} = 0,15$; $\Delta E_{p_sel_ACN} = 1344 \text{ mV}$; $J_{pa}/J_{pc_sel_EC-DMC} = 0,67$; $\Delta E_{p_sel_EC-DMC} = 1094 \text{ mV}$; $J_{pa}/J_{pc_1-1_ACN} = 0,19$; $\Delta E_{p_1-1_ACN} = 1370 \text{ mV}$; $J_{pa}/J_{pc_1-1_EC-DMC} = 0,10$; $\Delta E_{p_1-1_EC-DMC} = 1018 \text{ mV}$). En effet, les rapports J_{pa}/J_{pc} sont plus élevés, concernant le sel, et les ΔE_p plus faibles (pour le sel et le rapport 1-1 (Y-S)) dans le EC-DMC que dans l'ACN (Tableaux 5.6 et 5.4), comme dans le cas du mélange α . La figure 5.13 donne la comparaison des voltampérogrammes cycliques de l'ylure, du sel et du rapport 1-1 (Y-S) du mélange β dans le EC-DMC avec TBAP à $0,3 \text{ M}$ à une vitesse de balayage de 500 mV s^{-1} .

Tableau 5.6Données électrochimiques du mélange β dans le EC-DMC avec TBAP à $0,3 \text{ M}$

v	J_{pa}	J_{pc}	J_{pa}/J_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p
mV/s	A/cm²	A/cm²		V/Ag	V/Ag	mV
Sel						
1500	5,03E-02	7,54E-02	0,67	-0,17	-1,27	1094
1000	4,69E-02	7,40E-02	0,63	-0,23	-1,27	1035
500	2,88E-02	6,26E-02	0,46	-0,30	-1,15	850
100	3,65E-03	2,98E-02	0,12	-0,49	-1,24	742
Rapport 1-1 (Y-S)						
1500	3,01E-03	2,96E-02	0,10	-0,26	-1,28	1018
1000	*	*	*	*	*	*
500	1,41E-05	6,90E-05	0,20	-0,27	-1,32	1050
100	*	3,78E-05	≈ 0	-0,24	-1,40	1160
Rapport 1-2 (Y-S)						
1500	*	*	*	-0,53	-1,99	1460
1000	*	*	*	*	*	*
500	*	*	*	*	*	*
100	*	*	*	*	-1,59	*

* : N'a pu être déterminé ou n'a pas été effectué

Il est possible de voir, sur cette figure, que la solution contenant le sel seul possède de meilleurs courants d'oxydation et de réduction que le rapport 1-1 (Y-S), ce qui n'est pas expliqué par les valeurs de conductivité ionique semblables (Figure 4.2b). Cette plus faible valeur de courant observée pour la solution contenant le rapport 1-1 (Y-S) serait donc attribuée à la cinétique plus lente des réactions électrochimiques aux électrodes. Le tableau 5.6 et la figure 5.14 montrent que les résultats optimaux sont obtenus avec le sel de phosphonium seul. L'ylure, quant à lui, est inerte électrochimiquement sur une très grande plage de potentiel, comme il est possible de le voir à la figure 5.13, affectant probablement le comportement électrochimique des rapports (Y-S).

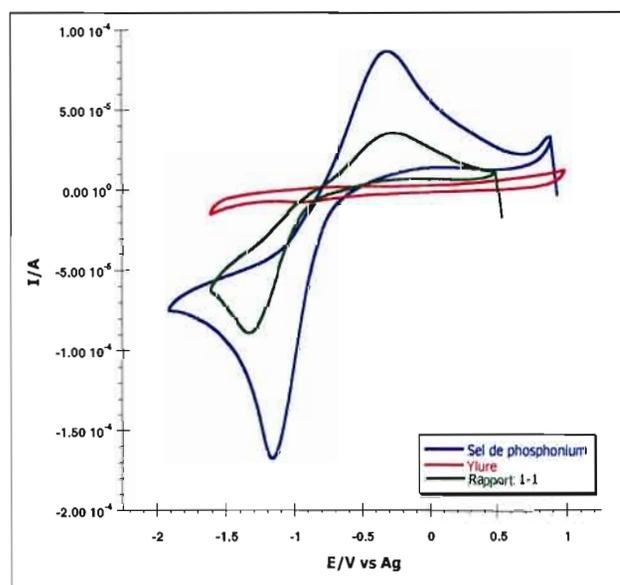


Figure 5.13 Comparaison des voltampérogrammes cycliques (20^{ième} cycle) du mélange β pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$.

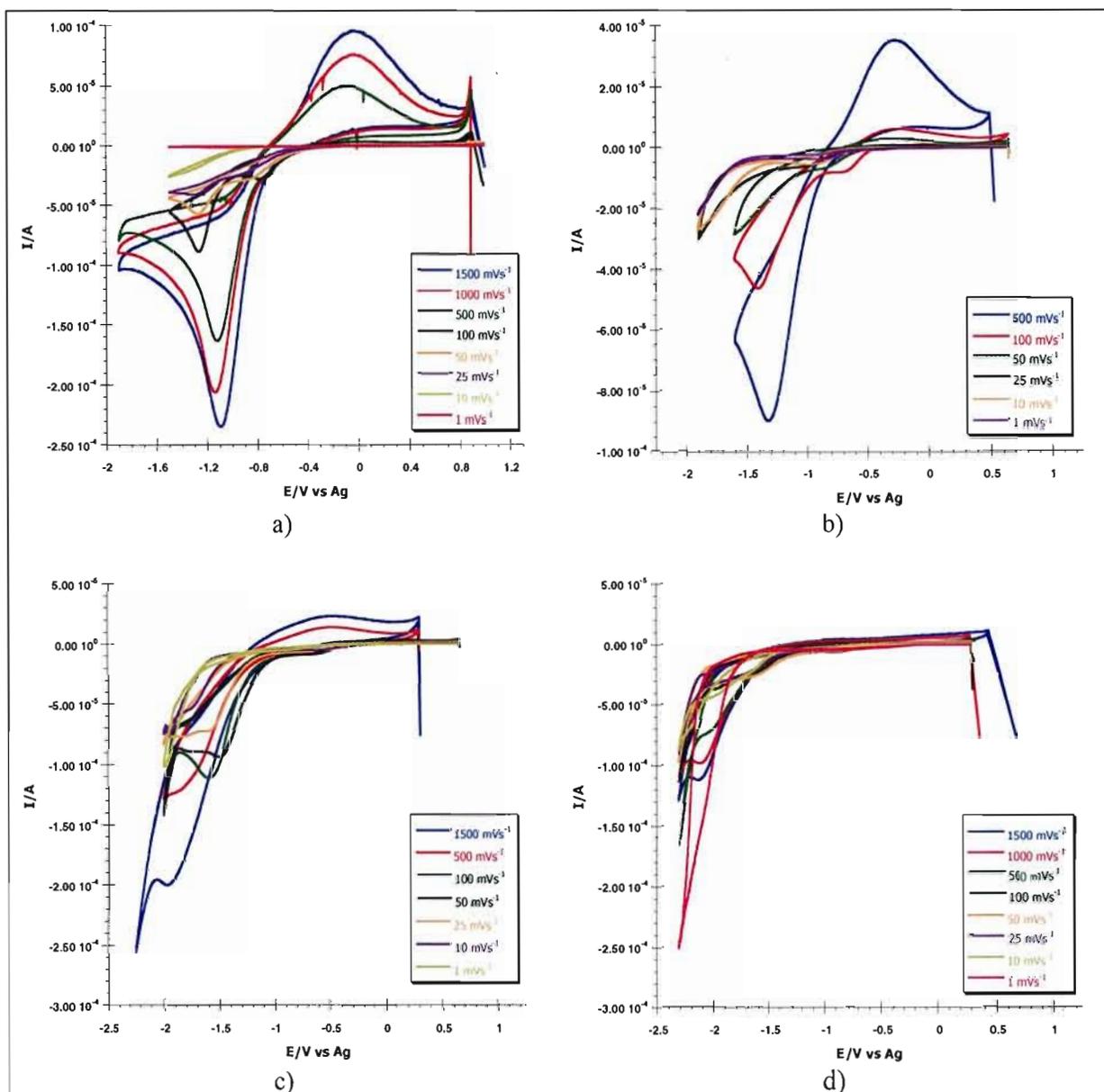


Figure 5.14 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange β : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 (Y-S) ; c) le rapport 1-2 (Y-S) ; et d) le rapport 2-1 (Y-S) dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M.

La comparaison des voltampérogrammes cycliques à la figure 5.15 montre bien que dans une matrice aussi visqueuse que le EMITFSI, le sel de phosphonium a une meilleure mobilité que l'ylure, comme le confirment aussi les valeurs de conductivité ionique à la figure 4.2c. Comme pour le mélange α , il a été possible de déterminer un processus cathodique pour l'ylure à -0,81 V pour une vitesse de balayage de 500 mV s^{-1} (Tableau 5.7) dans le sel fondu à température pièce. L'ylure possède de meilleures valeurs de ΔE_p que la solution contenant seulement le sel de phosphonium pour des vitesses de balayage supérieures à 500 mV s^{-1} . Même si le rapport 1-1 (Y-S) montre une valeur de ΔE_p inférieure à celle du sel à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$, celui-ci possède des densités de courant plus faibles que la solution contenant le sel seul. De plus, ce dernier possède les processus électrochimiques les mieux définis en voltampérométrie cyclique (Figures 5.15 et 5.16). Il est à noter que les rapports 1-2 et 2-1 (Y-S) n'ont pu être étudiés puisqu'un problème dans la livraison des produits nécessaires à la synthèse du EMITFSI a été rencontré sur une longue période de temps.

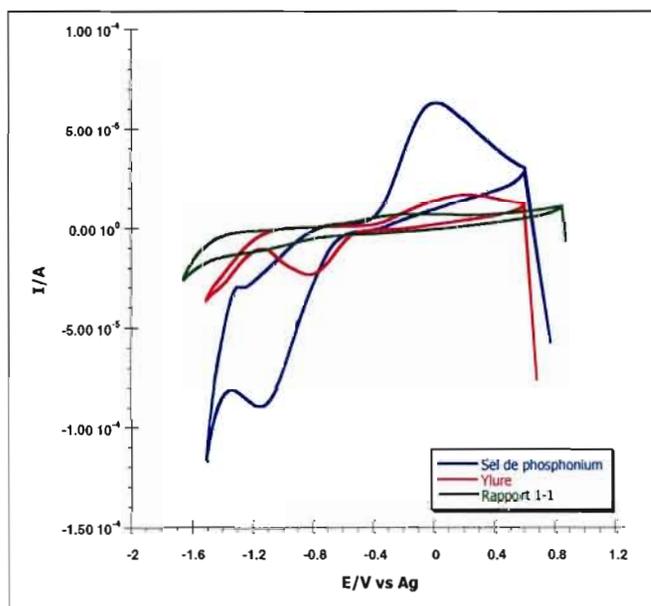


Figure 5.15 Comparaison des voltampérogrammes cycliques ($20^{\text{ième}}$ cycle) du mélange β pour le rapport 1-1 (Y-S), l'ylure et le sel de phosphonium dans le EMITFSI à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$.

Tableau 5.7
Données électrochimiques du mélange β dans le EMITFSI

ν mV/s	J_{pa} A/cm ²	J_{pc} A/cm ²	J_{pa}/J_{pc}	E_{pa} V/Ag	E_{pc} V/Ag	ΔE_p mV
Ylure						
1500	8,50E-03	1,08E-02	0,79	0,45	-0,77	1217
1000	7,48E-03	1,02E-02	0,74	0,35	-0,82	1176
500	5,62E-03	8,57E-03	0,66	0,22	-0,81	1024
100	3,56E-03	3,96E-03	0,90	0,00	-0,90	901
Sel						
1500	4,32E-02	6,44E-02	0,67	0,07	-1,27	1338
1000	3,37E-02	4,87E-02	0,69	0,02	-1,23	1245
500	2,27E-02	3,41E-02	0,67	-0,01	-1,13	1120
100	8,03E-03	1,41E-02	0,57	-0,14	-1,00	865
Rapport 1-1 (Y-S)						
1500	1,32E-02	1,44E-02	0,92	-0,07	-1,42	1350
1000	1,47E-02	1,79E-02	0,82	-0,29	-1,41	1121
500	1,44E-03	2,45E-03	0,59	-0,25	-1,23	987
100	6,90E-04	1,78E-03	0,39	-0,10	-1,12	1024

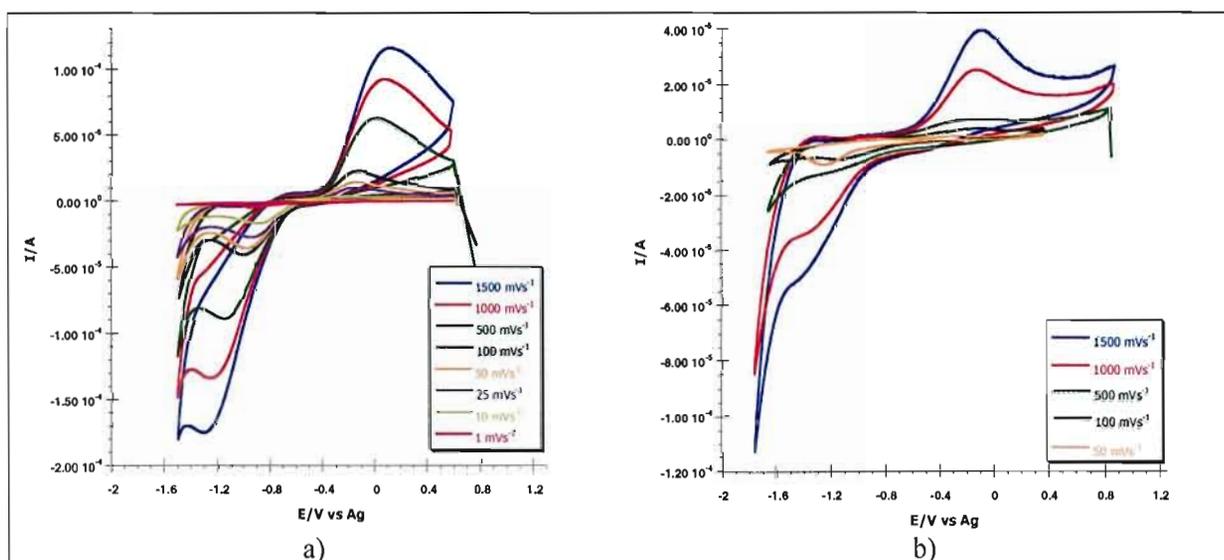


Figure 5.16 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange β : a) pour le sel de phosphonium et b) le rapport 1-1 (Y-S) dans le EMITFSI.

5.1.3 Mélange ϵ

Le comportement électrochimique de la triphénylphosphine (PPh_3) sur le platine dans l'ACN a déjà été étudié, en autres par Santhanam et Bard.⁹⁴ Ces derniers avaient émis la possibilité d'une réaction entre le PPh_3 et l'ACN. Schiavon *et al.*⁹⁵ ont cependant rapporté qu'aucune réaction n'est observée entre PPh_3 et ce solvant, et cela même sur une longue période de temps. Ils ont démontré, par voltampérométrie cyclique, que le processus cathodique (pic #2 sur la figure 5.17a) à -680 mV vs $\text{Ag}/0,1 \text{ M Ag}^+$ est observable seulement si le processus anodique (pic #1), à 830 mV $\text{Ag}/0,1 \text{ M Ag}^+$, est effectué. Par la suite, le pic #3 est observé à -370 mV selon la même électrode de référence; ce pic est associé à l'oxydation d'un des produits formés au pic cathodique. La figure 5.17b présente la comparaison du comportement électrochimique des différentes solutions du mélange ϵ , dont PPh_3 . Il est clair que le comportement de la phosphine est similaire à celui de la figure 5.17a.

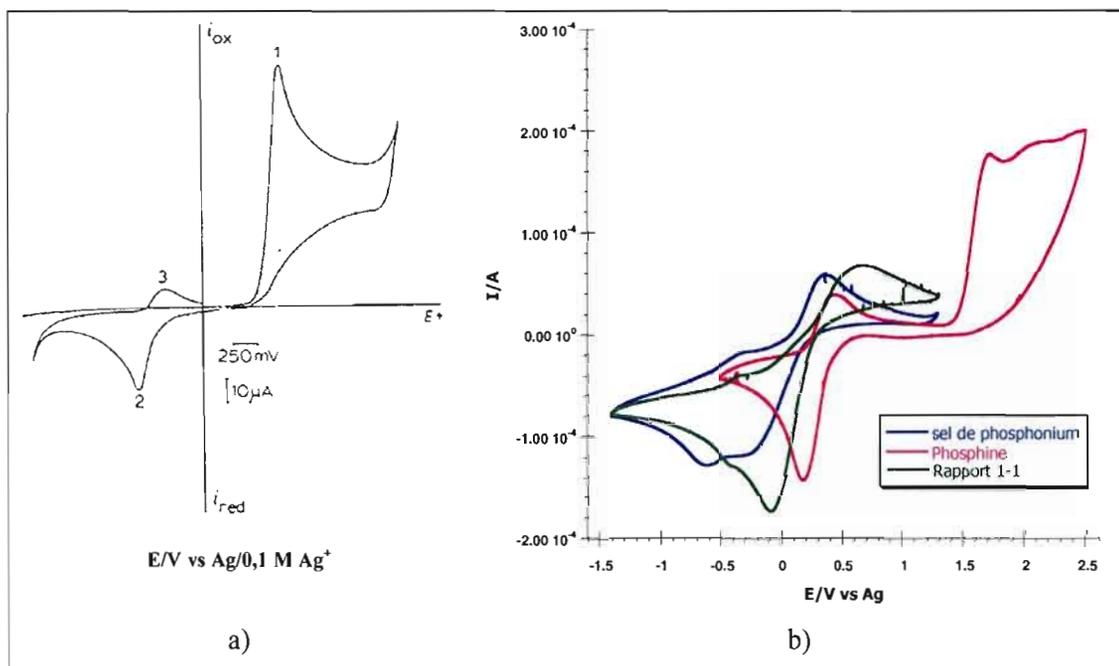


Figure 5.17 a) Voltampérométrie cyclique⁹⁵ de PPh_3 à $4,0 \text{ mM}$ avec NaClO_4 à $0,2 \text{ M}$ dans l'ACN à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ et b) comparaison des voltampérométries cycliques du mélange ϵ , pour la phosphine (PPh_3), le sel de phosphonium ($\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H TFSI}^-$) et le rapport 1-1 (P-S) dans l'ACN avec TBAP, à $0,3 \text{ M}$ à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$.

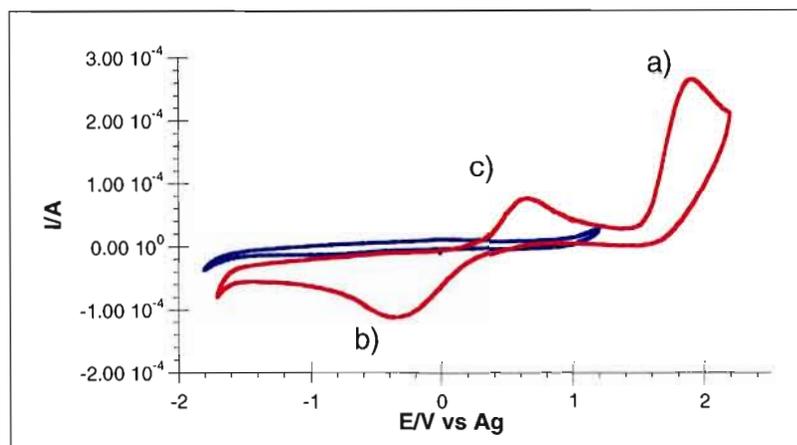


Figure 5.18 Étude de la plage de potentiel de la solution de la phosphine (PPh_3) du mélange ϵ (voir tableau 2.5) où prennent part les processus électrochimiques : a) oxydation de PPh_3 ; b) réduction de l'un des produits formés en a ; c) oxydation du complexe formé par PPh_3 et le cation phosphonium ($\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H}$). Dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M, à $v = 1500 \text{ mV s}^{-1}$.

De plus, l'étude de plage de potentiel des processus électrochimiques pour PPh_3 dans l'ACN, illustrée à la figure 5.18, montre bien que le processus cathodique (Figure 5.18b) ne peut se produire sans que le processus d'oxydation (Figure 5.18a) ait eu lieu au préalable. Par la suite, le second processus d'oxydation (Figure 5.18c) est visible. Les solutions contenant le rapport 1-1 (P-S) et le sel à la figure 5.17b, montrent bien qu'il n'est pas nécessaire d'aller oxyder la phosphine (PPh_3) pour observer ce second processus d'oxydation.

En consultant le tableau 5.8, dont les données sont tirées de la figure 5.19, il est possible de constater que les différentes propriétés électrochimiques du mélange ϵ sont améliorées comparativement aux mélanges α , β et γ dans l'ACN (Tableaux 5.1, 5.4 et 5.5). Entre autres, les valeurs de ΔE_p sont inférieures à celles des autres mélanges. Cependant, les faibles différences entre les valeurs de conductivité mesurées du mélange ϵ (Figure 4.3a), comparativement aux autres mélanges, ne permettent pas d'expliquer le comportement électrochimique des différents rapports (P-S) de ce mélange. Il est bon de noter que les rapports J_{pa}/J_{pc} sont généralement plus élevés pour le mélange ϵ .

Tableau 5.8
Données électrochimiques du mélange ϵ dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M

v mV/s	J_{pa} A/cm ²	J_{pc} A/cm ²	J_{pa}/J_{pc}	E_{pa} V/Ag	E_{pc} V/Ag	ΔE_p mV
Sel						
1500	3,34E-02	7,03E-02	0,48	0,43	-0,24	672
1000	2,41E-02	6,19E-02	0,39	0,42	-0,26	678
500	1,98E-02	3,54E-02	0,56	0,37	-0,26	625
100	*	*	*	*	*	*
50	*	*	*	*	*	*
Rapport 1-1 (P-S)						
1500	2,24E-02	5,48E-02	0,41	0,81	-0,44	1253
1000	1,34E-02	6,90E-02	0,19	0,69	-0,14	829
500	9,94E-03	6,43E-02	0,15	0,62	-0,07	690
100	1,93E-02	3,01E-02	0,64	0,52	-0,06	579
50	2,12E-02	1,72E-02	1,24	0,48	-0,08	558
Rapport 1-2 (P-S)						
1500	8,06E-02	9,80E-02	0,82	0,73	-0,23	968
1000	7,20E-02	9,52E-02	0,76	0,72	-0,09	809
500	6,18E-02	9,21E-02	0,67	0,70	-0,04	744
100	3,97E-02	6,38E-02	0,62	0,54	0,05	484
50	4,07E-02	3,90E-02	1,04	0,41	0,07	339
Rapport 2-1 (P-S)						
1500	4,94E-02	4,94E-02	1,00	0,61	-0,11	721
1000	1,18E-02	4,85E-02	0,24	0,59	-0,57	1162
500	9,31E-03	3,86E-02	0,24	0,53	-0,55	1081
100	3,58E-03	2,52E-02	0,14	0,46	-0,45	909
50	*	*	*	*	*	*

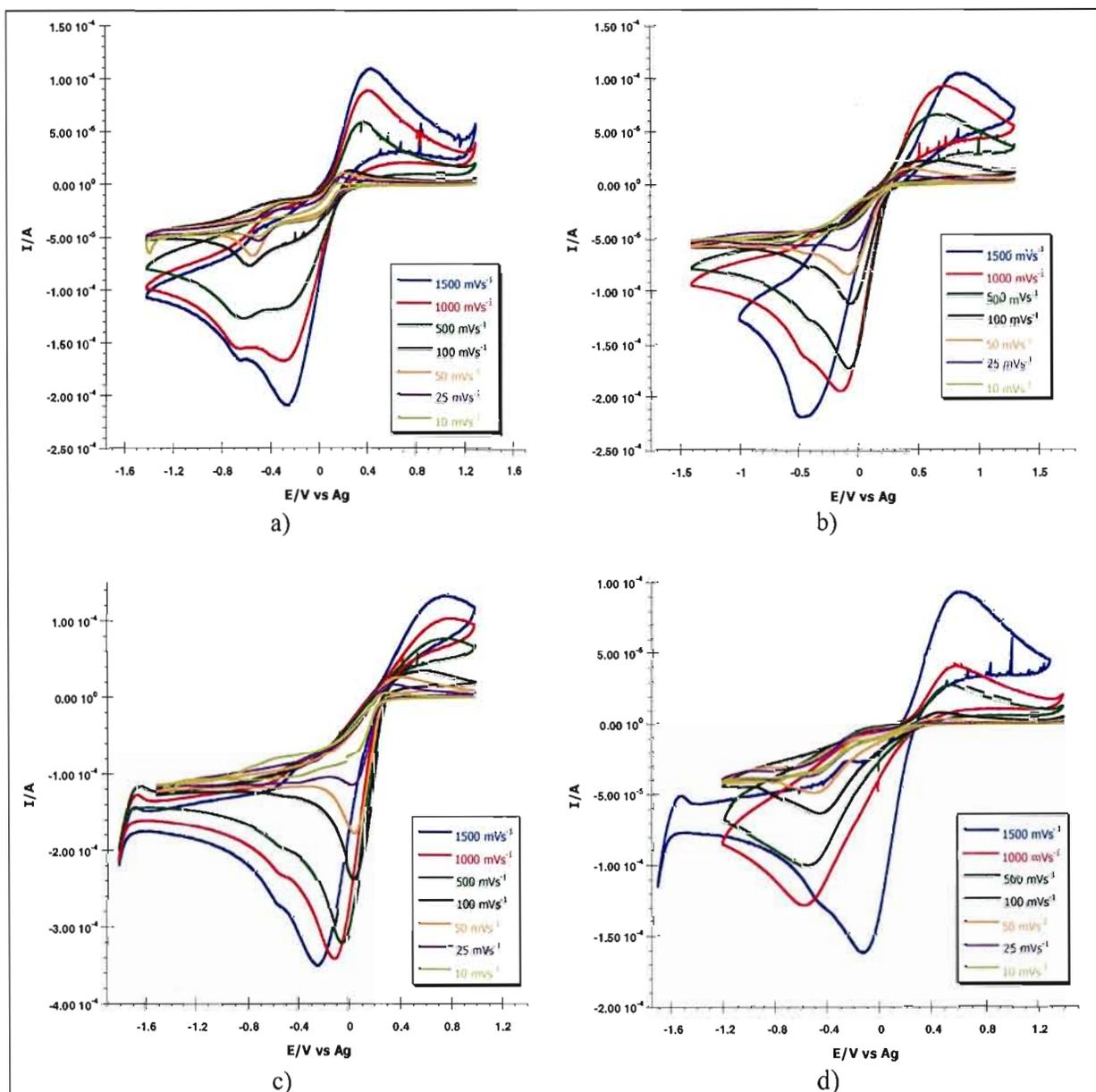
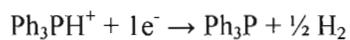


Figure 5.19 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange ϵ : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 (P-S) ; c) le rapport 1-2 (P-S) et d) le rapport 2-1 (P-S) dans l'ACN avec TBAP à 0,3 M.

Schiavon *et al.*⁹⁵ ont proposé que la réduction observée au pic #2 de la figure 5.17a soit la réduction d'un des produits formés au pic #1 :



[5.1]

Le pic #3 anodique serait selon eux, l'oxydation de l'hydrogène moléculaire ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$). Or, le phénomène d'adsorption de l'hydrogène atomique sur le platine, ainsi que le mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH), sont très bien connus en milieu acide sulfurique concentré.⁹⁶ Par contre, il existe deux zones d'adsorption dépendamment de la force avec laquelle l'hydrogène est lié au platine. La figure 5.20 illustre ce phénomène. La figure 5.17b semble démontrer, au premier coup d'oeil, pour le sel ainsi que le rapport 1-1 (P-S), un comportement similaire à une adsorption (mais avec une seule zone d'adsorption, le pic le moins cathodique étant associé à la réaction de réduction de Ph_3PH^+). Par contre, ce comportement n'a pas été rencontré pour les autres mélanges (α , β et γ). De plus, il est important de noter que le comportement de l'adsorption de l'hydrogène est probablement fort différent dans l'ACN en comparaison avec un milieu aqueux acide (Ph_3PH^+ versus H^+). Le peu de littérature trouvé sur ce dernier sujet, le dégagement de gaz non observé lors des expériences et surtout la preuve de l'existence d'un complexe chargé par RMN ^{31}P à la figure 3.22b pour le rapport 1-1 (P-S), permettent de croire que le processus observé au potentiel E_{pa} (voir tableau 5.8) est plutôt l'oxydation du complexe formé entre la phosphine et le cation phosphonium.

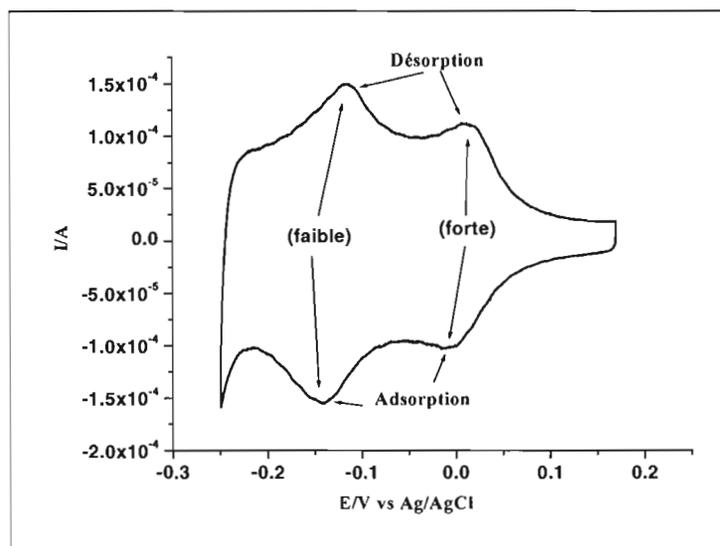


Figure 5.20 Zones d'adsorption de l'hydrogène sur le platine. Voltampérogramme cyclique du H_2SO_4 à 0,1 M et $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Le comportement électrochimique du mélange ϵ dans le EC-DMC est vraiment différent que celui dans l'ACN. En comparant les figures 5.17b et 5.21, ainsi que les tableaux 5.8 et 5.9, on remarque que, dans le cas du rapport 1-1 (P-S), les densités de courant anodiques et les rapports J_{pa}/J_{pc} sont plus élevées dans le EC-DMC, mais les valeurs de ΔE_p sont plus grandes lorsque $v \geq 500 \text{ mV s}^{-1}$ et y sont améliorées (plus petites) de façon générale pour des vitesses de balayage inférieures à 500 mV s^{-1} . Cependant, même si plusieurs paramètres électrochimiques sont améliorés en diminuant la vitesse de balayage, tels que les valeurs de ΔE_p , il n'est pas possible d'affirmer ici que le rapport 1-1 (P-S) du mélange ϵ est un couple redox. Une des raisons est que le rapport J_{pa}/J_{pc} diminue avec la vitesse de balayage (Tableau 5.9). Il est à mentionner que les rapports 1-2 et 2-1 (P-S) sont beaucoup moins intéressants dans le EC-DMC, notamment en raison des valeurs de ΔE_p extrêmement élevées et des rapports J_{pa}/J_{pc} généralement plus petits (Tableau 5.9 et figures 5.22c et d).

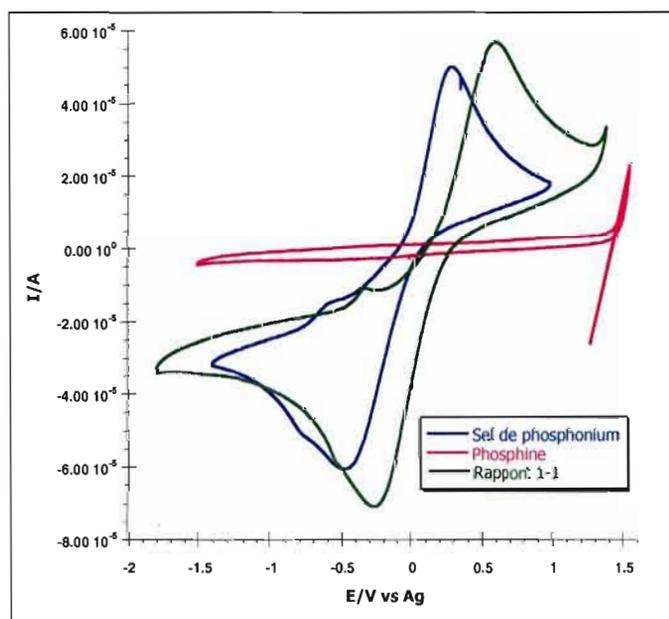


Figure 5.21 Comparaison des voltampérogrammes cycliques du mélange ϵ pour le rapport 1-1 (P-S), la phosphine (PPh_3) et le sel de phosphonium dans le EC-DMC avec TBAP à $0,3 \text{ M}$ à $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$.

Tableau 5.9
Données électrochimiques du mélange ϵ dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M

v mV/s	J_{pa} A/cm ²	J_{pc} A/cm ²	J_{pa}/J_{pc}	E_{pa} V/Ag	E_{pc} V/Ag	ΔE_p mV
Sel						
1500	2,77E-02	2,79E-02	0,99	0,34	-0,52	854
1000	2,06E-02	2,60E-02	0,79	0,34	-0,52	866
500	1,43E-02	2,19E-02	0,65	0,30	-0,46	760
100	6,86E-03	1,40E-02	0,49	0,19	-0,32	514
50	2,53E-03	1,12E-02	0,23	0,14	-0,23	90
Rapport 1-1 (P-S)						
1500	2,51E-02	2,82E-02	0,89	0,86	-0,60	1453
1000	2,01E-02	2,87E-02	0,70	0,73	-0,38	1111
500	2,00E-02	2,57E-02	0,78	0,60	-0,24	839
100	7,13E-03	1,80E-02	0,40	0,40	-0,09	489
50	3,29E-03	1,44E-02	0,23	0,32	-0,02	339
Rapport 1-2 (P-S)						
1500	2,70E-02	1,04E-01	0,26	1,88	-1,38	3261
1000	1,79E-02	8,60E-02	0,21	1,76	-1,34	3094
500	9,67E-03	6,81E-02	0,14	1,71	-1,22	2935
100	1,37E-02	4,90E-02	0,28	1,64	-1,00	2632
50	*	*	*	*	*	*
Rapport 2-1 (P-S)						
1500	1,57E-02	2,93E-02	0,54	1,09	-0,92	2007
1000	1,25E-02	2,62E-02	0,48	1,05	-0,96	2005
500	9,63E-03	1,95E-02	0,49	0,86	-0,96	1815
100	2,96E-03	1,64E-02	0,18	0,59	-0,80	1387
50	*	*	*	*	*	*

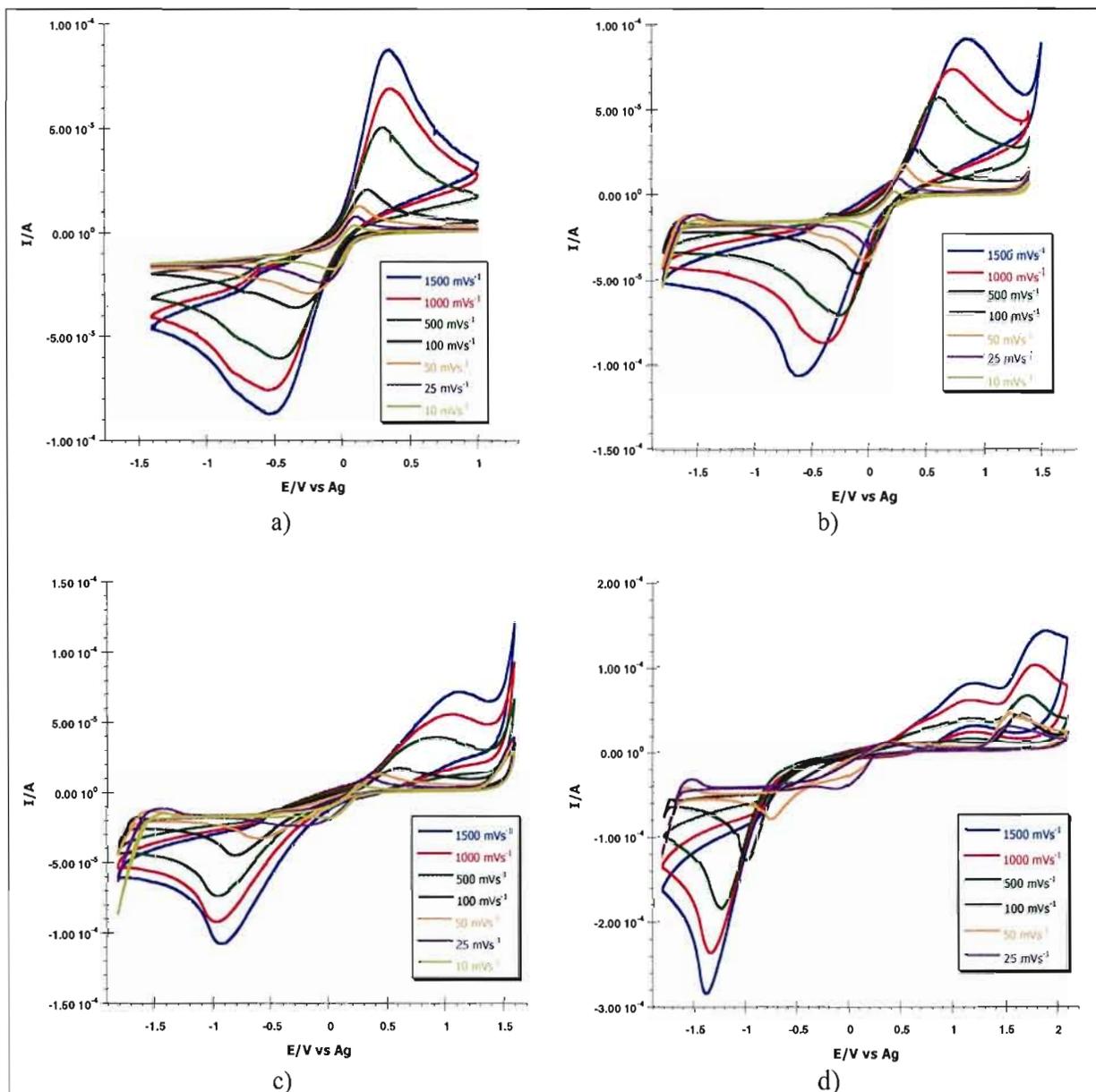


Figure 5.22 Variation des courants de pic selon la vitesse de balayage du mélange ϵ : a) pour le sel de phosphonium ; b) le rapport 1-1 (P-S) ; c) le rapport 1-2 (P-S) et d) le rapport 2-1 (P-S) dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M.

5.1.4 Mélange ϕ

Le mélange ϕ a été étudié de façon qualitative dans le EC-DMC seulement, comme présenté aux figures 5.23 et 5.24, étant donné que le sel de phosphonium n'est probablement pas pur. Son comportement diffère des autres mélanges par des valeurs de potentiel plus cathodiques pour ses processus d'oxydation et de réduction (Figure 5.23). De plus, si le balayage de potentiel ne va pas suffisamment vers les potentiels anodiques, le processus cathodique en est grandement affecté, comme il est possible de le constater à la figure 5.24. Cependant, le peu d'information expérimentale ne permet pas à ce jour de poser un mécanisme de façon rigoureuse.

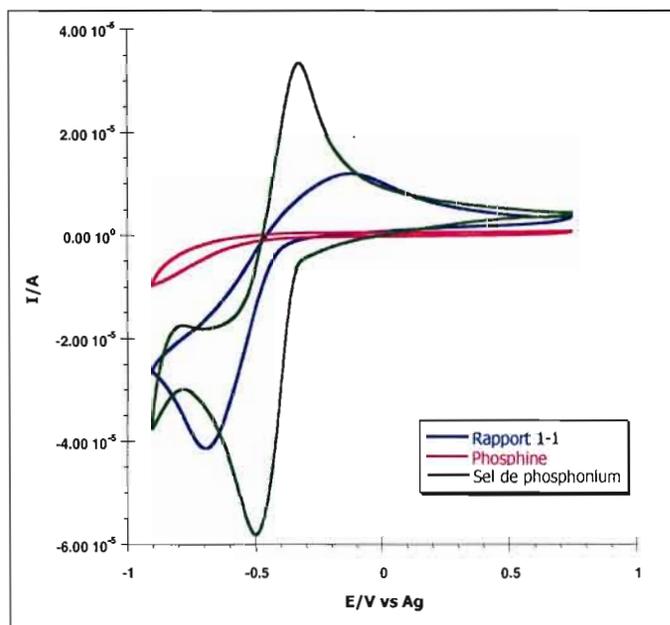


Figure 5.23 Comparaison des voltampérogrammes cycliques du mélange ϕ pour le rapport 1-1, la phosphine (Ph_2PCN) et le sel de phosphonium ($\text{Ph}_2\text{P}^+\text{HCN}$) dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M à $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

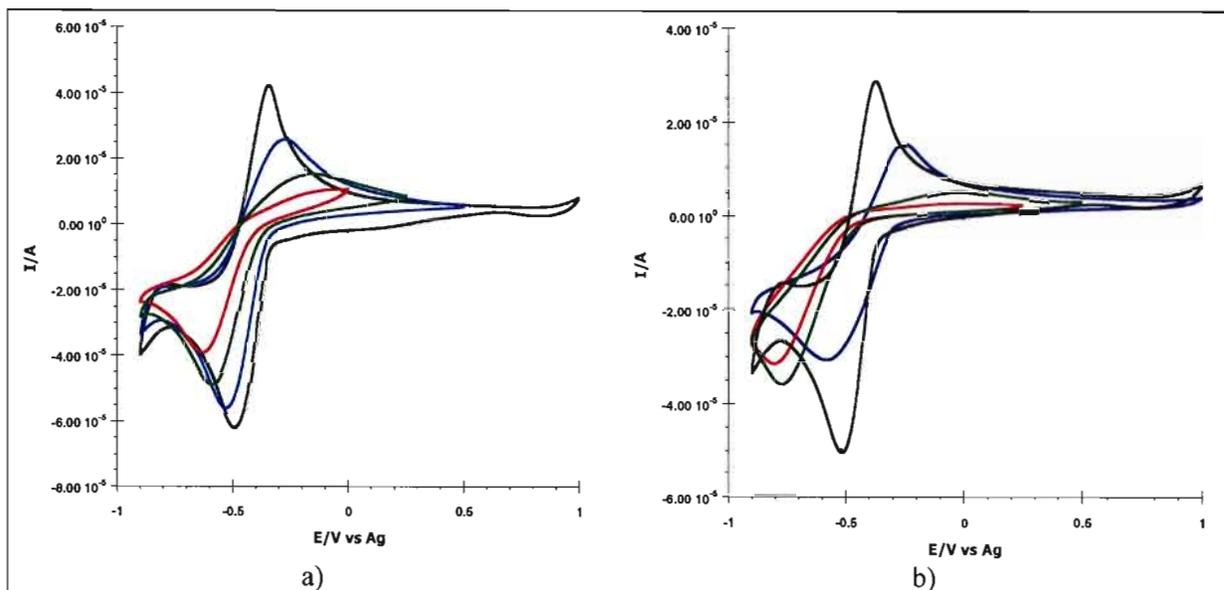


Figure 5.24 Variation des courants de pic selon la plage de potentiel balayée à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ du mélange ϕ a) pour le sel de phosphonium et b) le rapport I-1 (P-S) dans le EC-DMC avec TBAP à 0,3 M.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

6.1 Conclusions

Dans le cadre de ce projet, les sels de phosphonium se retrouvant dans les mélanges α , β et γ ont été synthétisés selon la méthode dite sel illustrée à la figure 3.1 suivie d'un changement de contre ion avec le LiTFSI. L'ylure du mélange β , Me_3PCHCN , a été obtenu selon la littérature existante^{62,63} et celui du mélange γ , Et_3PCHCN , est un nouvel ylure dont la caractérisation chimique a été présentée à la section 3.2.1. L'ylure $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{CN})_2$ n'a pu être obtenue selon la littérature existante⁸⁸ et seulement de l'oxyde de triphénylphosphine a été caractérisé à ce moment. Une nouvelle voie de synthèse (Section 2.1.2.15) a permis d'obtenir l'ylure sans trace de $\text{PPh}_3=\text{O}$ détectable par RMN ^{31}P . Une nouvelle voie de synthèse a aussi été développée pour la phosphine Ph_2PCN (Section 2.1.2.16). Le sel de phosphonium $\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{CNTFSI}$ a été obtenu en ajoutant du HTFSI à la phosphine (Section 2.1.2.17), mais celui-ci n'a pas été obtenu sans impureté selon le spectre RMN ^{31}P à la figure 3.17. Le sel de phosphonium Ph_3PHTFSI a été fourni par l'agent de recherche de notre laboratoire, le Dr. Amer Hammami, et utilisé sans purification supplémentaire. Les différentes caractérisations effectuées, spectroscopie RMN ^1H , conductivité et viscosimétrie, ont permis de conclure que le EMITFSI, dont la synthèse est présentée à la section 2.1.1.1, était suffisamment pur pour être utilisé comme solvant pour les différents mélanges électrolytiques.

Il a été démontré par spectroscopie RMN ^{31}P , à la section 3.2.2, qu'il existe une interaction entre le cation phosphonium et l'ylure du mélange α . Une interaction de même

nature que le mélange α a aussi été observée pour les mélanges γ et ϵ (voir tableau 3.2). Il n'a pas été possible, cependant, d'étudier l'interaction du cation phosphonium avec l'ylure du mélange β ou la phosphine du mélange ϕ puisque ces deux derniers mélanges avaient subi une dégradation avec le temps ou n'étaient pas purs au départ.

Les mesures de conductivité effectuées sur les solutions contenant le sel support TBAP pour les mélanges α et β (Figures 4.1a et 4.2a), montrent des valeurs qui diffèrent peu entre elles pour l'ylure, le sel de phosphonium et le rapport 1-1 (Y-S). Le tableau 4.1 montre que la valeur de conductivité du rapport 1-1 (Y-S) du mélange α , $7,6 \text{ mS cm}^{-1}$, est à mi-chemin entre celles du sel de phosphonium et de l'ylure dans le EC-DMC à 25°C . Dans le EMITFSI, les valeurs de conductivité sont comparables à celle du sel fondu uniquement. Des expériences de conductivité ont été réalisées sur des solutions d'ACN ne contenant pas de TBAP afin de mieux comprendre l'interaction entre le cation phosphonium et l'ylure de phosphore. La valeur obtenue pour le rapport 1-1 (Y-S), $7,3 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C , est beaucoup plus grande que celle du sel de phosphonium ($3,8 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C) et permet de supposer qu'il y a une migration de charge en solution qui se fait via un échange de proton entre l'ylure et le cation phosphonium. Ce mécanisme d'échange de proton, qui est analogue au mécanisme de Grotthus dans l'eau, est applicable pour les mélanges α et β . Les valeurs de conductivité se trouvant à la figure 4.3 ont permis de supposer qu'un mécanisme d'échange de proton (voir figure 4.4) était aussi observable pour le mélange ϵ . Les mélanges γ et ϕ n'ont pas été étudiés par mesure de conductivité puisqu'au moment des expériences, des problèmes avec le montage expérimental (multipotentiostat et analyseur de fréquences) ont été rencontrés.

Les mesures de viscosité, présentées à la section 4.2, n'ont pu permettre d'expliquer de façon générale les différentes valeurs de conductivités obtenues à la section 4.1. De plus, il n'a pas été possible de mesurer toutes les solutions puisque les viscosités plus basses que $0,5 \text{ cP}$ n'ont pu être étudiées en raison de la limite de l'appareil. Toutes les solutions dont l'ACN était le solvant n'ont donc pu être étudiées. De plus, seuls les mélanges α et β dans le

EC-DMC ont été étudiés puisqu'un problème de livraison de réactifs servant à la synthèse du EMITFSI a été rencontré.

Il a été démontré, au chapitre précédent, que la voltampérométrie cyclique permet de confirmer la présence d'un complexe chargé qui est formé du cation phosphonium et de l'ylure de phosphore pour les mélanges α , β et γ , confirmant ainsi les hypothèses émises par les expériences de spectroscopie RMN ^{31}P et de conductivité. Il a aussi été démontré que le mécanisme qui s'applique dans tous les cas est constitué d'une étape de réduction électrochimique irréversible (la réduction du $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CN}$ concorde avec celui de la littérature^{67,95}) au départ du cation phosphonium, suivie d'étapes chimiques pour ensuite procéder à l'oxydation électrochimique irréversible du complexe (Figure 5.3). De plus, il a seulement été possible d'observer cette oxydation à des vitesses de balayage supérieures à 500 mV s^{-1} . Dans le cas du mélange ϵ , il a été démontré que les valeurs de E_{pa} dans le tableau 5.8 sont les valeurs de potentiel d'oxydation d'un complexe chargé et non de l'oxydation de l'hydrogène moléculaire comme le suggéraient Schiavon *et al.*⁹⁵ Cependant, les produits de réaction de l'oxydation restent inconnus à ce jour. Le comportement électrochimique du mélange ϕ a seulement été étudié de façon qualitative et il reste incompris à ce jour.

En somme, les ylures de phosphore ainsi que les phosphines étudiées dans ce projet, qui étaient presque inexplorés en électrochimie avant l'élaboration de ce projet, n'ont malheureusement pas les qualités recherchées pour former des couples redox. En effet, il a été démontré au chapitre V qu'aucun des mélanges étudiés dans ce travail n'a pu être identifié comme un couple redox qui aurait pu être applicable en CPE ou tout autre type de pile solaire. En effet, plusieurs points arrivent à cette conclusion dont la réversibilité électrochimique quantifiée par le paramètre ΔE_p qui dépasse largement le $59 \text{ mV} / n$ recherché. Cependant, il a été confirmé que la réduction des cations de phosphonium mène à la formation de leur ylure et phosphine correspondant.

6.2 Travaux futurs

L'avenir sur une possible utilisation des ylures de phosphore dans l'élaboration de couples redox, qu'ils soient pour piles solaires ou autres dispositifs destinés à fournir de l'énergie (condensateur, pile à combustible, etc.), reste à ce jour un domaine tout de même très prometteur puisqu'il est possible d'obtenir des milieux très conducteurs ($> 1 \text{ mS cm}^{-1}$). De plus, il reste une vaste famille d'ylures de phosphore qui vaut la peine d'être étudiés électrochimiquement, soit celle des ylures de phosphore cycliques. La figure 6.1 présente la structure d'un ylure de phosphore qu'il serait intéressant d'étudier. En effet, le fait que l'atome de phosphore soit à l'intérieur d'un cycle pourrait lui conférer de meilleures propriétés électrochimiques. Un mélange adéquat de cet ylure avec son sel de phosphonium pourrait donner lieu un mécanisme de migration de charge du même type que celui vu précédemment. L'étude des propriétés électrochimiques de ce système, ainsi que celle d'autres systèmes issus de la même famille, offriraient la possibilité de trouver un couple redox adéquat pour une application en pile solaire.

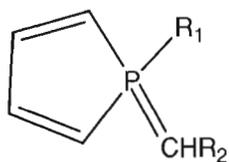


Figure 6.1 Structure de l'ylure de phosphore où R_1 et R_2 sont des positions qui permettraient de moduler les propriétés électrochimiques de l'ylure.

Cependant, il serait intéressant d'étudier à un niveau théorique les différents mécanismes de migration de complexe chargé à travers la matrice électrolytique sélectionné de ces nouveaux systèmes. Une étude infra rouge couplée à la spectroscopie d'impédance électrochimique permettrait de voir l'interaction *in situ* entre le sel de phosphonium et l'ylure de phosphore avec leur sphère de solvatation. Complémentaire à cette étude, le DEMS (differential electrochemical mass spectroscopy), qui est une technique récente d'électroanalyse, permettrait de corrélérer les études électrochimiques avec les masses obtenues afin d'identifier les produits de réaction. Ceci pourrait permettre de déterminer de façon très précise chaque ion qui serait formé à un potentiel donné. La spectroscopie RMN ^{31}P s'est révélée un outil très intéressant pour évaluer, à priori, si une interaction existe entre le sel de phosphonium et l'ylure de phosphore. Les mesures de conductivité et de viscosité des ylures dans leur matrice électrolytique (avec et sans sel support) pourraient expliquer leur comportement électrochimique.

Enfin, si une nouvelle famille de couples redox était identifiée, l'étude de celle-ci en pile solaire constituerait en soi un autre projet de recherche.

RÉFÉRENCES

1. <http://www.ec.gc.ca/climate/kyoto-f.html>, consulté le 14 juin 2006.
2. Molina, M. J. et F. S. Rowland, *Nature*, **249** (1974) 810.
3. a) Spiro, T. G. et W. M. Stigliani. 1996. *Chemistry Of The Environment*. Upper Sadle River (New Jersey): Prentice-Hall, Inc., pp. 82-83, 118-122, 125, 144.
b) http://fr.wikipedia.org/wiki/Gaz_%C3%AO_effet_de_serre, consulté le 18 juin 2006.
4. Pelletier, J. 2004. *La chimie verte*. Montréal (Québec): Université de Montréal, conférence présentée le 7 avril.
5. <http://www2.ccc.uni-erlangen.de/services/>, consulté le 20 juin 2006.
6. Atkins, Peter W. 2000. *Chimie physique*. Trad. de l'anglais par Monique Mottet et Révision scientifique par Jacques Guenzet et Jean Toullec. Bruxelles (Paris): De Boeck Université, pp. 420, 486.
7. Québec. Ministère des Ressources naturelles et de la Faune. 2006. *L'énergie pour construire le Québec de demain. La stratégie énergétique du Québec 2006-2015*, 2-550-46951-B. Québec : Bibliothèque nationale du Québec, 137 p.
8. Grove, W. R., *Philos. Mag.*, **14** (1839) 127.
9. Yamamoto, O., *Electrochimica. Acta*, **45** (2000) 2423.
10. Appleby, A. J. et F. R. Foulkes. 1989. *Fuel Cell Handbook*. New York (New York): Van Nostrand Reinhold, pp.3, 545-551, 579-611.
11. http://www.fctec.com/fctec_types_pafc.asp, consulté le 29 juin 2006.
12. <http://www.clubpac.net>, consulté le 26 juin 2006
13. Baur, H. et H. Preis, *Z. Elektrochem.* **6** (1937) 41.
14. Nernst, W., *Z. Elektrochem.*, **43** (1899) 727.

15. Suzuki D. 1997. *The Sacred Balance: Rediscovering Our Place in Nature*, Vancouver (Colombie-Britannique): Greystone Books, 260 p.
16. Lindgren, Torbjörn. 2001. *Photo Induced Oxidation of Water at Thin Film Electrodes: A Study of Tungsten Oxide, Hematite, Indium Nitride and Tin Nitride*. Thèse de licence, Suisse, Uppsala University, 80 p.
17. Marsan, Benoît. 1988. *Cellules photovoltaïques électrochimiques à électrolyte polymère de configuration n-CdSe//POE modifié-M₂S/xS//ITO*. Thèse de doctorat, Montréal, Institut national de la recherche scientifique INRS-énergie, 200 p.
18. Chapin, D.M., C.S. Fuller et G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **25** (1954) 676.
19. Fujishima, A. et K. Honda, *Nature*, **238** (1972) 37.
20. Grätzel, M., *Nature* **414** (2001) 338.
21. Björkstén, U, J. Moser et M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **6**(6) 858 (1994).
22. Kennedy, J. H. et M. Anderman, *J. Electrochem. Soc.*, **130**(4) 848 (1983).
23. Kennedy, J. H. et K. W. Frese Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **125**(5) 109 (1978).
24. Leland, J. K. et A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 5076.
25. Cherepy, N. J., D. B. Liston, J.A. Lovejoy, H. Deng et J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 770.
26. Moser, J. et M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta*, **65** (1982) 1436.
27. Gardner, R. F. G., F. Sweett et D.W. Tanner, *J. Phys. Chem. Solids*, **24** (1963) 1183.
28. Lindgren, T., H. Wang, N. Beermann, L. Vayssieres, A. Hagfeldt et S-E. Lindquist, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **71** (2002) 231.
29. Kiwi, J. et M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **83** (1987) 1101.
30. Gerischer, H. et J. Gobrecht, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80** (1976) 327.
31. Ellis, A. B., S. W. Kaiser et M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 1635.
32. Myamlin, V. A. et Y. V. Pleskov. 1967. *Electrochemistry of Semiconductors*. New York: Plenum Press, 430 p.

-
33. Gerischer, H. *In Solar Energy Conversion*; Seraphin, B. O., Ed.; Topics in Applied Physics; Springer-Verlag: New York, 1979; Vol. 31, p115.
 34. Pelizzetti, E. et M. Schiavello. 1991. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 676 p.
 35. Kale, R. B., S. D. Sartale, B. K. Chougule et C. D. Lokhande, *Semicond. Sci. Technol.*, **19** (2004) 980.
 36. Philiat, J. M. et B. Marsan, *Electrochimica Acta.*, **44** (1999) 2915.
 37. Philiat, J. M. et B. Marsan, *Electrochimica Acta.*, **44** (1999) 2351.
 38. Vijn, A. K. et B. Marsan, *Bull. Electrochem.* **5** (1989) 456.
 39. West, W. First hundred years of spectral sensitization. *Proc. Vogel Cent. Symp. Photogr. Sci. Eng.* **18**, 35 (1974).
 40. Moser, J. Notiz über die Verstärkung photoelectrischer Ströme durch optische Sensibilisierung. *Monatsh. Chem.*, **8** (1887) 373.
 41. Hauschildt, Meike., 2001, *TiO₂ coated with an organic dye for photovoltaic applications: the Grätzel cell*, EE96K: termpaper.
 42. O'Regan, B. et M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737.
 43. Kalyanasundaram, K. et M. Grätzel, 1993. *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds.*, Dordrecht : Kluwer Academic Publisher.
 44. Halme, Janne. 2002. Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests. Thèse de maîtrise, Espoo, HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 115 p.
 45. S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, New York, 1980.
 46. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Singapore, 1985.
 47. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* 5th Edition, John Wiley & Sons, Toronto, 1976.
 48. H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 3783.

-
49. <http://www.espci.fr/enseignement/download.php?e=cmi&id=52>, consulté le 7 juillet 2006.
 50. Gerischer H., *Physical Chemistry, An advanced Treatise*, vol. IXA, édité par Eyring, H., Henderson, D., et Jost, W., Academic Press, New York (1970).
 51. Kolodiazhnyi, O. I. 1999. *Chemistry Phosphorus Ylides*. : WILEY-VCH, Inc., 555 p.
 52. Michealis, A. et H. V. Gimborn, *Ber.*, **27** (1894) 272.
 53. Acsces, G. *Acta Chem. Scand.*, **15** (1961) 438.
 54. Ramirez, F. et S. Dershowitz, *J. Org. Chem.*, **22** (1957) 41.
 55. Wittig, G. et M. Rieber, *Lieb. Ann. Chem.*, **562** (1949) 177.
 56. Wittig, G. et G. Geissler, *Lieb. Ann. Chem.* **580** (1953) 44.
 57. Wittig, G. *Acc. Chem. Res.*, **7** (1974) 6.
 58. Wittig, G. *Science*, **210** (1980) 600.
 59. http://lem.ch.unito.it/chemistry/nobel_chemistry.html, consulté le 11 juillet 2006.
 60. Cristau, H., J., *Chem. Rev.*, **94** (1994) 1299.
 61. http://en.wikipedia.org/wiki/Mitsunobu_reaction, consulté le 3 août 2006.
 62. Sakamoto, I., H. Kaku et T. Tsunoda, *Chem. Pharm. Bull.*, **51** (2003) 474.
 63. Sakamoto, I., T. Nishii, F. Ozaki, H. Kaku, M. Tanaka et T. Tsunoda, *Chem. Pharm. Bull.*, **53** (2005) 1508.
 64. Ramirez, F., S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957) 67.
 65. Johnson, A. Wm., *J. Org. Chem.*, **24** (1959) 282.
 66. Johnson, A. Wm., 1966. *YLID CHEMISTRY*. : Academic press, New York and London, pp.63 (388).
 67. Shono, T. et M. Mitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1969) 2727.
 68. Bonhôte, P., A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram et M. Grätzel. *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 1168.

-
69. N. Foroughifar *et al.*, *Phosphorus, Sulphur and the Related Elements*, **178** (2003) 1273.
70. Kissinger, P. T. et Heineman, W. R., *J. Chem. Ed.*, **60**(9) 702 (1983).
71. Mabbott, G. A., *J. Chem. Ed.*, **60**(9) 697 (1883).
72. Bard, A. J. et Faulkner, L. R., *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons inc, 2001, p.161-168; 226-243, 261-302, 368-416, 458-466 et 813.
73. Pointeau, R et Bonastre, J., *Éléments de polarographie*, Masson et Cie, Paris, 1970, 396 p.
74. *PRINCETON APPLIED RESEARCH* Applied Instruments Group APPLICATION NOTE P-2 BASICS OF VOLTAMMETRY AND POLAROGRAPHY, p. 1-12
75. D'Amboise, M., *CHM 1172 Principes de chimie analytique notes de cours*, La librairie de l'Université de Montréal, Montréal, 2002, p. 97 à 124.
76. Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, 5e édition, W.H. Freeman and Company, New York, 1999, p. 471-509.
77. *EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH* Electrochemistry Product Group APPLICATION NOTE S-6, p. 31-38.
78. Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Limited, JOHN WILEY AND SONS, Chichester, England, 1985, p. 251-283.
79. Princeton Applied Research, *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Application note AC-1, 13 P.
80. Reumont, A. et Tranquille, R., *Polynômes et Nombres Complexes*, Édition de Léry, 4e édition, 1996.
- 81 <http://www.rmn-chimie.umontreal.ca/Cadre%20État%20liquide.htm>, consulté le 13 mars 2007.
82. Macomber, R. S., *A COMPLETE INTRODUCTION TO MODERN NMR SPECTROSCOPY*, John Wiley & Sons, INC., New York, 1998, p. 382.
83. Atkins, Peter W. 2000. *Chimie physique*. Trad. de l'anglais par Monique Mottet et Révision scientifique par Jacques Guenzet et Jean Toullec. Bruxelles, Paris, 2000, De Boeck Université, pp. 737.

-
84. Villulas, H. M. et E. R. Gonzalez, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 9166.
85. Mathey, F. et A. Sevin, *Introduction À La Chimie Moléculaire Des Éléments De Transition*, Ellipses, 1991.
86. Jones, C. E. et K. J. Coskran, *Inorganic Chemistry*, **10** (1971) 1536.
87. Brierley, J., J. I. Dicktein et S. Trippett, *Phosphorus and Sulphur*, **7** (1979) 167.
88. Institute of Organic chemistry, Academic of Sciences of the Ukrainian SSR, p 1947-1952, traduit du Zhurnal Obsheei Khimii, 49(10) 2217-2223.
89. Galiński, M., A. Lewandowski et I. Stepniak, *Electrochimica Acta.*, **51** (2006) 5567.
90. Kobayashi, M., F. Sanda, et T. Endo, *Macromolecules*, **33** (2000) 5384.
91. Christoforou, I. C., P. A. Koutentis et C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1** (2002) 1236.
92. HANDBOOK OF CHEMISTRY and PHYSICS, CRC, 87TH EDITION 2005-2006, <http://www.hbcenetbase.com/>, consulté le 7 décembre 2006.
93. a) Wagenknecht, J. H. et M. M. Baizer, *J. Org. Chem.*, **31** (1966) 3885 b) Utley, J. H. P. et M. F. Nielsen, Electrogenerated Bases. In *Organic Electrochemistry*; 4th ed.; Lund, H.; Hammerich, O. Ed.; Marcel Dekker: New York, 2001; p 1227.
94. Santhanam, K. S. V. et A. J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 1118.
95. Schiavon, G., S. Zecchin, G. Cogoni et G. Bontempelli, *J. Electroanal. Chem.*, **48** (1978) 425.
96. Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, England, 1985, p.229-250.