

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉTUDE DE SYSTÈMES ÉLECTROLYTIQUES À BASE DE THIOURÉES EN
MILIEU LIQUIDE IONIQUE POUR APPLICATION DANS UNE CELLULE
PHOTOVOLTAÏQUE ÉLECTROCHIMIQUE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
SYLVAIN ESSIEMBRE

OCTOBRE 2005

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.»

À mon père Gilbert Essiembre et à ma mère Claire Sauriol Essiembre qui, par leur exemple d'ingéniosité et d'inventions diverses, ont formé mon esprit scientifique et ma personnalité. Gens simples au grand coeur et d'une grande intégrité qui vont au bout de leurs idées et qui sont respectés dans leur communauté, et ce, à l'image de leurs propres parents. Difficile de ne pas essayer d'être à la hauteur et d'être digne de la famille dont je fais partie.

— Sylvain Essiembre

REMERCIEMENTS

Je remercie le professeur Benoît Marsan pour m'avoir accueilli pour une seconde fois dans son laboratoire de l'Université du Québec à Montréal (UQAM) et le professeur Michel B. Armand du LIME de l'Université de Montréal (UdeM) pour cette possibilité de collaboration et pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je remercie particulièrement le professeur Marsan pour le temps accordé à la révision de mon mémoire.

À l'UQAM, je remercie également les professeurs Daniel Bélanger, Mario Morin, Joanne Paquin, Geneviève Patterson (correction du mémoire et suggestions) et Livain Breau, les docteurs Gwenaël Chamoulaud, Alexis Laforgue et Mohamed Touaibia (stagiaires postdoctoraux), ainsi que le personnel du département de Chimie dont Charlotte De La Chevrotière, Francine Paquin et Benoît Labrecque pour leur temps et leur aide. Je remercie également mes collègues de l'équipe Marsan avec qui j'ai beaucoup travaillé et dont j'ai grandement apprécié leur amitié, en particulier Patrick Gouin, Chantale Secours et France Payment. Je veux remercier tous les autres collègues pour leur amitié; je pense particulièrement à Stéphanie Morin, Mioara Rauliuc, Fabrice Courtel, Mathieu De Konnick, Grégory Hersant et Debby Correia Ledo qui prend la suite du projet.

À l'Université de Sherbrooke, je remercie le professeur Jean Lessard pour la correction de ce mémoire et ses nombreuses suggestions.

À l'UdeM, je remercie le professeur Robert Prud'homme, directeur du département de chimie, pour m'avoir permis de terminer mes mesures au LIME. Je remercie le personnel du défunt LIME, les docteurs et attachés de recherche Nathalie Ravet, Yasser Abu-Lebdeh, Béatrice Garcia, Pierre-Jean Alarco, Stéphane Béranger, Donald Lavoie, Serge Lavallée, Maritza Volel, Christophe Michot et surtout Gérald Perron, pour leur précieuse aide, et les techniciens Dany Bourassa et Cynthia D'Aoust qui m'ont dépanné et expliqué une multitude de techniques avec patience et

générosité. Je remercie également le Dr. Amer Hammami pour la synthèse des thiourées et de leur disulfure substitué de formamidinium. De plus, je remercie tout le personnel pour la très grande patience témoignée en raison du bruit occasionné par l'air comprimé sec. Je remercie également le personnel de l'atelier de soufflage de verre et mécanique, particulièrement Cédric Ginard et Jean-François Myre.

Je remercie les nombreuses autres personnes que j'ometts de nommer et qui m'ont offert leur amitié dans les bons et moins bons moments. Je voudrais remercier également mes amis Christopher Barr, M.Sc., Andrew Manning, M.Sc., et Marc-André Bonin pour leur précieuse aide au début du baccalauréat, au moment où j'en ai eu le plus besoin, et mon ami Lee Kirby, Ph. D., pour ses judicieux conseils.

Je veux remercier également le CRSNG pour l'attribution de bourses de premier et de deuxième cycle, le NATEQ (Energie), la Fondation UQAM et Elexcel Corporation Ltd pour le financement reçu, sans lequel je n'aurais pas continué mes études.

Parce que plus important dans mon coeur et le plus négligé durant les sept dernières années, je suis reconnaissant à ma moitié pour la patience et le support accordés.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	xii
LISTE DES TABLEAUX.....	xxii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	xxvi
LISTE DES SYMBOLES.....	xxix
RÉSUMÉ.....	xxxv
CHAPITRE I	
INTRODUCTION.....	1
1.1 Avant-propos.....	1
1.2 Généralités.....	2
1.2.1 Cellule photovoltaïque électrochimique de type Grätzel.....	3
1.2.2 Cellules photovoltaïques électrochimiques de type Marsan.....	8
1.2.3 Classification des solvants.....	11

1.2.4	Solubilité des macromolécules encombrées et peu basiques	14
1.2.5	Qualités recherchées d'un solvant pour des réactions électrochimiques et pour une application dans une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE)	14
1.2.6	Avantages des liquides ioniques comme solvants	16
1.2.7	Stabilité électrochimique des liquides ioniques	17
1.2.8	Effet du contenu en eau, hydrophobicité et toxicité.....	18
1.3	Systèmes électrolytiques étudiés et composés de la même famille.....	20
1.3.1	Toxicité du système électrolytique d'une CPE	22
1.3.2	Différences structurales des composés thiocarbonyles: spectroscopie UV-visible et identification des bandes	23
1.3.3	Rotamères des thioamides et des thiourées.....	26
1.3.4	Capacité de formation de ponts hydrogène, basicité et moment dipolaire	30
1.3.5	Moment dipolaire des thiourées.....	31
1.3.6	Basicité relative des composés thiocarbonyles.....	33
1.3.7	Association ionique	35
1.4	Structure des composés thiocarbonyles.....	36
1.4.1	Structure des disulfures de formaminidinium	40
1.4.2	Structure de l'anion commun de TFSI ⁻	41

1.5	Propriétés électrochimiques	41
1.5.1	Processus électrochimiques : Définitions	41
1.5.2	Mécanisme ECE des composés thiocarbonyles et des thiols/thiolates	44
1.5.3	Composés thiocarbonyles	46
1.5.4	Mécanismes électrochimiques et chimiques relatifs aux composés thiocarbonyles	52
1.5.5	Mécanismes réactionnels des sulfures de thiophosphine tertiaire	56
1.5.6	Thiolates / thiols	56
1.5.7	Pouvoir réducteur relatif des composés thiocarbonyles et des thiols / thiolates.....	57
1.6	Définition de la conductivité ionique et des paramètres qui la composent	62
1.6.1	Coefficient de diffusion	63
1.6.2	Viscosité.....	64
1.6.3	Conductivité ionique	65
1.6.4	Produit de Walden.....	67
1.7	Changements de phases : température de transition vitreuse (T_g)	74
1.8	Fragilité	75
1.9	Approche proposée.....	80

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES	83
2.1 Synthèse et origine des composés employés	83
2.2 Préparation des solutions (volume 0,2 à 0,3 ml).....	86
2.3 Évaluation des densités des produits synthétisés et des solutions	88
2.4 Standardisation des bains thermostatés	88
2.5 Mesure du taux d'humidité des solutions.....	89
2.6 Conductivité ionique.....	89
2.6.1 Cellule de conductivité.....	89
2.6.2 Mesure de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance.....	90
2.7 Viscosité	91
2.8 Propriétés électrochimiques	93
2.8.1 Voltampérométrie cyclique	93
2.8.2 Cellule électrochimique	93
2.8.3 Préparation de l'électrode de référence en milieu non-aqueux	94
2.8.4 Électrodes de travail.....	95
2.8.5 Présentation des résultats	96
2.8.6 Préparation de surface des électrodes	96

2.9	Températures et enthalpies de fusion	99	
2.10	Propriétés optiques	100	
CHAPITRE III			
TRANSITIONS DE PHASES, CONDUCTIVITÉ ET PRODUIT DE WALDEN DES COMPOSANTES ÉLECTROLYTIQUES.....			101
3.1	Transitions de phases des couples rédox	101	
3.2	Fluidité et conductivité des espèces réduites liquides	114	
CHAPITRE IV			
SYSTÈMES ÉLECTROLYTIQUES : VISCOSITÉ, CONDUCTIVITÉ ET PRODUIT DE WALDEN			121
4.1	Solvants et couples rédox témoins.....	121	
4.2	Solvant EMI-TFSI et couples rédox étudiés	124	
4.3	Excès du volume molaire et de la viscosité.....	132	
CHAPITRE V			
PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES MÉLANGES - ANALYSE DES SPECTRES UV-VISIBLE.....			137
CHAPITRE VI			
PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES.....			143
6.1	Reproductibilité - L'effet de l'humidité.....	143	

6.2	Choix du pourcentage de disulfures doublement chargés pour les études comparatives.....	146
6.3	Présence de sel support	147
6.4	Processus électrochimiques d'intérêt et processus indépendants	148
6.5	Densité de courant.....	155
6.6	Analyse des potentiels des voltampérogrammes	157
6.7	Couples plus performants et contrôle des réactions par la diffusion.....	166
6.8	Potentiels d'équilibre des différents couples rédox étudiés.....	167
CHAPITRE VII		
CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS		170
APPENDICES		179
1	Conductivités ioniques et énergies d'activation de polyiodures qui s'auto-solvent.....	180
2	Propriétés physiques et électriques des sels composés d'éthylméthylimidazolium (EMI ⁺).....	181
3	Propriétés physiques et électriques des sels composés d'ammonium quaternaire de TFSI ⁻	182
4	Données pour la Figure 1.15.....	183
5	Longueurs de liens et angles pour des disulfures.....	185

6	Données cristallographiques de thioamides, thiourées, de disulfures et de diséléniures.....	186
7	Conversion des pourcentages molaires en molalité	187
8	Diagramme des modifications endo-exothermiques mesurées par DSC pour déterminer les transitions de phases.....	188
9	Comparaison des thiourées.....	191
10	Températures de fusion et d'ébullition d'urées et de thiourées	193
11	Températures de fusion et d'ébullition des R-amides non-cycliques et cycliques	199
12	Températures de fusion et d'ébullition de disulfures	201
13	Densité et volume molaire ou équivalent de thiourées et disulfures.....	202
14	Coefficient d'activité, produit de Walden, viscosité, conductance équivalente et densité des solutions aqueuses de KCl et CsCl.	204
15	Études voltampérométriques et de conductivité ionique impliquant le couple A/B ²⁺ (Travaux de Desjardins non publiés (1999))	206
16	Études voltampérométriques et de conductivité ionique impliquant le couple A/B ²⁺ (Travaux de Desjardins (1999))	209
17	Potentiel de la pseudo électrode d'argent.....	210
	BIBLIOGRAPHIE.....	211

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1 À gauche, cellule photovoltaïque électrochimique de type Grätzel avec sensibilisateur (colorant) : a: catalyseur (carbone ou dépôt de Pt); b: verre conducteur (SnO_2 dopé au fluor); c: électrolyte contenant le couple rédox I^-/I_3^- ; d: ancrage d'un colorant sur des particules d'un oxyde semi-conducteur poreux (TiO_2); e: verre conducteur (SnO_2 dopé au fluor). À droite, diagramme d'énergie : E_V , haut de la bande de valence; E_C , bas de la bande de conduction; $E_{F,sc}$, niveau de Fermi du semi-conducteur; $E_{F(I_3^-/I^-)}$, niveau de Fermi de l'électrolyte; $E(D^+/D^0)$ et $E(D^+/D^*)$, niveaux fondamental et excité du colorant; h^+ , trou formé par la promotion d'un électron du niveau fondamental du colorant à son état excité; V_{CO} , potentiel en circuit ouvert de la cellule (photovoltage).⁵ 4
- Figure 1.2 Absorbance d'une solution contenant le couple rédox I^-/I_3^- pour des solutions de composition de 0,01 à 0,8 en fraction molaire en iode (I_2). L'iodure de 1,3-hexylméthylimidazolium (HMIm-I) sert de solvant.¹² 8
- Figure 1.3 À gauche, cellule photovoltaïque électrochimique de type Marsan utilisant un semi-conducteur de type n avec la particularité que la lumière traverse le milieu électrolytique : a : catalyseur en couche mince (CoS) transparent; b : verre conducteur (ITO, oxyde d'indium dopé à l'étain); c : électrolyte contenant le couple rédox; d : semi-conducteur de type n en couche mince; e : substrat conducteur. À droite, diagramme d'énergie: E_V : haut de la bande de valence; E_C : bas de la bande de conduction; $E_{F(A/A^+)}$: niveau de Fermi de l'électrolyte; $E_{F,sc}$: niveau de Fermi du semi-conducteur; $E_{F,M}$: niveau de Fermi de l'électrode ITO; $E_{F,BP}$: niveau de bandes plates du semi-conducteur; h^+ : trou formé par la promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction; $(V_{CO})_{max}$: potentiel en circuit ouvert maximal (photovoltage). 9
- Figure 1.4 Conformères caractérisés par RMN.⁶² L'atome X représente l'oxygène, le soufre ou le sélénium. 26
- Figure 1.5 Structure de résonance proposée pour la Xurée. X représente un hétéroatome d'oxygène, de soufre ou de sélénium. 27
- Figure 1.6 Effet de la substitution sur la thiourée de groupes méthyles sur la diminution de l'énergie libre d'activation pour la rotation du lien CN. Graphique construit à partir des données du Tableau 1.7. 29

- Figure 1.7 Augmentation du pK_{HB} à l'ajout de fonctions amino de Xcarbonyle à Xamide et de Xamide à Xurée, où X équivaut à l'hétéroatome d'oxygène (O) ou de soufre (S).⁷³ 33
- Figure 1.8 Formation d'ylures stables sous de photolyse pour les urées et les thiourées. 35
- Figure 1.9 Projection en trois dimensions d'un disulfure de formamidinium à partir des données cristallographiques. L'angle dièdre γ entre les plans CSS et SSC est présenté. Les flèches indiquent les sites d'attaque potentiels chargés positivement. Molécule complète présentée à la Figure 1.11..... 36
- Figure 1.10 Structure de la molécule de tétraméthylthiourée^{58,90} : a : angles et longueurs des liaisons; b : conformation gauche due à l'encombrement stérique. 39
- Figure 1.11 Structure du cation du dibromure disulfure de formamidinium monohydraté.⁸⁶ L'angle dièdre est illustré la Figure 1.9. 40
- Figure 1.12 Corrélation entre l'énergie d'ionisation d'une orbitale non-liante n sur l'atome de soufre des composés thiocarbonyles et le potentiel du pic d'oxydation, E_{pa} . Données tirées du Tableau 1.12 et du Tableau 1.13. 62
- Figure 1.13 Courbes de Walden pour différentes molalités de CsCl et KCl en milieu aqueux à 25°C. Droite (a) à dissociation complète. Données tirées de l'Appendice 14 et des références et 69
- Figure 1.14 a : Courbes de Walden pour quatre liquides ioniques d'éthylméthylimidazolium de différents anions et pour le N₁₂₂₃-TFSI pour des températures entre 20 et 80°C. Données tirées de l'Appendice 2, de Bonhôte *et al.*²⁶, et de Fuller *et al.* b : Interprétation des courbes de Walden¹⁴⁶ : FPV, faible pression de vapeur; GPV, grande pression de vapeur; KCl, Standard de KCl aqueux à haute dilution; BLI, bon liquide ionique; LFI, liquide faiblement ionique; LNI, liquide non-ionique; VSI, verre superionique; LS, liquide superionique; G, mécanisme de Grotthus et semblable. Droites présentant le même produit de Walden a : $\log(\Lambda_{eq}\eta)$ égal à 0 pour KCl aqueux totalement dissocié..... 70
- Figure 1.15 Effet du volume équivalent sur la viscosité de sels quaternaires d'ammonium de TFSI⁻ et de EMI-F 2,3HF. Données complètes à l'Appendice 4..... 73

- Figure 1.16 Logarithme de la viscosité en fonction de la température réduite pour des liquides ioniques et des solvants organiques conventionnels. La T_g de l'ACN, DMF et DMSO est posée égale à $2/3T_f$. $\eta_{1/2}$ représente le point milieu entre η_g à $T_g/T=1$ et η_o à $T_g/T=0$. La fragilité $F_{1/2}$ est égale à $2l$, où l est la distance sur la droite $\eta_{1/2}$ entre les comportements d'Arrhénius et non-Arrhénius. m_1 est la pente du comportement d'Arrhénius égale à $\log(\eta_g/\eta_o)$ et m_2 est la pente de comportement non-Arrhénius égale à $\log(\eta_g/\eta_o)/(1-T_g/T_{m2})$ 78
- Figure 2.1 Diagramme de Nyquist typique observé lors des mesures d'impédance d'une cellule de conductivité contenant un système électrolytique liquide étudié pour les fréquences comprises entre 13 MHz et 5 Hz avec l'analyseur de fréquences Hewlett Packard 9192A LF 91
- Figure 2.2 Cellule de voltampérométrie cyclique conique à trois cols scellés de volume minimal d'analyse de 0,2 à 0,3 ml. 94
- Figure 2.3 Voltampérogrammes cycliques du couple rédox ferricyanure (5 mM) / ferrocyanure (5 mM) dissous dans une solution aqueuse contenant du KCl 0,1 M et du KH_2PO_4 0,1 M à une électrode de platine ou de carbone vitreux polie. Vitesse de balayage : 100 mV/s. 98
- Figure 3.1 Fragilités des thiourées C, E et K, et de trois solvants conventionnels, DMF, DMSO et acétonitrile (ACN) déduite du diagramme du logarithme de la viscosité en fonction de la température réduite. La T_g de l'ACN, DMF et DMSO est posée égale à $2/3T_f$. $\eta_{1/2}$ représente le point milieu entre η_g à $T_g/T=1$ et η_o à $T_g/T=0$. La fragilité $F_{1/2}$ est égale à $2l$, où l est la distance sur la droite $\eta_{1/2}$ entre les comportements d'Arrhénius et non-Arrhénius. m_1 est la pente du comportement d'Arrhénius égale à $\log(\eta_g/\eta_o)$ et m_2 est la pente de comportement non-Arrhénius égale à $\log(\eta_g/\eta_o)/(1-T_g/T_{m2})$ 106
- Figure 3.2 Températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) en fonction du volume équivalent (V_{eq}) des thiourées et de leur disulfures présentés plus loin au Tableau 3.5. Les lettres et numéros correspondent aux thiourées présentées au Tableau 3.2. Légende : cyc : cyclique; DS : Disulfure; N : non; sub : substituée; T : thiourée. 108
- Figure 3.3 a : Log de la viscosité et b : log de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour les thiourées C et E. 115

- Figure 3.4 Log de la viscosité en fonction de l'inverse de la température absolue pour la thiourée K..... 115
- Figure 3.5 Courbes de Walden pour trois des espèces réduites étudiées et pour des liquides ioniques. Au $\log(\Lambda_{eq}\eta)$ près de zéro, les liquides ioniques s'approchent de la droite pour KCl à haute dilution aqueuse. 117
- Figure 4.1 a : Conductance équivalente pour les sels CsT¹⁶ et B²⁺ (dithiotétraméthyl-formamidinium bisTFSI)¹⁷ et b : viscosité du sel CsT¹⁶ dans différents solvants en fonction de leur proportion molaire. La molalité des solutions a été indiquée en complément..... 122
- Figure 4.2 Produit de Walden en fonction du pourcentage molaire en solvant pour les sels de CsT et B²⁺. Un produit de Walden égal à 1 équivaut au produit de Walden du KCl hautement dilué et les courbes sont ajustées d'un facteur 0,66, correction telle que présentée à la Figure 1.13 (correction du $\log(\Lambda_{eq}\eta)$ de -0,18 unité). La molalité des solutions a été indiquée en complément. 123
- Figure 4.3 Viscosité à 25,0°C pour les cinq couples rédox: C/D²⁺, E/F²⁺, G/H²⁺, I/J²⁺ et K/L²⁺ en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N₁₂₂₃-TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J²⁺ à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55,8% en J²⁺ est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI. 125
- Figure 4.4 Conductivité ionique à 25,0°C de cinq couples rédox: C/D²⁺, E/F²⁺, G/H²⁺, I/J²⁺ et K/L²⁺ en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N₁₂₂₃-TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J²⁺ à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55,8% en J²⁺ est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI. 126
- Figure 4.5 Densité des solutions étudiées entre 20°C et 22°C pour les cinq couples rédox: C/D²⁺, E/F²⁺, G/H²⁺, I/J²⁺ et K/L²⁺ en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N₁₂₂₃-TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J²⁺ à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55,8% en J²⁺ est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI..... 129

- Figure 4.6 Conductance équivalente à 25,0°C pour les cinq couples rédox: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55.8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI. 129
- Figure 4.7 Produit de Walden à 25°C pour les cinq couples rédox: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55.8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI. Le produit de Walden a été corrigé d'un facteur de 0,66 pour placer la conductivité de KCl à haute dilution à 1. 130
- Figure 4.8 Courbes et produits de Walden pour les cinq couples rédox à 25,0°C: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55.8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI. Les flèches à pointe vide indiquent le sens de l'augmentation du pourcentage molaire en EMI-TFSI. Les flèches à pointe pleine indiquent les solutions de compositions comprises entre 13% et 20% molaire en EMI-TFSI. 130
- Figure 4.9 Courbes et produit de Walden à 25°C pour les sels CsT et B^{2+} bisTFSI'. La molalité des solutions a été indiquée en complément et les flèches à côté des lettres indiquent le sens de l'augmentation du pourcentage molaire en solvant. 131
- Figure 4.10 Excès du logarithme de la viscosité et excès du volume molaire à 25,0°C : C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} et K/L^{2+} en fonction de la fraction molaire en EMI-TFSI ou de celle en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). 134
- Figure 5.1 Spectres d'absorption des mélanges dont les compositions sont présentées au Tableau 5.1. Les spectres présentent l'absorbance en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie de la source lumineuse. 139

- Figure 5.2 Agrandissement des spectres d'absorption des mélanges dont les compositions sont présentées au Tableau 5.1. Les spectres présentent l'absorbance en fonction de l'énergie de la source lumineuse..... 139
- Figure 6.1 Effet de l'humidité sur le ΔE_p en fonction du temps: voltampérogrammes à une électrode de platine ($0,025 \text{ cm}^2$) du couple $E-F^{2+}$ (1,3-bis(éthylméthyl)-2-thiourée) et dithiobis(1,3-bis(éthylméthyl)formamidinium)bisTFSI) pour la solution de même composition en pourcentage molaire 93,6% E, 4,7% F^{2+} et 1,7% TEA-TFSI%. a : même protocole de polissage, sans contrôle de l'humidité; b : même protocole de polissage, avec protocole de 24 h de séchage à l'air sec des solutions. 144
- Figure 6.2 Pour le couple rédox C/D^{2+} (95,2% / 4,8% molaire) sans co-solvant : a: VC, à des potentiels plus négatifs que le potentiel en circuit ouvert, d'un processus indépendant en réduction, I_R ; b : VC, des potentiels plus positifs que le potentiel en circuit ouvert, d'un processus indépendant d'oxydation, I_O , pour les trois premiers cycles. L'ordre de présentation de la figure (a à gauche pour la réduction et b à droite pour l'oxydation) est choisi pour visualiser le VC complet. Les balayages successifs de potentiel sont notés 1^{er}, 2^{ième} et 3^{ième} 149
- Figure 6.3 VC complet des couples rédox : a : C/D^{2+} et b : E/F^{2+} (95% / 5% molaire), 0% molaire en EMI-TFSI. Les zones hachurées I_R , I_O et I_A représentent des processus indépendants des mêmes solutions dont la charge a été insérée au VC complet. I_O-I_O' représente probablement une charge comme pour le processus électrochimique O_2 , des mécanismes ECE. Vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} et électrode de platine de $0,025 \text{ cm}^2$ 150
- Figure 6.4 Distribution, après déconvolution sans I_O , spécifique à l'oxydoréduction du couple rédox C/D^{2+} , 0% molaire en EMI-TFSI, d'après la Figure 6.3a. 151
- Figure 6.5 Processus indépendant I_A pour le couple rédox C/D^{2+} en modifiant les bornes de balayage de potentiel : a : dans la zone d'inactivité des couples rédox à 0% molaire en EMI-TFSI; b : plus large que la zone d'inactivité. Pour les CV complets, I_A est parfois présent (b) et parfois non-apparent (a). Les balayages successifs de potentiels sont notés 1^{er}, 2^{ième} et 3^{ième} 152

- Figure 6.6 VC du couple rédox E/F^{2+} très dilué, dans 85% molaire en EMI-TFSI. Entre le premier cycle et les subséquents, seule la réduction se modifie : a : VC complet; b : agrandissement en réduction où la charge du premier cycle est insérée en hachuré aux cycles 2 et 3. La charge en blanc, après déconvolution, est présentée à la Figure 6.7. Vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} et électrode de platine de $0,025 \text{ cm}^2$. Les balayages successifs de potentiel sont notés 1^{er}, 2^{ième} et 3^{ième} 153
- Figure 6.7 Distribution, après déconvolution sans Q_1 , spécifique à l'oxydoréduction du couple rédox E/F^{2+} , 85% molaire en EMI-TFSI, d'après la Figure 6.6b. 154
- Figure 6.8 VC du couple rédox E/F^{2+} dans 19% molaire en EMI-TFSI à 100 mV s^{-1} et sur une électrode de platine de $0,025 \text{ cm}^2$: a: CV complet pour les cycles 1 à 3. En hachuré, charge entre les cycles subséquents et le premier cycle; b : charge de la zone hachurée après déconvolution sans Q_1 . Les balayages successifs de potentiel sont notés 1^{er}, 2^{ième} et 3^{ième} 154
- Figure 6.9 Densité de courant cathodique à une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} et une électrode de platine de $0,025 \text{ cm}^2$ pour les cinq couples rédox à $25,0^\circ\text{C}$: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). 156
- Figure 6.10 Variation de la densité de courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage entre 5 et 100 mV s^{-1} pour deux systèmes, C/D^{2+} et E/F^{2+} , de composition : 8,5% en espèce réduite (0,36 M), 4,2% en espèce oxydée (0,18 M), 84,8% en EMI-TFSI et 2,5% en TEA-TFSI (0,10 M). L'électrode de travail est en platine de surface $0,025 \text{ cm}^2$ 157
- Figure 6.11 ΔE_p et position des potentiels E_{pa} et E_{pc} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI. Le pourcentage de sel support a été retiré du calcul du pourcentage total molaire de la solution. Une électrode de travail de platine de surface $9,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ est utilisée pour une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} . Le potentiel moyen d'équilibre E_{eq} est ajouté au graphique des potentiels E_{pa} et E_{pc} . Évaluation du potentiel de l'Ag à l'Appendice 17. 159

- Figure 6.12 ΔE_p et position des potentiels E_{pa} et E_{pc} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI. Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55.8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI. Le pourcentage de sel support a été retiré du calcul du pourcentage total molaire de la solution. Une électrode de travail de platine de surface de $0,025 \text{ cm}^2$ est utilisée pour une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} . Le potentiel moyen d'équilibre E_{eq} est ajouté au graphique des potentiels E_{pa} et E_{pc} . Évaluation du potentiel de l'Ag à l'Appendice 17 159
- Figure 6.13 Potentiels a : $E_{1/2}$ (à une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1}) et b : E_{co} (en circuit ouvert) en fonction du pourcentage molaire en EMI-TFSI pour les cinq couples rédox à $25,0^\circ\text{C}$: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55.8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI. Des électrodes de travail de platine de surface de $9,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ (m) et $0,025 \text{ cm}^2$ (M) sont utilisées pour comparaison. Évaluation du potentiel de l'Ag à l'Appendice 17 160
- Figure 6.14 ΔE_p en fonction du pourcentage molaire de solvant pour les couples A/B^{2+} , E/F^{2+} , I/J^{2+} et CsT/T_2 (50 mM / 5 mM). Les solutions en A ou B^{2+} contiennent : i : 5 mM; ii : 25 mM et iii : 50 mM. 164

APPENDICES

DSC

- Figure 8.1 DSC d'une capsule d'aluminium vide à $18,5 \text{ K min}^{-1}$ 188
- Figure 8.2 DSC pour le N_{1223} -TFSI au premier cycle. 188
- Figure 8.3 Hexaméthylphosphoro-thioque triamide (G) veilli. Demi-cycle 1 non-lissé. 188
- Figure 8.4 Hexaméthylphosphorothioque triamide (G). Demi-cycle 3 et 5 non-lissés. 188
- Figure 8.5 Dithiobis(diéthylimidazo-lidine-2-thione) bisTFSI (J^{2+}) 188
- Figure 8.6 Tétraméthylthiourée (A) 189
- Figure 8.7 Dithiobis(tétraméthylformamidium) bisTFSI (B^{2+}) 189

Figure 8.8	1-Diéthyl-3-diméthyl-2-thiourée (C).....	189
Figure 8.9	Dithiobis(1-diéthyl-3-diméthylformamidinium) bis TFSI (D^{2+}).....	189
Figure 8.10	1,3-bis-(Éthylméthyl)-2-thiourée (E).....	189
Figure 8.11	Dithiobis(1,3-bis-éthylméthyl-formamidinium) bisTFSI (F^{2+}).....	189
Figure 8.12	Hexaméthylphosphoro-thioique triamide (G)(lissé).....	190
Figure 8.13	Dithiobis(hexaméthylphos-phorothioique triamidium) bis TFSI (H^{2+}).....	190
Figure 8.14	Diéthylimidazolidine-2-thione (I).	190
Figure 8.15	Dithiobis(diéthylimida-zolidinium) bis TFSI (J^{2+}).....	190
Figure 8.16	1,3-Méthoxypropyl-2-thiourée (K).	190
Figure 8.17	Dithiobis(1,3-méthoxy-propyl-formamidinium) bisTFSI (L^{2+}).	190

AUTRES APPENDICES

Figure 14.1	Coefficient d'activité et produit de Walden des sels de KCl et CsCl en fonction du pourcentage en eau nanopure à 25°C. Données tirées des références 148 et 149.	204
Figure 14.2	Viscosité et conductance équivalente des sels de KCl et de CsCl en fonction du pourcentage en eau nanopure. Données tirées de la référence 148.	204
Figure 14.3	Densité des solutions de KCl et de CsCl en fonction de la molalité (m) et de la molarité (M). Données tirées de la référence 148.	205
Figure 14.4	Énergie d'activation de la viscosité de l'eau à partir du logarithme de la viscosité de l'eau en fonction de $1/T$. Données tirées du CRC. ²³	205
Figure 15.1	Voltampérométrie cyclique (VC) de B^{2+} dans l'acétonitrile et TEA-TFSI 0,1 M; a : contenant 25 mM de B^{2+} ou le sel support seul, TEA-TFSI 0,1 M; b : à des concentrations de 5, 25 ou 50 mM de B^{2+} . Électrode de platine de surface de $0,025 \text{ cm}^2$, vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} , électrode auxiliaire de platine, réf. : Ag/AgNO_3 (AgNO_3 0,1 M et TEA-TFSI 0,1 M dans ACN).	206

Figure 15.2 Voltampérométrie cyclique (VC) du couple A / B²⁺ dans l'acétonitrile contenant 5, 25 ou 50 mM de A et TEA-TFSI 0,1 M. Électrode de platine de surface de 0,025 cm², vitesse de 100 mV s⁻¹, électrode auxiliaire de platine, réf. : Ag/AgNO₃ (AgNO₃ 0,1 M et TEA-TFSI 0,1 M dans ACN).....206

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Propriétés de différents solvants conventionnels utilisés	12
Tableau 1.2	Stabilité électrochimique de liquides ioniques contenant le cation EMI ⁺	18
Tableau 1.3	Écotoxicité (EC ₅₀) de solvants conventionnels et de liquides ioniques par ordre croissant de toxicité ^{39,40}	19
Tableau 1.4	Codification employée pour nommer les molécules rédox utilisées dans ce mémoire	21
Tableau 1.5	Classification des bandes d'absorption électronique de composés thiocarbonyles	24
Tableau 1.6	Effet de la substitution sur la fonction thiourée sur l'énergie de transition des bandes UV dans le diéthyléther ⁵³	25
Tableau 1.7	Énergie libre d'activation pour la rotation du lien C-N pour une série de composés Xamides et Xurées, où X équivaut à O, S ou Se	28
Tableau 1.8	Moment dipolaire (dipôle permanent) (μ) pour des alcools, thiols, amides, thioamides, urées et thiourées, et autres composés thiocarbonyles	32
Tableau 1.9	Basicité moyenne de différents groupes de Xcarbonyles et de Xphosphine, où X équivaut à O ou S ⁴²	34
Tableau 1.10	Longueurs de liaison de quelques composés thiocarbonyles	37
Tableau 1.11	Potentiels à l'équilibre de thiourées, E _{eq} , comparés à leur première énergie d'ionisation, I	58
Tableau 1.12	Potentiels d'oxydoréduction de différents composés thiocarbonyles ^{a,85}	59
Tableau 1.13	Énergies d'ionisation de composés thiocarbonyles, sélénocarbonyles et thiophosphine tertiaire	61
Tableau 3.1	Programmation en DSC pour les différents produits	103

Tableau 3.2	Transitions de phases des espèces réduites étudiées et de la littérature	104
Tableau 3.3	Transitions de phases d'espèces réduites de thiourées cycliques ..	110
Tableau 3.4	ΔH_{fus} et T_{eb} estimées pour les disulfures	111
Tableau 3.5	Transitions de phases et volumes molaires comparés des espèces réduites et oxydées	112
Tableau 3.6	Paramètres de l'équation d'Arrhénius et produit de Walden corrigé pour les thiourées C, E et K.....	117
Tableau 3.7	Paramètres de l'équation d'Arrhénius et produit de Walden des solvants conventionnels et liquides ioniques pour la portion liquide	118
Tableau 3.8	Transitions de phases pour des solvants conventionnels et des liquides ioniques.....	120
Tableau 3.9	Température réduite pour les transitions de phases T_f et T_{eb} et à 25°C dans la portion liquide.....	120
Tableau 4.1	Comparaison du produit de Walden corrigé pour les sels témoins dans différents solvants.....	124
Tableau 4.2	Comparaison des fluidités et conductances équivalentes des thiourées et des liquides ioniques.....	132
Tableau 4.3	Données pour le calcul de V_m^E et $(\ln(\eta))^E$	134
Tableau 5.1	Contenu en pourcentage molaire des solutions analysées	138
Tableau 5.2	Bandes d'absorption des solutions de compositions décrites au Tableau 5.1 comparées à des valeurs tirées de la littérature de thiourées très diluées	141
Tableau 6.1	Effet du séchage à l'air sec de l'espèce E et d'un mélange E / F^{2+} / TEA-TFSI sur leur contenu en eau	145
Tableau 6.2	Conductivité ionique des mélanges avec et sans ajout de EMI-TFSI	147
Tableau 6.3	Conductivité ionique des espèces réduites comparée à celle des couples rédox à $\approx 93\%$ en espèce réduite, $\approx 5\%$ en disulfure de bisTFSI et $\approx 2\%$ en TEA-TFSI à 25,0°C.....	148

Tableau 6.4	Potentiel du pic de la boucle I_A en fonction du % molaire en EMI-TFSI pour des VC complets.....	152
Tableau 6.5	Surtensions estimées pour fin d'analyse pour les cinq couples rédox étudiés, à partir du E_{eq} moyen de $\approx 0,5$ V vs ENH et des résultats obtenus à une électrode de platine de $9,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$	161
Tableau 6.6	Surtensions estimées pour fin d'analyse pour les cinq couples rédox étudiés à partir du E_{eq} moyen de $\approx 0,5$ V vs ENH et des résultats obtenus à une électrode de platine de $0,025 \text{ cm}^2$	161
Tableau 6.7	Conductivités comparées de quelques couples rédox étudié.....	165
Tableau 6.8	Potentiels d'équilibre E_{eq} moyens estimés pour les couples rédox étudiés, tirés de la Figure 6.13b.....	168

APPENDICES

Tableau 1.1	Conductivité ionique (σ) et énergie d'activation (E_a) de polyiodures d'ammonium servant de couple rédox dans les piles de type Grätzel ¹³	180
Tableau 4.1	Variation de la conductivité ionique et de la viscosité en fonction du volume molaire des ammonium quaternaires de TFSI'.....	183
Tableau 4.2	Variation de la conductivité ionique et de la viscosité en fonction du volume molaire d'alkylméthylimidazolium de F 2,3HF ⁻	183
Tableau 4.3	Variation de la conductivité ionique et de la viscosité en fonction du volume molaire des sels de EMI ⁺ à 25°C.....	184
Tableau 9.1	Températures de fusion et d'ébullition des thiourées non-cycliques	191
Tableau 9.2	Températures de fusion et d'ébullition de thiourées cycliques (imidazolidine-2-thione et autres).....	192
Tableau 13.1	Densité et volume molaire ou équivalent des thiourées étudiées....	202
Tableau 13.2	Densité et volume équivalent ou molaire d'autres thiourées et thioamides.....	202
Tableau 13.3	Densité et volume molaire de deux disulfures de bisTFSI étudiés ..	202
Tableau 13.4	Densité et volume molaire de différents disulfures chargés et non-chargés	203

Tableau 15.1	Paramètres voltampérométriques tirés des VC (Figures 15.1 et 15.2) pour A ou B ²⁺ dans l'acétonitrile ^a	207
Tableau 15.2	ΔE_p tiré du VC ¹⁷ pour le couple A/B ²⁺ dans le DMF/DMSO 60/40 ^a ..	208
Tableau 16.1	Conductivité ionique du dithiobis(tétraméthylformamidinium) bisTFSI) (B ²⁺) dissous dans le DMF, suivant une augmentation progressive de l'espèce B ²⁺	209
Tableau 16.2	Conductivité ionique du dithiobis(tétraméthylformamidinium) bisTFSI) (B ²⁺) et de l'espèce réduite (A) en solution diluée jusqu'à la limite de la solubilité.....	209

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

A	Tétraméthylthiourée (espèce réduite)
ACN	Acétonitrile
B ²⁺	Dithiobis(tétraméthyl-formamidinium) bisTFSI
C	1-Diéthyl-3-diméthyl-2-thiourée
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CPE	Cellule photovoltaïque électrochimique
CsT	5-Mercapto-1-méthyl-tétrazolate de césium
D ²⁺	Dithiobis(1-diéthyl-3-diméthyl-formamidinium) bisTFSI
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMTU	1,3-Diméthylthiourée
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
E	1,3-bis(Éthylméthyl)-2-thiourée
ECS	Électrode de calomel saturé
EMI-TFSI	Éthylméthylimidazolium de TFSI
ENH	Électrode normale d'hydrogène
ETTC	Éthylèthiocarbonate ou 1,3-dithiolan-2-thione
F ²⁺	Dithiobis(1,3-bis(éthylméthyl)-formamidinium) bisTFSI
Fc/Fc ⁺	Couple rédox de ferrocène / ferricium
G	Hexaméthylphosphorothioque triamide

H ²⁺	Dithiobis(hexaméthylphosphorotriamidium) bisTFSI
HMPA	Hexaméthylphosphoramide
HR	Humidité relative
I	1,3-Diéthylimidazolidine-2-thione
J ²⁺	Dithiobis(1,3-diéthylimidazolidinium) bisTFSI
K	1,3-bisMéthoxypropyl-2-thiourée
L ²⁺	Dithiobis(1,3-bis(méthoxypropyl)formamidinium) bisTFSI
LIME	Laboratoire International sur les Matériaux Electroactifs CNRS/UdeM
LS	Espèce réduite
LS-SL ²⁺	Disulfure de l'espèce oxydée, doublement chargée
N ₁₂₂₃ -TFSI	Diéthylméthylpropylammonium-TFSI
PVdF	Poly(vinilydène) de fluor
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RS ⁻	Thiolate
RSSR	Disulfure non-chargé
T ⁻	5-Mercapto-1-méthyltétrazolate
T ₂	Dithiobis(5-méthyltétrazole)
TBAP	Perchlorate de tétrabutylammonium
TEAP	Perchlorate de tétraéthylammonium
TEA-TFSI	bis(Trifluorométhanesulfonyl)imide tétraéthylammonium
TETU	Tétraéthylthiourée
TFSI ⁻	Anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide

THF	Tétrahydrofurane
TMTU	Tétraméthylthiourée
TMU	Tétraméthylurée
TU	Thiourée
UdeM	Université de Montréal
UQAM	Université du Québec à Montréal
VC	Voltampérogramme cyclique
vs	Versus
VTF	Vogel-Tammann-Fulcher (modèle de)

LISTE DES SYMBOLES

a	Déplacement moyen dans une lacune
a_o^* , a_r^*	Activités des espèces oxydée et réduite dans la masse de la solution
A	Ampère : unité de courant électrique
A	Absorbance en UV-visible
A	Surface des électrodes de la cellule de conductivité ou d'une électrode de travail
c	Vitesse de la lumière ($2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)
C	Concentration de l'électrolyte dans la masse de la solution
C_o^* , C_r^*	Concentration des espèces oxydée et réduite dans la masse de la solution
C	Coulomb : quantité d'électricité transportée en une seconde pour un courant de 1 A
ΔC_p	Variation de la capacité calorifique à pression constante
D	Debye : unité de mesure du moment dipolaire qui équivaut en unité SI à $3,33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$
D	Coefficient de diffusion
e^-	Électron : petite particule ayant une charge électrique unitaire négative, une petite masse et un petit diamètre
e	Charge élémentaire valant $1,602177 \times 10^{-19} \text{ C}$
eV	Électron-volt : énergie acquise par toute particule chargée transportant une unité de charge électronique lorsqu'elle traverse une différence de potentiel de 1 V, et équivaut $1,6020 \times 10^{-19} \text{ J}$
E_{pa} , E_{pc}	Potentiel de pics anodique et cathodique

ΔE_p	En voltampérométrie cyclique, $E_{pa}-E_{pc}$
ΔE_{ad}	Énergie d'activation pour la diffusion
$\Delta E_{a\eta}$	Énergie d'activation pour la viscosité
ΔE_{ac}	Énergie d'activation pour la conductivité ionique
$E_{\frac{1}{2}}$	Potentiel de demi-vague en voltampérométrie cyclique
ΔE_{Mad}	Énergie nécessaire pour extraire une paire d'ions à l'état gazeux
E_g	Bande interdite d'un semi-conducteur
E_{eq}	Potentiel d'équilibre à une électrode exprimé en V
E_{eq}°	Potentiel standard à une électrode exprimé en V
f	Fréquence du signal imposé en spectroscopie d'impédance
$F_{1/2}$	Paramètre caractérisant la mesure de la fragilité d'une solution
F	Constante de Faraday : produit de la constante d'Avogadro (N_a) et de la charge élémentaire (e), valant $96485 \text{ C mole}^{-1}$
ΔG	Variation de l'énergie libre dans un processus chimique
$\Delta \bar{G}^{\ddagger}$	Énergie libre d'activation standard de Gibbs exprimée en kJ mole^{-1}
h	Constante de Planck ($6,62608 \times 10^{-34} \text{ J s}$)
H	Paramètre qui détermine l'écart à la loi d'Arrhénius pour la viscosité et la conductivité ionique, et qui est la réciproque de la fragilité
ΔH^*	Enthalpie de contrainte à la T_g
ΔH^{\ddagger}	Enthalpie standard d'activation
ΔH_{fus}	Enthalpie de fusion
ΔH_{vap}	Enthalpie de vaporisation
I_{pa}, I_{pc}	Courants faradiques anodique et cathodique exprimés en A

k	Constante du produit de Walden
k ou k_b	Constante de Boltzmann ($1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
k'	Constante de cellule de conductivité
l	Distance entre les électrodes de la cellule de conductivité
J	Densité de courant exprimée en A cm^{-2}
$(\ln(\eta))^E$	Excès du logarithme de la viscosité
M	Molarité équivalent à une mole par litre de solution
m	Molalité équivalent à une mole par 1000 g de solvant
mole	Quantité de substance d'un système qui contient autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kg de carbone 12
n	Orbitale non-liante pour un doublet électronique
n	Nombre d'électrons impliqués dans une réaction électrochimique
N_a	Constante d'Avogadro équivalent à $6,02214 \times 10^{23}$ d'entités élémentaires inclus dans une mole
O_1	Espèce oxydée monomérique
O_2	Espèce oxydée des disulfures
q_+, q_-	Charge du cation et de l'anion
r	Rayon de la sphère de solvatation
R	Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$)
R_e	Résistance du système électrolytique
R_1	Intermédiaire réduit du disulfure
R_2	Forme réduite monomérique
ΔS^*	Entropie de contrainte à la T_g

ΔS^\ddagger	Entropie standard d'activation
t	Temps
T	Température
T_c	Température de coalescence
$T_{d\acute{e}c}$	Température de décomposition
$T_{\acute{e}b}$	Température d'ébullition
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
X	Fraction molaire
u	Mobilité des ions
v_f	Densité de volume libre
v_o	Densité de volume occupé
V_{BP}	Potentiel de bandes plates d'un semi-conducteur
V_{co}	Potentiel en circuit ouvert
V_{eq}	$V_m/(v_i z_i)$
V_{LS}	V_m de l'espèce réduite
V_{LSSL2+}	V_m de l'espèce oxydée doublement chargée
V_m	Volume molaire : volume occupé par 1 mole. Numériquement égal à la masse moléculaire divisée par la densité pour les produits purs
V vs ENH	Potentiel versus le potentiel standard d'une électrode normale d'hydrogène
z	Charge de l'ion

α	Terme tenant compte de l'acidité de la liaison hydrogène du modèle de Kamlet
α	Position adjacente à un atome ou une fonction
α	Degré de dissociation de l'électrolyte
α, α^*	Orbitales liante et non-liante d'une liaison simple
β	Terme tenant compte de la basicité de la liaison hydrogène du modèle de Kamlet
γ	Exposant du produit Walden fractionnel qui décrit la dépendance du produit de Walden à la température
δ_H^2	Facteur de cavité du modèle de Kamlet aussi appelé paramètre de solubilité de Hildebrand
ϵ_r	Rapport de la permittivité du milieu diélectrique (ϵ) à la permittivité du vide (ϵ_0) : $8,85419 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
ξ	Facteur de microviscosité
η	Viscosité mesurée en mPa s ou en Poise
η_a, η_c	Surtension à une électrode : anode et cathode
λ	Longueur d'onde
Λ_{eq}	Conductance équivalente
μ	Moment dipolaire exprimé en Debye
ν	Nombre d'onde qui équivaut à c/λ
ν	Coefficient stoechiométrique
π^*	Terme dipolaire (dipolarité-polarisabilité) du modèle de Kamlet
π, π^*	Orbitales liante et anti-liante d'une double liaison

ρ	Densité définie comme la masse par unité de volume
σ, σ^*	Orbitales liante et anti-liante d'une liaison simple
ϕ	Fluidité d'une solution qui est l'inverse de la viscosité défini comme η^{-1}

RÉSUMÉ

Les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE) ont besoin d'un milieu électrolytique transparent à la lumière, qui ne montre pas de fuite de solvant sous forme vapeur et doté de bonnes propriétés électrochimiques dans la plage de températures d'utilisation. La performance des CPE dépend de la minimisation des pertes d'énergie en surtensions anodique et cathodique (ΔE_p), ainsi que d'une densité de courant (J) et d'un photovoltage élevés. Les mélanges de cinq couples rédox (CR) étudiés, composés principalement de thiourées et de leur disulfure doublement chargé en présence du liquide ionique EMI-TFSI, laissent passer les photons jusqu'à 3,2 eV et pourraient être utilisés avec une anode semi-conductrice de bande interdite optimale de $\approx 1,5$ eV.

Pour le développement de thiourées ou de disulfures liquides, deux corrélations au volume équivalent ont été établies pour les températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f). Deux thiourées liquides ont été développées (1-diéthyl-3-diméthylthiourée, C (T_f : -7°C) et 1,3-bis(éthylméthyl)thiourée, E (T_f : 11°C)) et permettent d'autosolvater le CR sans solvant ou d'augmenter la proportion du CR en solution et le photocourant (J_{ph}). L'anion TFSI⁻ (trifluorométhanesulfonylimide), plastifiant pour les cations monochargés, ne diminue pas la T_f des disulfures étudiés : les deux gros anions TFSI⁻ semblent s'insérer entre les disulfures sans en perturber la structure. Pour les systèmes électrolytiques (SE), les thiourées liquides, présentant une bonne pression de vapeur, doivent être utilisées avec un liquide ionique (non-volatil, par exemple EMI-TFSI : Éthylméthylimidazolium-TFSI) dont le pourcentage molaire choisi est un compromis entre une plus grande densité de courant (faible pourcentage) et un plus faible ΔE_p (fort pourcentage). Le solvant le plus visqueux du SE (thiourée ou liquide ionique) contrôle la viscosité et la conductance équivalente. Dues probablement à la formation de complexes de transfert de charge entre les espèces réduite et oxydée, de grandes attractions intermoléculaires sont présentes (écart à l'idéalité du volume molaire (V_m) des SE). Au-delà d'un seuil minimal de force ionique, les différences de viscosité, de V_m et de conductivité ionique des SE ne semblent induire aucune variation de ΔE_p .

Les plus faibles valeurs de ΔE_p sont obtenues à 4,5% molaire en disulfure, entre 84% et 97% molaire en liquide ionique, pour tous les CR, et de ces derniers, le couple 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione (I) / dithio bis(1,3-diéthylimidazolidium) bisTFSI (J^{2+}) présente le plus faible ΔE_p grâce à une plus faible surtension cathodique $|\eta_c|$. L'accès de l'espèce oxydée à l'électrode de travail pourrait être à l'origine de la diffusion plus difficile pour les disulfures de thiourées non-cycliques. Ces disulfures présentant un coeur structural identique jusqu'aux azotes diffèrent par leurs substituants, en rotation, sur les groupes aminos. Le ΔE_p similaire de I/J^{2+} à celui des CR CsT(5-mercaptop-1-méthyltétrazolate de césium) / son disulfure (T_2), et tétraméthylthiourée (A) / dithiobis(tétraméthylformamidinium) bis TFSI (B^{2+}) en solvant organique (travaux antérieurs du laboratoire), pourrait probablement s'expliquer par l'absence de rotation des groupes aminos (T_2) et la petite taille des substituants méthyles sur les groupes aminos pour B^{2+} . Pour le SE à base de I/J^{2+} très dilué dans EMI-TFSI, le photovoltage maximal théorique de la CPE est prometteur et estimé à 1,32 V pour un semi-conducteur de CdSe.

Mots clés : Pile solaire, thiourées, conductivité, viscosité, produit de Walden, voltampérométrie cyclique, transition de phases.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Avant-propos

En introduction, nous allons aborder deux modèles de piles solaires qui sont d'intérêt commercial dont celui développé par notre laboratoire. Dans les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE), le système électrolytique est généralement composé d'un solvant ou d'un mélange de solvants et d'un couple rédox; un polymère est parfois ajouté dans le but de former un gel. Dans ce chapitre, les solvants sont classifiés, puis les qualités requises pour une CPE sont énoncées. De ces solvants, les liquides ioniques, une nouvelle classe de solvants, seront présentés plus en détail. Le présent travail porte sur une famille de composés à base de soufre. L'objectif ici est de poser les critères de sélection d'un couple rédox dans un système électrolytique donné pour application en CPE. Plus que des résultats sur des systèmes particuliers, cette recherche tente d'élaborer une base de réflexion pour les travaux futurs. Dans cet esprit, un rappel des propriétés physiques et électrochimiques des systèmes électrolytiques est présenté. De plus, des appendices classées par thème et regroupant des informations qui ne sont pas toujours abordées dans le présent mémoire sont mises à la disposition du lecteur pour une appréciation plus détaillée des résultats ou pour une réflexion guidant les travaux futurs.

Les thiourées et leur disulfure d'alkylformamidinium sont de la grande famille des composés thiocarbonyles et sont étudiées depuis au moins 1890.¹ Chacune des décennies entrecoupées de guerres en a étudié un aspect différent : un rappel des notions utiles s'impose donc. Nous traiterons d'abord de la toxicité des produits,

importante en cas de fuite de la CPE, puis des spectres UV-visible de cette famille pour s'assurer que l'électrolyte est transparent aux rayons captés par le semi-conducteur. La structure électronique et les délocalisations des électrons sont reliées aux structures moléculaires, aux rotamères et aux moments dipolaires. La basicité et le moment dipolaire seront abordés comme indicateurs de formation de ponts hydrogène et de paires d'ions qui peuvent réduire la mobilité ionique, la conductivité du milieu électrolytique et la performance de la CPE. Un aspect important concernant les propriétés électrochimiques et l'interprétation des voltampérogrammes est l'étude mécanistique des couples rédox et les conditions pour lesquelles des réactions parasites apparaissent. Les définitions de modèles théoriques appropriés sont brièvement abordées en ce qui regarde les propriétés électrochimiques, la diffusion, la fluidité et la conductivité ionique des systèmes électrolytiques. Les changements de phases en relation avec la fluidité et la conductivité sont importants pour les propriétés électrochimiques de ces systèmes. Ce chapitre se termine avec les dernières approches théoriques utilisant le produit de Walden et le concept de la fragilité de la matière, et sur leur utilité pour nos études.

1.2 Généralités

Nous vivons dans une société qui demande beaucoup d'énergie pour effectuer nos tâches quotidiennes et qui s'est développée en comptant sur une énergie en quantité illimitée. Maintenant, nous savons que les sources d'énergie fossile tôt ou tard s'épuiseront. L'utilisation massive que nos sociétés font de ces combustibles fossiles contribue à notre confort, mais en même temps aux désordres climatiques ainsi qu'à la destruction lente des habitats des humains et des êtres vivants en général. Existe-il des alternatives énergétiques qui permettraient de conserver les avantages liés à l'utilisation massive d'énergie? Deux pistes de recherches s'offrent à nous pour les sociétés futures: le design de dispositifs moins énergivores et le développement de dispositifs à base d'énergies renouvelables. Parmi les sources d'énergies renouvelables et exploitables, le soleil est une option intéressante puisque l'énergie produite sera disponible tant que le soleil brillera.

La viabilité économique de nouveaux dispositifs de transformation de sources alternatives d'énergie requiert des coûts de fabrication ou d'opération concurrentiels. De plus, ces dispositifs doivent avoir une bonne performance et une durée de vie acceptable pour le consommateur. Le développement de cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE) efficaces nécessite la recherche de milieux électrolytiques absorbant peu la lumière solaire, n'ayant pas de fuite de solvant, ayant une bonne stabilité électrochimique et chimique, et contribuant efficacement à une bonne puissance électrique des CPE.

Il existe présentement des piles solaires entièrement solides qui permettent un rendement de 17%.² Cependant, le coût élevé lié aux matériaux qui les composent, tels les monocristaux de silicium, est un frein à leur utilisation à grande échelle. Une alternative à ces systèmes utilise une jonction semi-conducteur / milieu électrolytique au lieu d'une jonction semi-conducteur de type n / semi-conducteur de type p (solide-solide). Deux modèles de CPE d'intérêt commercial sont présentés plus bas.

1.2.1 Cellule photovoltaïque électrochimique de type Grätzel

Les cellules photovoltaïques électrochimiques de type Grätzel (Figure 1.1) utilisent un colorant ancré à la surface de particules nanocristallines de TiO_2 , un semi-conducteur à large bande interdite (E_g , 3,2 eV³). Ce colorant absorbe la lumière visible et injecte des électrons dans la bande de conduction de l'oxyde (équations 1.1 et 1.2). L'état original du colorant est restauré par l'acceptation d'électrons provenant de l'oxydation des espèces I^- en I_3^- contenues dans le milieu électrolytique (équation 1.3).⁴ Les électrons promus dans la bande de conduction du TiO_2 sont dirigés vers l'intérieur du semi-conducteur, passent par un contact ohmique jusqu'au circuit électrique extérieur avant de se rendre à l'électrode auxiliaire (la cathode) pour réduire l'espèce oxydée du couple rédox (I_3^- en I^-) (équation 1.4).

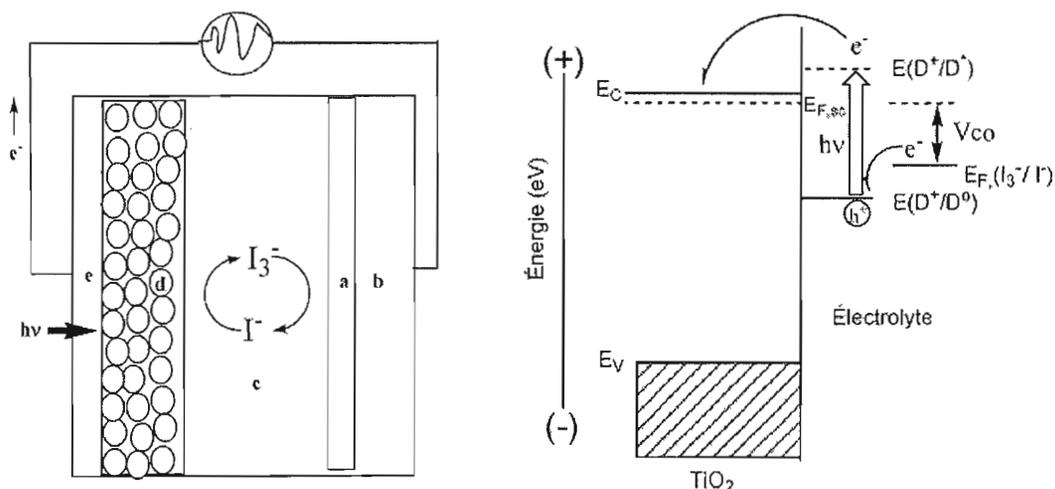
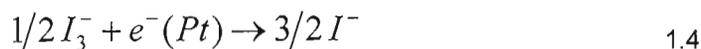
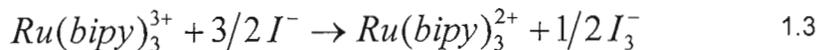
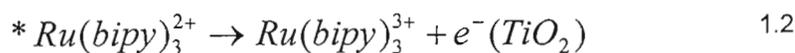
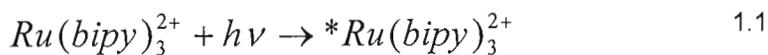


Figure 1.1 À gauche, cellule photovoltaïque électrochimique de type Grätzel avec sensibilisateur (colorant) : a: catalyseur (carbone ou dépôt de Pt); b: verre conducteur (SnO_2 dopé au fluor); c: électrolyte contenant le couple rédox I^-/I_3^- ; d: ancrage d'un colorant sur des particules d'un oxyde semi-conducteur poreux (TiO_2); e: verre conducteur (SnO_2 dopé au fluor)⁵. À droite, diagramme d'énergie : E_V , haut de la bande de valence; E_C , bas de la bande de conduction; $E_{F,sc}$, niveau de Fermi du semi-conducteur; $E_{F,(I_3^-/I^-)}$, niveau de Fermi de l'électrolyte; $E(D^+/D^0)$ et $E(D^+/D^+)$, niveaux fondamental et excité du colorant; h^+ , trou formé par la promotion d'un électron du niveau fondamental du colorant à son état excité; V_{CO} , potentiel en circuit ouvert de la cellule (photovoltage)^{5,6}.

Le problème de fuite de solvant (évaporation) a été réglé grâce à l'utilisation d'un liquide ionique^{1,7}. La pile Grätzel est basée sur les étapes suivantes avec l'exemple du colorant $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$:⁸



Le facteur majeur limitant l'efficacité de conversion de ces cellules photovoltaïques est le faible photovoltage (potentiel en circuit ouvert, V_{CO} , compris entre 0,6 et 0,7 V)

qui est substantiellement en dessous du maximum théorique de 29%.^{5,9} La recombinaison de la charge (courant cathodique : $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$) à l'interface verre conducteur (supportant le TiO_2)/électrolyte est probablement une cause importante de la diminution du photovoltage.^{5,10} Le rendement de conversion de la radiation solaire est présentement limité à 10,4%.¹¹

Matsuda et Matsumoto¹² rapportent que 40 mM de I_2 dans l'iodure de 1,3-hexylméthylimidazolium (HMIIm-I) montre une très grande valeur de coefficient de diffusion ($9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) pour l'espèce I_3^- qui limite le courant, malgré la très grande viscosité de HMIIm-I (1800 mPa s).⁷ La valeur du coefficient de diffusion est plus grande de 16,5 fois que la valeur attendue sur la base du produit de Walden en solution organique diluée, en utilisant l'équation de Stokes-Einstein ($D=kT/6\pi r\eta$ où k, T, η et r sont respectivement la constante de Boltzmann, la température absolue, la viscosité et le rayon ionique pour les gros ions),⁶ ce qui est expliqué par un mécanisme de type Grotthus.⁷

L'iode pur (I_2) fondu est un isolant de conductivité électrique de $0,003 \text{ mS cm}^{-1}$.¹³ La grande conductivité électrique des sels à l'état fondu d'iodure de tétrabutylammonium ($N_{4444}I$), de $4,5 \text{ mS cm}^{-1}$ à 140°C ¹³, de NaI et de KI dans l'iode fondu, pour des concentrations de 10^{-4} à 5 M à 125°C , est causée par la délocalisation des électrons¹³ ce qui pourrait être représentée comme un mécanisme de Grotthus par une série de simples transferts d'ions :



L'hypothèse est émise en rapport à la formation d'aggrégats d'iodures solvatés et d'un rapide déplacement de l'iode dans ces aggrégats par un mécanisme semblable à celui de Grotthus. Un transfert de porteurs de charge par ce mécanisme demande une grande densité de l'agencement de l'iode dans le liquide pour garantir une interaction électronique entre les ions triiodures et l'iode, sans grande distance de diffusion.¹³

La formation de polyiodure liquide, suivant la réaction indiquée pour les sels quaternaires d'ammonium ($R_4NI_{(s)} + 1/2(x-1)I_{2(s)} \rightarrow R_4NI_x$, où $x = 3, 5, 7, 9$ en l'absence de solvantⁱ), en augmentant la longueur des agrégats et en diminuant la distance entre les molécules d'iode et les polyiodures, facilitent le mécanisme de transfert de la charge négative. Les conductivités électriques ou ioniques pour un R_4NI_x augmentent lorsque x augmente de 3 à 9¹³, ou lorsqu'augmente la fraction molaire des réactifs I_2 (quelques valeurs sont disponibles au Tableau 1.1 de l'Appendice 1). La faible énergie d'activation pour le transport par les porteurs de charge pour polyiodures très conducteurs (0,2 eV ou 19,3 kJ mole⁻¹) est comparable à celle de conducteurs solides de protons et à celle d'acides protoniques aqueux (HCl 1 M : 0,11 eV ou 10,6 kJ mole⁻¹).¹³

La Figure 1.2 présente l'absorbance des solutions de polyiodure liquide en milieu liquide ionique obtenues (sans solvant) à partir de I_2 et de HMIm-I (contenant le couple rédox I/I_3^- où le triiodure est solvato par des unités d'iode) pour des fractions molaires de I_2 de 0,01 à 0,8.¹² Les longueurs d'onde ont été transformées en énergie afin de visualiser les énergies de la bande interdite du semi-conducteur accessibles avec les polyiodures et de comparer avec les systèmes électrolytiques étudiés dans ce mémoire. Les triiodures (I_3^-) absorbent à 3,3 eV (376 nm) et à 4,25 eV (292 nm)⁷, tel que montré à la Figure 1.2 pour la fraction molaire $X(I_2)$ de 0,01. La coloration est attribuée à la dissociation de I_3^- ($I_3^- + h\nu \rightarrow I_2^* + I^-$)¹². À cette fraction molaire, l'électrolyte laisse passer les quanta d'énergie du spectre lumineux plus faible λ que celle des quanta de la bande interdite de 3,2 eV (2,6 eV pour être plus précis).

À mesure que la fraction molaire de I_2 , $X(I_2)$, augmente, la solution devient plus colorée et le courant cathodique de retour (réduction du triiodure en iode) de la pile solaire prend de plus en plus d'importance. À une fraction molaire de 0,01, l'absorbance débute à $\approx 2,8$ eV et atteint un premier maximum à 3,3 eV. En

ⁱ La réaction est réalisée à une température supérieure à la température de la pièce ou à 80°C.

comparaison, à une fraction molaire 20 fois plus grande (0,2), l'absorbance à 2,4 eV présente une pente presque verticale; l'électrolyte laisse passer moins de lumière : le courant de retour diminue le photocourant de moitié entre 2,4 eV et 3,5 eV¹². À la fraction molaire de 0,5, le photocourant est presque nul entre 1,6 et 4,0 eV¹² et l'absorbance commence à 1,9 eV. Finalement, à la fraction molaire de 0,8, l'absorbance commence à 1,6 eV et le photocourant présente un fort courant de retour cathodique.¹² D'autres iodures, tels l'iodure 1,3-éthylméthylimidazolium et l'iodure de 1-butylpyridinium, produisent avec l'iode des courants cathodiques semblables à la fraction molaire $X(I_2)$ de 0,8.¹²

Lorsque l'iode est en excès dans les polyiodures liquides, la concentration effective de I^- du couple rédox I^-/I_3^- est presque nulle, et selon le principe de Le Châtelier, la réaction de retour sera favorisée par la présence de l'espèce oxydée I_3^- en excès. De plus, selon Matsuda et Matsumoto¹², comme I_2 agit comme un bon accepteur d'électron, la donation d'électrons du colorant photo-excité à I_2 est probablement plus favorable que l'injection d'électrons de ce colorant photo-excité au film de TiO_2 ou au substrat de verre conducteur. Ainsi, le courant de retour peut circuler.

L'utilisation du couple rédox I^-/I_3^- de polyiodures liquides n'offre pas d'autres choix dans le design de la pile Grätzel que l'illumination par l'arrière de l'électrode de TiO_2 , à cause de l'absorbance et de l'opacité de l'électrode auxiliaire de platine qui agissent comme un filtre de la lumière incidente.^{5,12} La réaction de retour réduit le rendement de conversion d'énergie de la cellule puisque les électrons injectés dans la bande de conduction du semi-conducteur ont beaucoup plus de difficulté à se rendre à l'électrode auxiliaire de Pt. Il est bon de mentionner que la toxicité des liquides ioniques comme solvants commence à peine à être connue : par exemple, le HMI-m-I est beaucoup plus toxique que les solvants conventionnels, ayant une écotoxicité $\log(EC_{50})$ de $\approx 0,81$, tel que présenté au Tableau 1.3 plus loin dans le texte.^{39,40}

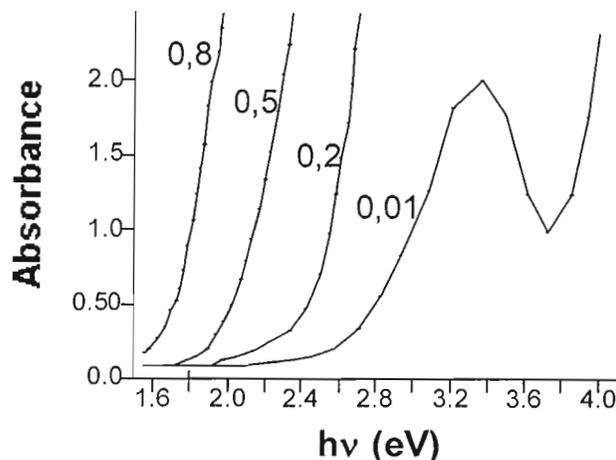


Figure 1.2 Absorbance d'une solution contenant le couple rédox I/I_3^- pour des solutions de composition de 0,01 à 0,8 en fraction molaire en iode (I_2). L'iodure de 1,3-hexylméthylimidazolium (HMIIm-I) sert de solvant.¹²

1.2.2 Cellules photovoltaïques électrochimiques de type Marsan

Au laboratoire Marsan, comme dans d'autres laboratoires, a été développé un type de pile utilisant des semi-conducteurs de plus petites bandes interdites (1,4 à 2,4 eV) ne nécessitant pas l'emploi de colorants pour absorber la lumière visible du spectre solaire (Figure 1.3). Les semi-conducteurs qui peuvent être utilisés pour capter les photons sont par exemple le CdS, le CdSe et le CdTe, possédant une bande interdite de 2,4 eV, 1,7 eV et 1,4 eV, respectivement. Le mode de fonctionnement détaillé d'une telle CPE utilisant un semi-conducteur de type n est présenté par Dochia.¹⁴ Les milieux électrolytiques développés doivent laisser passer les quanta du spectre lumineux ayant une énergie plus élevée que celle de la bande interdite pour qu'un électron soit promu efficacement de la bande de valence à la bande de conduction sous irradiation d'un photon; l'énergie solaire peut alors être transformée directement en énergie électrique. Cet électron promu dans la bande de conduction est dirigé vers l'intérieur du semi-conducteur, passe par un contact ohmique jusqu'au circuit électrique extérieur avant de se rendre à l'électrode auxiliaire (la cathode) pour réduire une espèce oxydée du couple rédox contenu dans le milieu électrolytique. À l'anode, l'état original du semi-conducteur est

restauré par la donation d'un électron via l'oxydation d'une espèce réduite du même couple rédox. Par ailleurs, lorsque des photons possédant des quanta d'énergie plus faible que celle de la bande interdite du semi-conducteur sont employés, l'énergie lumineuse ou solaire est tout simplement dissipée en chaleur.

La cellule photovoltaïque de type Marsan se distingue de la grande majorité des cellules utilisant un semi-conducteur de type n par l'utilisation d'un milieu électrolytique très peu coloré et d'une électrode auxiliaire de CoS transparente¹⁵ qui laissent passer la lumière. Ainsi, le matériau semi-conducteur capte les rayons lumineux après que ces derniers aient traversé l'électrolyte, permettant ainsi d'illuminer la cellule par l'avant. Les électrons promus dans la bande de conduction

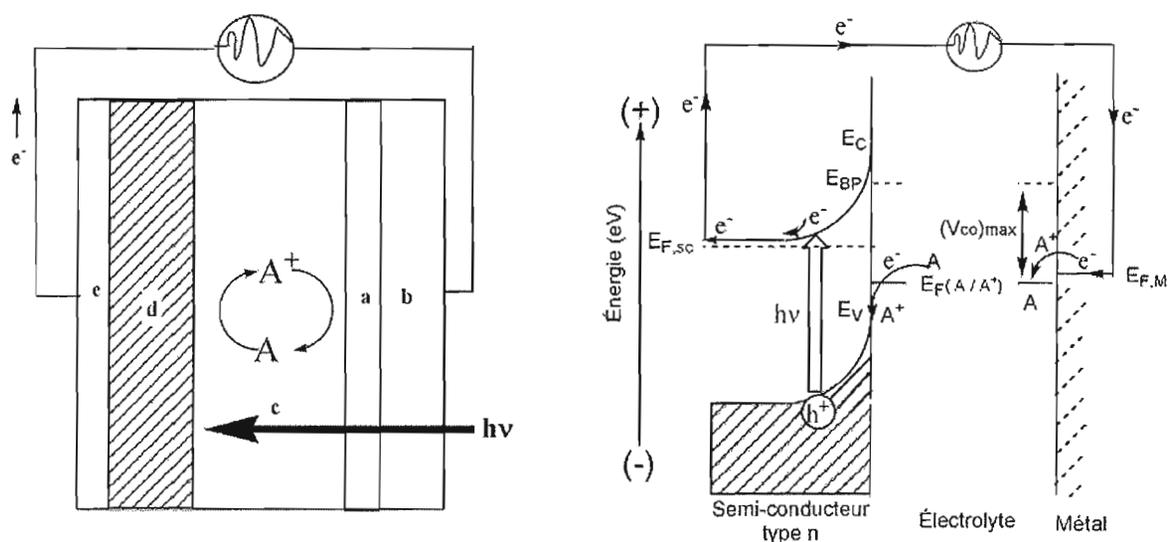


Figure 1.3 À gauche, cellule photovoltaïque électrochimique de type Marsan utilisant un semi-conducteur de type n avec la particularité que la lumière traverse le milieu électrolytique : a : catalyseur en couche mince (CoS) transparent; b : verre conducteur (ITO, oxyde d'indium dopé à l'étain); c : électrolyte contenant le couple rédox; d : semi-conducteur de type n en couche mince; e : substrat conducteur. À droite, diagramme d'énergie: E_V : haut de la bande de valence; E_C : bas de la bande de conduction; $E_F(A/A^+)$: niveau de Fermi de l'électrolyte; $E_{F,sc}$: niveau de Fermi du semi-conducteur; $E_{F,M}$: niveau de Fermi de l'électrode ITO; $E_{F,BP}$: niveau de bandes plates du semi-conducteur; h^+ : trou formé par la promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction; $(V_{CO})_{max}$: potentiel en circuit ouvert maximal (photovoltage).

présentent moins de risque de recombinaison, en raison de la présence d'un champ électrique (courbure des bandes) à l'interface semi-conducteur/électrolyte, optimisant théoriquement l'efficacité de conversion de la CPE.

Le problème de transparence du couple rédox ayant de bonnes propriétés électrochimiques a été résolu avec l'utilisation du 5-mercaptop-1-méthyltétrazolate de césium (CsT) et de son disulfure (T_2)¹⁶, ou avec la tétraméthylthiourée et son disulfure de tétraméthylformamidinium.¹⁷ Le problème de la transparence du catalyseur de l'électrode auxiliaire a été résolu par le développement d'un catalyseur de CoS ¹⁵ transparent déposé à la surface d'un substrat d'ITO. Des CPE de configuration n-CdSe // PVdF / DMSO / DMF / CsT / T_2 // ITO et n-CdSe // PVdF / DMSO / DMF / CsT / T_2 // CoS / ITO ont été réalisées. Une étude préliminaire sous illumination polychromatique à une puissance incidente de 100 mW cm^{-2} a permis l'observation d'un photocourant beaucoup plus élevé ($2,56 \text{ mA cm}^{-2}$) en présence de CoS contre $0,12 \text{ mA cm}^{-2}$ en son absence. Cette augmentation du photocourant grâce au CoS a permis d'obtenir un rendement de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique de 0,40% (non-optimal), soit une amélioration d'un facteur 56 par rapport à une cellule ne contenant pas de CoS.¹⁸ Le problème d'évaporation du solvant, dû à la présence de pression de vapeur des systèmes électrolytiques, n'est cependant pas résolu. Deux alternatives peuvent être explorées dans le présent mémoire : l'utilisation de liquide ionique en remplacement des solvants conventionnels ou l'utilisation d'un couple rédox qui s'auto-solvate et qui est liquide à la température ambiante. Utilisant la technologie des liquides ioniques, de nouveaux types de thiourée ayant un point de fusion plus bas seront développés et leur disulfure de formamidinium sera associé à un anion acide pour favoriser des températures de transition vitreuse et de fusion plus basses. Ces nouveaux couples rédox devront conserver un point d'ébullition élevé pour éviter les fuites sous forme de vapeur.

1.2.3 Classification des solvants

Les solvants qui sont liquides à la température de la pièce et à la pression atmosphérique sont les plus utiles parce qu'ils sont facilement manipulables, mais aussi parce que les mesures et les réactions sont réalisables à une température inférieure ou égale à la température ambiante.¹⁹

L'habilité d'un liquide à dissoudre un solide ionique dépend fortement de sa constante diélectrique, ϵ_r . La force d'attraction (F) entre les cations et les anions immergés dans un milieu de constante diélectrique ϵ_r , défini comme le rapport de la permittivité du milieu sur la permittivité du vide ($\epsilon_0 : 8,85419 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$)²⁰, est inversement proportionnelle à cette constante tel que décrit par l'équation 1.6 :¹⁹

$$F = \frac{q_+ q_-}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r^2} \quad 1.6$$

où q_+ et q_- représentent respectivement la charge du cation et celle de l'anion, et r est la distance de séparation de ces ions. Ainsi, l'eau ($\epsilon_r = 82$) réduit de beaucoup la force d'attraction entre les cations et les anions. Les solvants avec des constantes diélectriques plus faibles sont moins capables de dissoudre les substances ioniques.¹⁹ La constante diélectrique des solvants influence la viscosité et la conductivité des solutions. Au Tableau 1.1 sont présentés les solvants les plus utilisés avant le développement des liquides ioniques, avec leur constante diélectrique et leur viscosité à 25°C, et leur plage de température en phase liquide.

Les solvants sont présentés en valeur croissante de leur constante diélectrique ϵ_r , allant de 2 pour le cyclohexane à 95 pour l'éthylènegarbonate. La viscosité des solvants conventionnels varie entre 0,347 cP (acétonitrile) et 3,142 cP pour le HMPA.

Tableau 1.1 Propriétés de différents solvants conventionnels utilisés

Solvant	Constante diélectrique, ϵ_r à 25°C	Viscosité à 25°C (cP)	Température d'utilisation (°C)
Cyclohexane	2,02 ²¹	0,901 ²²	6,5 à 80,7 ²³
Tétrachlorométhane	2,23 ²¹	0,893 ²²	-23 à 76,5 ²³
1,1,1-Trichlorométhane	7,53 ²¹	0,539 ²² 0,542 ²³	63,5 à 61,7 ²³
Dichlorométhane	8,93 ²¹ ; 9 ¹⁹	0,417 ^{23,22}	-97 à 40 ²³
Hexaméthylphosphoramide (HMPA)	30 ¹⁹	3,142 ²²	8 à 230 ²³
Acétonitrile	38 ¹⁹	0,347 ²²	-45 à 82 ²³
Diméthylformamide (DMF)	38 ¹⁹	0,843 ²²	-61 à 153 ²³
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	47 ¹⁹	1,968 ²²	18 à 189 ²³
Propylèncarbonate	66,1 ^{19,16,24}	2,51 ²⁵	-55 à 240 ²³
Eau	78 ²¹ ; 82 ¹⁹	0,8904 ²³	0 à 100 ²³
Éthylèncarbonate	95,3 ^{16,24}	1,86 ^{a,25}	37 à 243 ²³

a : 40°C

L'habilité d'un solvant à conserver un soluté en solution dépend considérablement de son habilité à solvater les particules dissoutes et à interagir avec elles d'une manière quasi-chimique. La constante diélectrique et l'habilité à solvater les ions sont des propriétés reliées bien qu'il n'y ait pas de corrélation quantitative. Plus une molécule de solvant tend à être polaire, plus sa constante diélectrique tend à être grande. En même temps, plus une molécule est polaire, meilleure est son habilité à utiliser ses régions négative et positive pour solvater les cations et les anions. La solvatisation de cations simples est principalement un processus de formation de complexes dans lesquels les ligands sont des molécules de solvant.¹⁹

La première classe de solvants est celle des *solvants protiques*, qui contiennent des protons ionisables, et ces solvants sont plus ou moins acides tels l'eau et les acides minéraux. Les solvants protiques ont la caractéristique de s'autodissocier.¹⁹

Les *solvants aprotiques* (qui ne contiennent pas de protons ionisables) se divisent en quatre sous-classes :

- 1- les *solvants non-polaires* ou faiblement polaires, qui sont des liquides non-dissociés qui solvatent peu, tels le tétrachlorure de carbone et les hydrocarbures. Leur principale valeur en chimie est le rôle minimal qu'ils jouent comme solvants dans les réactions menées;
- 2- les *solvants non-ionisés* mais fortement solvatants (généralement polaires), tels l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le tétrahydrofurane (THF) et le diméthylformamide (DMF). Ce sont des molécules aprotiques pour lesquelles aucun équilibre de dissociation n'est connu et en même temps qui solvatent fortement les ions. La plupart d'entre elles solvatent les cations en utilisant la charge négative sur l'atome d'oxygène;
- 3- les *solvants hautement polaires et autoionisants*, tels les composés interhalogènes comme le BrF_3 et le IF_5 , ou l'oxyde de trichlorophosphine (POCl_3);
- 4- et finalement les *liquides ioniques* qui sont un cas extrême de solvants aprotiques et autoionisants. Pour ces solvants, prédomine la forme ionique sur la forme neutre qui est de concentration négligeable.¹⁹ Tous les liquides ioniques sont miscibles avec des liquides de moyenne à grande constante diélectrique, tels les petits alcools et les cétones, le dichlorométhane ($\epsilon_r=8,93$) et le THF ($\epsilon_r=7,58$); l'acétate d'éthyle ($\epsilon_r=6,02$) est la limite inférieure approximative de la constante diélectrique. Les liquides ioniques sont immiscibles avec les alcanes, le toluène et le diéthyléther ($\epsilon_r=4,33$).²⁶ En général, les liquides ioniques ont des densités plus grandes que 1,0, et ainsi constituent la phase inférieure dans la plupart des systèmes biphasés. Ils sont également généralement assez visqueux comparés aux solvants organiques conventionnels, ce qui signifie que la séparation de phases avec les solvants organiques est souvent plus rapide que lorsque les deux solvants sont de viscosité semblable.²⁷ Les viscosités à température ambiante sont plus grandes de deux ordres de grandeur ou plus pour les liquides ioniques de type dialkylimidazolium d'anion fluoré que celles trouvées pour la plupart des liquides organiques traditionnels (solvants). Ils sont plus comparables

à la viscosité d'une huile typique. À une température donnée, ces liquides ioniques sont plus visqueux que l'huile de soja, mais légèrement moins visqueux que la glycérine.²⁸ Les liquides ioniques sont généralement considérés comme polaires mais faiblement coordonnés. Un ion non-coordonné signifie que le site actif sera très accessible aux substrats organiques en synthèse et que n'ayant pas de sphère de solvation, l'énergie d'activation s'en trouvera abaissée dans les processus électrochimiques d'oxydoréduction.²⁷

1.2.4 Solubilité des macromolécules encombrées et peu basiques

Un modèle a été développé par Kamlet *et al.*²⁹ pour la solubilisation des molécules encombrées et peu basiques telles les liquides ioniques, les disulfures de tétraalkylformamidinium et les thiourées. Pour ces molécules, des trois facteurs qui influencent la solubilité, plus important encore que les termes dipolaire et de liaisons hydrogène est le facteur cavité (δ_H^2) (paramètre de solubilité de Hildebrand) qui est la densité de l'énergie cohésive d'un solvant ou l'énergie qu'il faut fournir pour créer une cavité pour y insérer un soluté. Ce facteur s'accroît avec l'augmentation du volume molaire du soluté.²⁹ Pour l'énergie de solubilisation d'autres types de solutés, telle que présentée aux équations de Kamlet *et al.*²⁹, le terme dipolaire π^* (dipolarité-polarisabilité) et les deux termes pour les liaisons hydrogène, α (acidité de la liaison hydrogène) et β (basicité de la liaison hydrogène ou "Hückel resonance integral"), sont pris en compte.

1.2.5 Qualités recherchées d'un solvant pour des réactions électrochimiques et pour une application dans une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE)

Un bon solvant pour les réactions électrochimiques doit rencontrer plusieurs critères. Puisque ces réactions impliquent des substances ioniques, une constante diélectrique supérieure à 10 est désirable. Ce solvant doit avoir une grande plage de potentiel où il n'y a aucune réaction de réduction ou d'oxydation. L'acétonitrile, par

exemple, est largement utilisé pour dissoudre des composés organométalliques ou des sels contenant de gros ions alkylammonium qui sont insuffisamment solubles dans l'eau. L'eau, à cause de sa grande constante diélectrique et de son habilité à solvater, est un solvant largement utilisé en électrochimie; les liquides ioniques, pour leur part, sont de plus en plus employés.

Les deux propriétés les plus pertinentes pour un solvant non-aqueux sont sa basicité et son acidité de Lewis, i.e. leurs propriétés de donneur et d'accepteur. L'utilisation de paramètres pour décrire les interactions solvant-soluté ionique sont d'intérêt.³⁰ Les anions de faible basicité, à cause de leurs faibles interactions avec les cations (acides de Lewis), sont moins portés à former des paires d'ions. La faible formation de paires d'ions amène de grandes conductivités ioniques, de faibles viscosités et de faibles points de fusion.^{30,31} Les désavantages associés aux milieux électrolytiques avec solvant conventionnel pour application dans les batteries et piles solaires incluent la corrosion, les fuites et le fait que les molécules de solvant empêchent en partie le déplacement des ions.³²

Les liquides ioniques ont des propriétés exceptionnelles pour les cellules photovoltaïques électrochimiques, soit leur tolérance aux hautes températures sous illumination solaire, leur résistance au gel aux basses températures ambiantes, leur propriété d'être inerte électrochimiquement et chimiquement envers une panoplie de matériaux intégrés dans les dispositifs, leur grande conductivité ionique, leur propriété de solvant ininflammable et non-volatil pour une application sécuritaire, leur tolérance aux microfuites en raison des pressions de vapeur négligeables au chauffage et leur caractère hydrophobe pour minimiser la dissolution de l'eau dans le solvant.⁸ De plus, selon Seddon³³, ils suppriment les réactions de dissociation, de dismutation et de dégradation, et l'environnement ionique tend à allonger la durée de vie des espèces qui sont normalement instables dans les solvants moléculaires organiques.

1.2.6 Avantages des liquides ioniques comme solvants

Les liquides ioniques ont plusieurs propriétés désirées: à l'état liquide, ils sont généralement de bons conducteurs et dans plusieurs cas, ils possèdent une large fenêtre de stabilité électrochimique (Tableau 1.2 plus loin dans le texte) et une grande stabilité thermique (Appendice 2).³⁴

Les liquides ioniques étant presque entièrement composés d'ions, ils possèdent, comme mentionné précédemment, des pressions de vapeur négligeables (non-mesurables) permettant de réduire les fuites dans les batteries et cellules photovoltaïques. Ceci signifie qu'ils n'émettent aucun composé organique volatil et présentent la possibilité, lorsqu'utilisés comme solvant de réaction, de déplacer des produits par distillation sans contamination par le solvant. Plus coûteux que les solvants conventionnels, les liquides ioniques sont rentabilisés par leur réutilisation.²⁷

Dans la compréhension courante, les liquides ioniques organiques contiennent de grands cations organiques, avec une variété d'anions, et fondent à une température inférieure à 150°C. Il est plus intéressant de travailler avec des liquides ioniques qui ont une phase liquide à la température ambiante, nommés liquides ioniques de température ambiante.²⁸ Les liquides ioniques considérés dans ce mémoire sont uniquement de cette classe.

Les liquides ioniques, tels que ceux à base des cations organiques d'imidazole, de pyrrolidinium, d'ammonium quaternaire, de composés aromatiques hétérocycliques et de dérivés des produits naturels, sont d'intérêt pour une variété d'applications électrochimiques de même que comme médium (solvant) pour des réactions organiques et des analyses spectroscopiques.^{28 27} Le cation d'éthylméthylimidazole présente un moment dipolaire (1,76 D)³⁴ qui le rend propre à former des liquides ioniques à température ambiante.

Normalement, les sels sont caractérisés par des points de fusion élevés causés par de fortes liaisons ioniques dans le réseau cristallin. La formation de sels à faible point de fusion est favorisée par les conditions suivantes: (i) le cation et l'anion ont une charge unitaire; (ii) le cation et l'anion sont volumineux, et (iii) la charge est délocalisée sur de grands ions ou des ligands lui servent d'écran.¹³

Des liquides ioniques à basse température de fusion peuvent être conçus par la combinaison des espèces cationique et anionique permettant de produire des sels qui ont de basses énergies de réseau grâce en grande partie à des cations asymétriques et à des anions très faiblement basiques.²⁸ Les sels contenant les anions bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (symbolisé [TFSI]⁻), [BF₄]⁻, [SO₃CF₃]⁻, [PF₆]⁻ et [CH₃COO]⁻ complexent faiblement, présentent des interactions ioniques faibles et manifestent un point de fusion généralement inférieur comparé aux sels contenant des anions qui interagissent fortement, comme les composés halogénés analogues (Appendice 2). Ainsi, les sels contenant l'anion [TFSI]⁻ voient leur point de fusion diminuer d'environ 100°C.³²

1.2.7 Stabilité électrochimique des liquides ioniques

La décomposition électrochimique irréversible du cation à la cathode et de l'anion à l'anode limite l'utilisation des liquides ioniques.³⁴ Les réactions d'oxydoréduction des couples rédox qui y sont incorporés sont limitées à l'intérieur de la plage de potentiel de stabilité des liquides ioniques. Le Tableau 1.2 montre les plages de stabilité électrochimique pour cinq sels contenant le cation éthylméthylimidazolium (EMI⁺). De ces sels, le EMI-TFSI montre la plus grande plage de stabilité. Les liquides ioniques EMI-CF₃CO₂ et EMI-F 2,3HF présentent une limite de stabilité en oxydation moins étendue.

Tableau 1.2 Stabilité électrochimique de liquides ioniques contenant le cation EMI⁺

(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻ (TFSI ⁻)	CF ₃ SO ₃ ⁻	CF ₃ CO ₂ ⁻	(CN) ₂ N ⁻ (DCA ⁻) ^a	(F 2,3HF) ⁻
-2,0 à 2,5 V vs I ⁻ /I ₃ ^{-26,c}	-2,0 à 2,0 V vs I ⁻ /I ₃ ^{-26,c}	-1,0 à 1,0 V vs I ⁻ /I ₃ ^{-26,c}	-1,9 à 1,0 V vs Ag/Ag ^{+35,b}	-2,0 à 1,0 V vs Fc/Fc ^{+36,c,d}
-1,5 à 3,0 V vs ENH ^{e,f}	-1,5 à 2,5 V vs ENH ^{e,f}	-0,5 à 1,5 V vs ENH ^{e,f}	g	-1,6 à 1,4 V vs ENH ^{e,f}

a : hygroscopique et complètement miscible à l'eau; b : sur carbone vitreux; c : sur platine; d: ferrocène-ferricinium; e : ENH, électrode normale d'hydrogène; f : calculé à partir du potentiel standard des couples Fc/Fc⁺, 0,400 V vs ENH et I⁻/I₃⁻, 0,536 V vs ENH²³; g : le potentiel standard correspondant de l'électrode Ag/Ag⁺ utilisée n'a pas été trouvé.

1.2.8 Effet du contenu en eau, hydrophobicité et toxicité

Les anions hydrophiles (par exemple, chlorure et iodure) produisent des liquides ioniques qui sont miscibles dans n'importe quelle proportion avec l'eau mais, à l'enlèvement d'une certaine quantité d'eau de la solution, illustrent leur grande sensibilité sur les propriétés physiques comme la température de fusion. En comparaison, pour les liquides ioniques contenant des anions plus hydrophobes (par exemple, [PF₆]⁻ et [(CF₃SO₂)₂N]⁻), l'enlèvement de l'eau a un effet moindre sur les propriétés physiques. L'hydrophobicité de sels de même cation devrait augmenter en fonction de l'anion dans l'ordre : [Cl]⁻ < [I]⁻ < [PF₆]⁻ < [BF₄]⁻ < [(CF₃SO₂)₂N]⁻.²⁸ La facilité de séchage des sels liquides à température ambiante est différente de celle des sels métalliques, tels les chlorures à plus haut point de fusion, qui forment des hydrates thermodynamiquement stables qui sont beaucoup plus difficiles à déshydrater.³⁷ L'hydrophobicité du sel liquide, due à la substitution de l'anion, pourrait être un paramètre important dans la conception des liquides ioniques à bas point de fusion. Le cas de la série du cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI⁺) avec les anions [Cl]⁻, [I]⁻, [PF₆]⁻, [BF₄]⁻ et [(CF₃SO₂)₂N]⁻ montre une corrélation claire de l'augmentation de l'hydrophobicité avec la diminution du point de fusion : 87°C, 79°C, 60°C, 6°C et -3°C, respectivement (Appendice 2).

Peu de données toxicologiques et écotoxicologiques sont disponibles concernant les liquides ioniques.³⁸ Des équipes de recherche sont actuellement à développer ces données. Les bactéries présentant de très courtes périodes de reproduction servent de modèles de base pour les investigations structure-activité pour les tests futurs pour de plus gros organismes ou des systèmes plus complexes.³⁹ Les bactéries d'eau salée (EC_{50}) servent de modèles pour classifier la toxicité de molécules en milieu aqueux simulant un écosystème (Tableau 1.3). L'effet du contre-ion pour les liquides ioniques n'est pas prononcé, indiquant que la toxicité des liquides ioniques est largement déterminée par la longueur des chaînes alkyles et l'hydrophobicité du cation.^{39,40} Au Tableau 1.3, on note que le cation EMI^+ ($EtMelm^+$) est moins écotoxique que le toluène, le benzène et le phénol, mais plus que le dichlorométhane et le méthanol. La toxicité du $EMI-TFSI$ devrait être un peu plus grande que celle du $EMI-Br$ ou du $EMI-BF_4$, le $TFSI$ étant un peu plus hydrophobe. Le cation HMI^+ ($HeMelm^+$), développé pour les piles Grätzel, est de loin plus toxique que le cation EMI^+ .

Tableau 1.3 Écotoxicité (EC_{50}) de solvants conventionnels et de liquides ioniques par ordre croissant de toxicité^{39,40}

Liquide ionique et solvant organique	Log(EC_{50})
Méthanol	5,00
Acétone	4,29
Dichlorométhane	3,77
BuMelm-Br	3,40
EtMelm-Br	≈3,3 ^a
EtMelm-BF_4	≈3,1 ^a
BuMelm-Cl	2,95
Éthylène glycol	2,79
Benzène	2,03
Toluène	1,50
Phénol	1,49
o-xylène	0,97
HeMelm-Br	0,81
OcMelm-Br	0,07

Note : Bu : butyl; Et : éthyl; Im : imidazolium; He : hexyl; Me : méthyl; Oc : octyl; a : extrapolation de la Figure 3 de la réf. 40.

1.3 Systèmes électrolytiques étudiés et composés de la même famille

La concentration maximale des couples rédox qui ne s'auto-solvent pas est limitée par leur solubilité dans le solvant. Ce dernier pouvant généralement dissoudre difficilement au-delà de 15 % en mole de soluté, il serait intéressant de trouver des couples rédox qui s'auto-solvent, couples rédox dont une des espèces est liquide à température ambiante, et d'étudier leurs propriétés électrochimiques. À part le couple I^+/I_3^- , pas ou peu d'études existent dans la littérature sur ce type d'électrochimie.

Le professeur M. B. Armand (Laboratoire International sur les Matériaux Électroactifs, Département de chimie, Université de Montréal), qui a participé au développement de sels rédox pour les piles de type Grätzel, a eu l'idée de concevoir des couples rédox liquides qui s'auto-solvent et qui pourraient au besoin être dissous dans un liquide ionique. Ces couples rédox doivent être les plus transparents possible pour être utilisés dans le modèle de pile solaire développé par l'équipe du professeur Marsan (Département de Chimie, Université du Québec à Montréal).

La fonction chimique retenue pour la composition de ces couples rédox est la thiourée qui est étudiée pour d'autres applications depuis la fin du 19^e siècle. La thiourée fait partie de la grande famille des composés qui contient une fonction thiocarbonyle. La thiourée a été choisie puisqu'elle devrait permettre de concevoir des espèces oxydées contenant une charge délocalisée sur trois centres (N-C-N), sous forme de dication relié par un pont disulfure, avec deux anions TFSI⁻ [bis(trifluorométhylsulfonyl)imide]. L'objectif est de préparer un dication liquide à température ambiante combiné à l'espèce réduite liquide. L'efficacité de l'anion TFSI⁻ pour transformer des solides en liquides ioniques a déjà été démontrée.²⁶

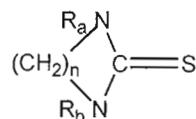
Le projet pouvant potentiellement déboucher sur des applications commerciales, une codification a été établie pour nommer les molécules depuis les travaux de Desjardins¹⁷ et Naas⁴¹, réalisés dans le laboratoire du professeur Marsan. Celle-ci

consiste à attribuer à chacun des couples rédox deux lettres subséquentes de l'alphabet (Tableau 1.4). Le code T est utilisé pour le 5-mercapto-1-méthyltétrazolate et T₂ pour son disulfure dans les articles et mémoires du groupe Marsan. Pour le couple rédox hexaméthylphosphorothioique triamide (G) et son disulfure (H²⁺), la fonction phosphorothioique triamide est souvent comparée aux thiourées⁴² et est utilisée comme antioxydant dans les huiles comme le sont les thiourées.⁴³ Le couple G/H²⁺, présentant des propriétés physiques de basicité (Tableau 1.9 plus loin dans le texte), de température de fusion (Chapitre 3) et d'activité anti- oxydante similaires aux thiourées, sert à élargir le modèle de couple rédox de C=X à P=X, où X=O, S et Se. Nos études se limiteront dans ce mémoire aux composés soufrés.

Tableau 1.4 Codification employée pour nommer les molécules rédox utilisées dans ce mémoire

	Molécule	Nomenclature internationale		Molécule	Nomenclature internationale
A	(Me ₂ N) ₂ CS ou TMTU	tétraméthyl-thiourée	B ²⁺	(A-A) ²⁺ (TFSI) ₂	dithiobis(tétraméthyl-formamidinium) bisTFSI
C	Me ₂ NCSCNEt ₂	1-diéthyl-3-diméthyl-2-thiourée	D ²⁺	(C-C) ²⁺ (TFSI) ₂	dithiobis(1-diéthyl-3-diméthyl-formamidinium) bisTFSI
E	(MeEtN) ₂ CS	1,3-bis(éthylméthyl)-2-thiourée	F ²⁺	(E-E) ²⁺ (TFSI) ₂	dithiobis(1,3-bis(éthylméthyl)-formamidinium) bisTFSI
G	(Me ₂ N) ₃ PS	hexaméthyl-phosphorothioique triamide	H ²⁺	(G-G) ²⁺ (TFSI) ₂	dithiobis(hexaméthyl-phosphorotriamidium) bisTFSI
I	(CH ₂) ₂ (EtN) ₂ CS Thiourée cyclique	1,3-diéthylimidazolidine-2-thione	J ²⁺	(I-I) ²⁺ (TFSI) ₂	dithiobis(1,3-diéthylimidazolidinium) bisTFSI
K	((MeOPr)HN) ₂ CS	1,3-bis(méthoxypropyl)-2-thiourée	L ²⁺	(K-K) ²⁺ (TFSI) ₂	dithiobis(1,3-bis(méthoxypropyl)-formamidinium) bisTFSI

Les thiourées cycliques telles que



seront présentées dans le mémoire sous la forme $(CH_2)_n(R_bN)(R_aN)CS$, où n représente le nombre de groupements méthylènes endocycliques, et R_a et R_b représentent les substituants exocycliques attachés aux azotes.

1.3.1 Toxicité du système électrolytique d'une CPE

Pour une application en pile solaire, toutes les composantes d'une CPE devraient être le moins dommageables possible pour l'environnement et pour l'humain. Un tapis de CPE en couche mince devrait contenir $\approx 0,1$ ml de liquide à une densité de $\approx 1 \text{ g ml}^{-1}$, soit $\approx 0,1$ g de produits. Le plus grand risque serait le bris d'une CPE et l'écoulement du système électrolytique s'il n'est pas stabilisé par un gel. S'il n'y a pas blessure par un élément tranchant, la voie orale serait la voie d'intoxication humaine la plus probable, bien que la voie dermique serait éventuellement à considérer. Un survol de la littérature de l'activité pharmacologique connue pour les molécules étudiées a été fait. La thiourée et l'urée ne présentent aucune activité pharmacologique significative, ce qui est attribuée à leur solubilité élevée dans l'eau et à leur piètre solubilité dans les lipides. La tétraméthylthiourée (A) et l'imidazolidine-2-thione en solution aqueuse, administrées oralement en dose unique à des rates non-enceintes, présentent une dose létale médiane (LD_{50}) de 500 mg kg^{-1} et 1000 mg kg^{-1} , respectivement.⁴⁴ En supposant un métabolisme humain semblable à celui du rat, pour un enfant de 20 kg, la dose létale médiane serait respectivement de 10 et 20 g, soit beaucoup plus que l'écoulement de la CPE prévu. On peut penser que les thiourées C et E auront une LD_{50} orale similaire à celle de A. La LD_{50} par injection de la diéthylimidazolidine-2-thione (I) est de 300 mg kg^{-1} ⁴⁵, ce qui correspond à 3 g pour un enfant de 20 kg, difficilement injectable sans seringue. Advenant l'utilisation de liquides ioniques dans la CPE que nous développons, comme pour les piles Grätzel, le EMI-TFSI devrait présenter, selon le Tableau 1.3, une toxicité similaire au BMI- PF_6 (buthylméthylimidazolium- PF_6) qui présente une LD_{50} orale pour les rats de 300 à 500 mg kg^{-1} ⁴⁶, soit ≈ 6 à 10 g de produit pour un enfant de 20 kg. EMI-TFSI serait en conséquence 4 fois plus toxique que les

thiourées étudiées, mais 400 fois moins toxique que le HMIIm-I employé dans les piles Grätzel (EC_{50} du Tableau 1.3) en posant une toxicité humaine similaire à l'écotoxicité.

Un produit est tératogène lorsque son action sur un embryon d'un être vivant le transforme en un monstre.⁴⁷ Pour les thiourées en général, la présence de l'anneau d'imidazolidine est essentielle pour produire un effet tératogène. L'activité se perd par le remplacement de l'hétéroatome de soufre par l'oxygène. Les thiourées n'ayant pas de cycle à cinq ou sans cycle ne présentent pas d'activité tératogène.⁴⁸ Le remplacement des azotes des fonctions amino par des soufres fait également perdre l'activité tératogène.⁴⁸ L'imidazolidine-2-thione présente, en une seule dose orale aqueuse de 250 mg kg^{-1} ⁴⁴, un effet à 100% tératogène pour des rates enceintes. Pour une femme enceinte de 45 kg, 11 g administrés oralement auraient cet effet.

Les études visent à synthétiser des espèces pouvant s'auto-solvater et à déterminer les paramètres qui améliorent la performance d'une CPE. Les couples rédox G/H^{2+} et I/J^{2+} seront utilisés pour être comparés aux couples dont la thiourée est non-cyclique, tels que C/D^{2+} , E/F^{2+} et K/L^{2+} , quitte à être modifiés en ne retenant que les propriétés structurales et physiques utiles pour une CPE et en utilisant un gel pour empêcher l'écoulement des produits. Les résultats exploratoires sur ces cinq couples rédox et ceux tirés de la littérature, présentés en introduction et en appendices, préciseront les propriétés de thiourées cycliques et non-cycliques permettant d'orienter les recherches futures.

1.3.2 Différences structurales des composés thiocarbonyles: spectroscopie UV-visible et identification des bandes

Les CPE de type Marsan demandent des couples rédox transparents dans la bande d'énergie des photons devant être captés par le semi-conducteur de bande interdite comprise entre 1,4 et 1,7 eV.

Le Tableau 1.5 et le Tableau 1.6 présentent les bandes d'absorption du spectre UV-visible pour des composés thiocarbonyles en général et pour des thiourées, respectivement. La position des bandes varie un peu selon le solvant utilisé.

La dépendance au solvant et l'intensité de la bande I suggèrent une transition $n \rightarrow \pi^*$ qui est la transition de la paire d'électrons libres de l'atome de soufre à une orbitale antiliante π^* .⁵⁰ Cette transition énergétique du groupe thiocarbonyle

Tableau 1.5 Classification des bandes d'absorption électronique de composés thiocarbonyles^{49,50}

Composés thiocarbonyles	Bande type I λ_{\max} (nm) et $h\nu$ (eV)	Bande type II λ_{\max} (nm) et $h\nu$ (eV)	Bande type III λ_{\max} (nm) et $h\nu$ (eV)	Bande type IV λ_{\max} (nm) et $h\nu$ (eV)
$(R)_2C=S$ ^{49,50} (cyclohexanethione)	504 (2,46)			
$MeSC=SEt$ ^{49,50}	460 (2,70)		306 (4,05)	
$(MeS)_2C=S$ ^{49,50}	429 (2,89)		303 (4,09)	238 (5,21)
$EtOC=SMe$ ^{49,50}	377 (3,29)		241 (5,14)	
$R_2NC=SR$ ^{49,50}	365 (3,40)	272 (4,56)		
$EtOC=SSMe$ ^{49,50}	357 (3,47)		278 (4,46)	221 (5,61)
$R_2NC=SSR$ ^{49,50}	343 (3,61)	277 (4,48)	228 (5,44)	
$((Me)_2N)_2C=S$ (A) ^{49,50}	330 (3,76)	262 (4,73)	242 (5,12)	220 (5,64)
$(CH_2)_2(MeN)_2C=S$ ⁵¹	288 (4,31) (Épaul.)	247 (5,02)	228 (5,44) (Épaul.)	213 (5,82)
$(CH_2)_2(HN)_2C=S$ ^{51,52}	a	a	235 (5,28)	210 (5,90)
$(R_aR_cN)(R_bR_dN)_2C=S$ ^{49,50} (di et trisubstituées)	295 (4,20) (Épaul.)	251 (4,94)	228 ⁵¹ (5,44)	211 (5,88)
$R_2NC=SOR$ ^{49,50}	286 (4,34) (Épaul.)	247 (5,02)		

L'absence de bande est due à des absorbances trop faibles ou à leur absence dans la littérature consultée. a : Ces bandes sont toujours absentes dans le cas des thiourées cycliques selon Behringer et Meier⁵².

augmente avec l'habilité des substituants à donner des électrons.⁵³ La bande II est associée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ qui met en jeu les atomes de soufre et de carbone C=S.^{51,54,55,56,57} Les bandes III et IV sont attribuées respectivement à une transition $n \rightarrow \alpha^*$ d'hétéroatomes, mettant en jeu une forte participation des orbitales d, et à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ d'hétéroatomes en α du thiocarbonyle.^{53,51} Les thiourées cyclisées protonées de cycle de 5 à 12 présentent uniquement les bandes III et IV pour les transitions $n \rightarrow \alpha^*$ (235 nm, 5,28 eV) et $\pi \rightarrow \pi^*$ (210 nm, 5,90 eV) des azotes des cycles à cinq.⁵² Leurs coefficients d'extinction ϵ sont très faibles (0,15 pour la bande III et 0,09 pour la bande IV)⁵² comparés à ceux des thiourées cycliques disubstituées (épaulement pour les bandes I et III, 20 300 pour la bande II et 9 000 pour la bande IV)⁵¹, ce qui montre que les protons bloquent ces transitions.

À la lumière des énergies d'absorption, les espèces réduites des composés thiocarbonyles et thiourées cycliques et non-cycliques sont transparentes au passage des photons vers le semi-conducteur pour les CPE de type Marsan.

Tableau 1.6 Effet de la substitution sur la fonction thiourée sur l'énergie de transition des bandes UV dans le diéthyléther⁵³

Thiourées	Bande type I λ_{\max} (nm) et $h\nu$ (eV)	Bande type II λ_{\max} (nm) et $h\nu$ (eV)
$((\text{Me})_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$ (A)	324 (3,83)	261 (4,75)
$(t\text{-BuHN})_2\text{C}=\text{S}$	318 (3,90)	257 (4,82)
$(t\text{-BuHN})\text{C}=\text{S}(\text{NHMe})$	310 (4,00)	251 (4,94)
$(\text{H}_2\text{N})\text{C}=\text{S}(\text{NHMe})$	309 (4,01)	251 (4,94)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HN})\text{C}=\text{S}(\text{NHMe})$	307 (4,04)	250 (4,96)
$(i\text{-prHN})_2\text{C}=\text{S}$	306 (4,05)	250 (4,96)
$(\text{EtHN})_2\text{C}=\text{S}$	305 (4,07)	250 (4,96)
$(i\text{-PrHN})\text{C}=\text{S}(\text{NHMe})$	304 (4,08)	250 (4,96)
$(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$	290 (4,28)	253 (4,90)
$(\text{MeHN})_2\text{C}=\text{S}$	290 (4,28)	248 (5,00)

L'absorption des mélanges des couples rédox n'étant pas connue de la littérature, des mesures expérimentales seront faites pour l'étudier et la comparer à celle du couple I/I_3^- des piles de type Grätzel.

1.3.3 Rotamères des thioamides et des thiourées

La structure électronique et les délocalisations sont reliées aux structures moléculaires, aux rotamères et aux moments dipolaires. Les rotamères réfèrent à différentes conformations que peuvent prendre les substituants sur l'azote par rotation autour de liaisons C-N. En deçà d'une température de coalescence, les groupements amino ne peuvent tourner à cause de la grande contribution des formes mésomères b et d de la Figure 1.4 qui confère un fort caractère de liaison double au lien C-N. L'interversion des conformères I et II est lente lorsque l'énergie fournie n'est pas suffisante pour vaincre la barrière de rotation (énergie libre d'activation moyenne, $\Delta\bar{G}^\ddagger$). Les deux conformères peuvent être observés à l'échelle de temps de la RMN, par exemple, en dessous de la température dite de coalescence. À des températures supérieures, la rotation autour du lien C-N devient trop rapide pour pouvoir observer des absorptions distinctes pour les deux rotamères. La rotation peut devenir tout à fait libre (très rapide) à des températures suffisamment élevées. Dans le cas des carboxamides, thiocarboxamides et sélénocarboxamides, les énergie d'activations (Tableau 1.7) sont suffisamment élevées pour que les deux rotamères soient observables par RMN. Les molécules sont alors considérées comme planaires.^{58,59} Il en est de même pour la thioacétamide, la thiourée ou la diméthylthiourée où la contribution des formes limites I et III est importante (Figure 1.5).^{60,61}

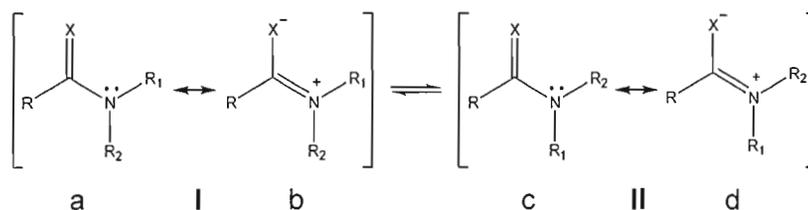


Figure 1.4 Conformères caractérisés par RMN.⁶² L'atome X représente l'oxygène, le soufre ou le sélénium.

La somme des rayons de van der Waals de deux atomes est la plus petite distance d'approche entre deux atomes non-liés, telle celle entre un hétéroatome X (X : O, S, Se) et un atome des substituants R_1 et R_2 (Figure 1.4 et Figure 1.5), qui doit passer près de l'hétéroatome lors de la rotation du lien CN ou près d'un autre atome d'une autre molécule en phase condensée. Cette distance est déterminée par l'équilibre entre les forces d'attraction et de répulsion de van der Waals. La nature de l'hétéroatome a un impact sur l'énergie d'activation de la rotation du lien CN : l'accroissement du rayon de van der Waals de l'hétéroatome (O: 1,40 Å < S: 1,85 Å < Se: 2,00 Å) augmente les forces de répulsion vis-à-vis un atome voisin non-lié et cet accroissement permet aussi une meilleure délocalisation des électrons π de l'azote, tel qu'illustré par un lien C-N plus court pour une thioamide comparé à une amide.⁶² La barrière d'énergie de rotation augmente selon l'hétéroatome dans l'ordre O<S<Se.^{62,19} Le Tableau 1.7 en montre plusieurs exemples, tel $(C_6H_5)C=XN(CH_3)_2$ pour lequel X est O, S ou Se. De plus, le Tableau 1.7 montre, qu'en général, l'ajout d'une deuxième fonction amino abaisse l'énergie d'activation de rotation du lien C-N des fonctions Xamide et Xurée, où X représente un atome d'oxygène, de soufre ou de sélénium.

Lorsqu'un groupement amino d'une thiourée est en rotation, l'autre groupement amino se conjugue plus fortement avec le groupe Xcarbonyle (X : O, S ou Se), abaissant ainsi l'énergie de l'état de transition. Ceci est démontré par la surestimation de la barrière d'énergie de rotation d'une thiourée basée sur l'addition de l'énergie libre d'activation pour vaincre la barrière de deux liaisons C-N comme dans une amide, l'énergie requise étant inférieure pour une thiourée.⁷⁰

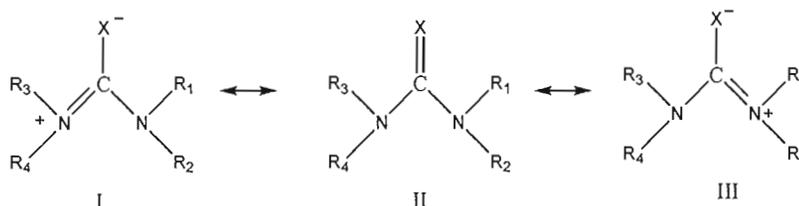


Figure 1.5 Structure de résonance proposée pour la Xurée. X représente un hétéroatome d'oxygène, de soufre ou de sélénium.

Tableau 1.7 Énergie libre d'activation pour la rotation du lien C-N pour une série de composés Xamides et Xurées, où X équivaut à O, S ou Se

Composés	$\Delta\bar{G}^\ddagger$ (kJ mole ⁻¹) ^a		
	X=O	X=S	X=Se
HC=XN(CH ₃) ₂	86,2 ⁶³	92,1 ⁶³	
CH ₃ C=XN(CH ₃) ₂	77,5 ⁶³	86,7 ⁶³	95,5 ^{62,64}
EtC=XN(CH ₃) ₂	69,9 ⁶⁵		
(CH ₃) ₂ CH ₂ C=XN(CH ₃) ₂	67,8 ⁶²	80,8 ⁶²	
CiC=XN(CH ₃) ₂	72,9 ⁶³	79,5 ⁶³	
C ₆ H ₅ C=XN(CH ₃) ₂	67,0 ⁶²	77,0 ⁶²	80,8 ⁶⁴
CH ₃ SC=XN(CH ₃) ₂		67,0 ⁶³	
(NH ₂) ₂ C=X	47,3 ⁶⁶	57,3 ⁶⁶	
CH ₃ HNC=XNH ₂	46,5 ⁶⁷	55,6 ^{66b}	
EtHNC=XNH ₂		55,2 ⁶⁶	
(CH ₃ HN) ₂ C=X		53,1 ⁶⁶	
(CH ₃) ₂ NC=XNH ₂	42,7 ⁶⁷	50,2 ⁶⁶	61,1 ⁶⁶
Et ₂ NC=XNH ₂	41,4 ⁶⁷		
(C ₆ H ₅) ₂ NC=XN(CH ₃) ₂	41 ⁶⁸	49 ⁶⁸	
(EtHN) ₂ C=X		49,0 ⁶⁶	
<i>t</i> -BuHNC=XNHCH ₃		49,0 ⁶⁶	
<i>t</i> -BuHNC=XNH ₂		49,8 ^{66c}	
(<i>i</i> -prHN) ₂ C=X		48,1 ⁶⁶	
(CH ₃) ₂ NC=XNHCH ₃		44,8 ^{66d}	
((C ₆ H ₅)HN) ₂ C=X		43,9 ⁶⁷	
(C ₆ H ₅)(CH ₃)NC=XN(CH ₃) ₂		40 ⁶⁹	
((CH ₃) ₂ N) ₂ C=X	25,5 ^{58,70}	13,4 ⁶³	< 30 ^{71g}
A pour X : S	26,3 ^{67,70e}	26,3 ^{67,70f}	< 33 ⁶⁴
(<i>t</i> -BuHN) ₂ C=X		n.d. ^{66g}	
(Et ₂ N) ₂ C=X	< 33,4 ⁶⁷		
Et ₂ NCXN(CH ₃) ₂ C pour X : S	< 33,4 ⁶⁷		

$\Delta\bar{G}^\ddagger$: Moyenne des énergies pour les molécules disproportionnées; Par RMN : a : Température ambiante; Température de coalescence (T_c) ; b : 0°C et 21°C; c : -45°C et -22°C; d : 38°C et -60°C; e : -133°C; f : -139°C; g : un singulet est observé jusqu'à -120°C (limite de l'appareil).

La substitution sur la thiourée de groupes méthyles (Figure 1.6) a pour effet d'abaisser la barrière d'énergie de rotation. À l'ajout du quatrième groupe méthyle, la tétraméthylthiourée ne peut prendre une structure planaire dû à l'encombrement stérique des groupes méthyles qui se traduit par une diminution de $31,4 \text{ kJ mole}^{-1}$ de $\Delta\bar{G}^\ddagger$. La paire d'électrons des azotes est peu délocalisée à cause de la conformation gauche de ce composé encombré.⁶³ La faible barrière d'énergie d'activation de $13,4 \text{ kJ mole}^{-1}$ ⁶³ (Tableau 1.7) signifie que la position des deux groupes $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - n'est pas fixe dû au mouvement de rotation autour de l'axe $\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$.⁶⁰ De fait, l'énergie d'activation ne fait plus obstacle à la rotation à partir d'environ -120°C pour la tétraméthylthiourée (A), la tétraéthylthiourée et la 1-diéthyl-3-diméthyl-2-thiourée (C).⁵⁸

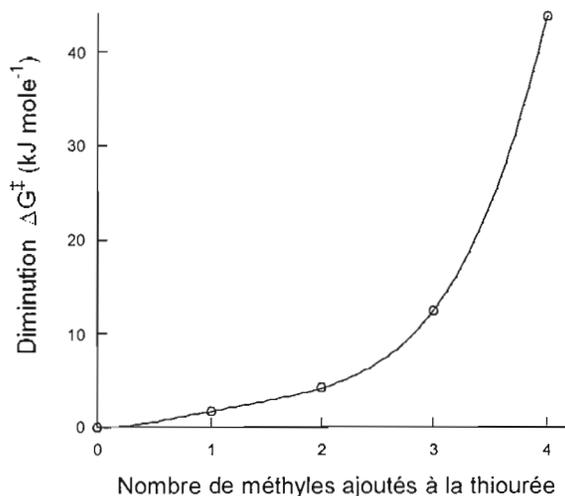


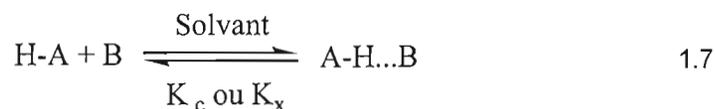
Figure 1.6 Effet de la substitution sur la thiourée de groupes méthyles sur la diminution de l'énergie libre d'activation pour la rotation du lien CN. Graphique construit à partir des données du Tableau 1.7.

1.3.4 Capacité de formation de ponts hydrogène, basicité et moment dipolaire

Pour les thioamides et les thiourées, il existe deux types de bases possibles pour la formation de ponts hydrogène et l'auto-association. Selon la définition de Lewis, une base est un composé donneur d'une paire d'électrons et un acide est un composé accepteur d'électrons.¹⁹ Les fonctions thioamide et thiourée, et la phosphorothioique triamide, ont la possibilité d'être à la fois un acide et une base. La densité électronique sur l'atome de soufre de ces composés en fait une base, tandis qu'un proton sur une fonction amino, capable de mésomérie, en fait un acide. Les thiourées ayant ou pas de proton sur la fonction amino sont appelées respectivement base amphiprotique et base non-amphiprotique⁴². Les thiourées A, C et E, et l'hexaméthylphosphorothioique triamide G, sont non-amphiprotiques tandis que la thiourée K est amphiprotique. Seules les bases amphiprotiques sont capables d'auto-association. Une base amphiprotique serait désavantagée comme électrolyte auto-solvatant et comme couple rédox qui se veut le plus dissocié possible.

Les thiourées sont des ligands et sont connues pour former des complexes de transfert de charge avec des composés accepteurs d'électrons comme les ions métalliques ou l'iode moléculaire.⁷² Certains auteurs ont classifié la basicité des thiourées en ne considérant que la formation de ponts hydrogène, autant pour les bases amphiprotiques que pour les bases non-amphiprotiques, pour usage lors du développement de médicaments.^{42,21,73} Bien que leurs travaux mentionnent que les modèles sont encore en développement, ils peuvent toutefois servir qualitativement à classifier une famille de composés comme les composés thiocarbonyles.

Il existe une relation entre la constante d'équilibre de formation d'une liaison hydrogène (HB) entre une base B et un donneur de proton HA, et le paramètre de basicité β , d'une valeur comprise entre zéro et l'unité, et le moment dipolaire μ de la base



$$\text{Log } K_c \text{ (ou Log } K_x) = a + b\beta + c\mu \quad 1.8$$

où K_c et K_x représentent respectivement les constantes d'équilibre en mole l⁻¹ et unité de fraction molaire, et où a , b et c sont des constantes.^{42,21}

1.3.5 Moment dipolaire des thiourées

Les urées et les thiourées, ainsi que leurs dérivés, sont des composés organiques hautement polarisables.⁷⁴ De plus, le dipôle permanent se traduit par des valeurs similaires de moment dipolaire pour les bases non-amphiprotiques des thiourées (Tableau 1.8) que pour celles des solvants conventionnels tels que l'acétonitrile (3,92 D), le DMF (3,82 D), le DMSO (3,96 D), et la pyridine (2,19 D).²³ L'eau présente un moment dipolaire beaucoup plus faible (1,85 D), tout comme la famille des alcools/thiols/esters/thioesters dont elle fait partie. La 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione (I) a une structure plane qui favorise la délocalisation électronique des azotes vers le soufre et qui augmente significativement son moment dipolaire à 5,32 D, comparé à celui de la tétraméthylthiourée (A) d'environ 3,7 D. Le cycle imidazolidine empêche totalement la rotation du lien C-N alors que les thiourées non-cycliques en ont la possibilité. Le moment dipolaire plus faible des tétraalkylthiourées semble être lié à la conformation gauche qui limite la délocalisation électronique des électrons π et diminue ainsi la barrière d'énergie de rotation. Pour les composés thiocarbonyles tels les thioamides et thiourées non-cycliques, les bases amphiprotiques présentent un moment dipolaire plus grand que les bases non-amphiprotiques.

Un grand moment dipolaire a un effet sur la formation de ponts hydrogène et sur la formation de paires d'ions comme le montre l'équation 1.8. La diminution du moment dipolaire (Tableau 1.8) correspond à une diminution de la barrière d'énergie de rotation (Tableau 1.7). Le moment dipolaire pourrait logiquement être en relation avec la délocalisation des électrons π de l'azote au X-carbonyle, où X : O ou S.

Tableau 1.8 Moment dipolaire (dipôle permanent) (μ) pour des alcools, thiols, amides, thioamides, urées et thiourées, et autres composés thiocarbonyles

Composés	X : O	X : S
	μ (D)	μ (D)
$(\text{CH}_2)_3(\text{HN})_2\text{C}=\text{X}$	4,67 ⁷⁵	5,79 ⁷⁵
$(\text{CH}_2)_3(\text{MeN})_2\text{C}=\text{X}$	4,23 ⁷⁵	5,63 ⁷⁵
$(\text{CH}_2)_2(\text{HN})_2\text{C}=\text{X}$	4,01 ⁴⁵	5,60 ⁴⁵
$(\text{CH}_2)_4(\text{HN})_2\text{C}=\text{X}$	4,43 ⁷⁵	5,36 ⁷⁵
$(\text{CH}_2)_2(\text{MeN})_2\text{C}=\text{X}$	4,09 ^{45,75}	5,32 ^{45,75}
$(\text{CH}_2)_2(\text{EtN})_2\text{C}=\text{X}$ (I)		5,32 ⁴⁵
$(\text{CH}_2)_4(\text{MeN})_2\text{C}=\text{X}$	3,75 ⁷⁵	5,29 ⁴⁵
$(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{X}$	4,53 ⁷⁶ , 4,56 ⁷⁷	4,89 ^{60,76}
$(\text{EtHN})_2\text{C}=\text{X}$	4,9 ⁷⁷	4,89 ^{76,77}
$(\text{MeHN})_2\text{C}=\text{X}$	4,84 ²³ , 4,6 ⁷⁸	
$(\text{MeHN})\text{C}=\text{X}(\text{H})$	3,83 ²³	4,221 ⁷⁹
$(\text{MeHN})\text{C}=\text{X}(\text{NH}_2)$		4,20 ⁷⁶
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{X}(\text{H})$	3,82 ²³	
$(\text{H}_2\text{N})\text{C}=\text{X}(\text{Me})$	3,76 ²³	4,196 ⁷⁹
$(\text{Me}_2\text{N})\text{C}=\text{X}(\text{Me})$	3,73 ²³	
$(\text{H}_2\text{N})\text{C}=\text{X}(\text{H})$	3,73 ²³	4,136 ⁷⁹
$(\text{Me})\text{SC}=\text{X}(\text{Me})$		3,96 ²³
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{C}=\text{X}$	3,28 ⁸⁰ 3,3 ²³	
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{X}$ A pour X : S	2,43 ⁷⁴ , 3,3 ⁸⁰	4,71 ⁶⁰ , 4,68 ⁷⁶ , 3,69 ⁷⁶ , 3,49 ⁷⁸
$(\text{H})\text{X}(\text{H})$	1,85 ²³	0,97 ²³
$(\text{Et})\text{X}(\text{H})$	1,69 ²³	1,58 ²³
$(\text{Me})\text{X}(\text{H})$	1,70 ²³	1,52 ²³
$(\text{Me})_2\text{X}$	1,30 ²³	1,50 ²³

Note : un Debye équivaut à $3,33564 \times 10^{-30} \text{ C m}^{23}$. Un solvant permettant des ponts hydrogène avec une urée ou thiourée diminue le moment dipolaire.⁷⁵

1.3.6 Basicité relative des composés thiocarbonyles

Les composés formés de la fonction thiocarbonyle sont des bases faibles.⁵⁴ Les substituants alkyles des thiourées ont une grande habilité à donner des électrons à partir des groupes alkylaminos.⁸¹ À cause de son potentiel d'ionisation relativement petit, l'atome de soufre des composés est un atome donneur de charge⁸¹ (Tableau 1.13, p. 61). L'ordre de grandeur des interactions donneur-accepteur d'électrons peut être rationalisé en terme de facilité avec laquelle les structures électroniques au site réactif des accepteurs et donneurs peuvent être déformées, et les acides et les bases faibles peuvent être facilement déformés. Les bases faibles sont plus aptes à s'accommoder d'une charge négative et sont de meilleurs groupes sortants lors de réactions SN_2 .⁸²

Laurence *et al.*⁷³ ont montré, par FTIR, pour la liaison hydrogène (A-H...B) entre le soufre (B) et le proton de l'acide (HA) (généralement un acide dérivé du phénol) (équation 1.7), que la basicité de l'atome de soufre des fonctions Xurée est plutôt due à la fonction Xamide, où X équivaut à l'hétéroatome d'oxygène ou de soufre. La Figure 1.7 montre que le pK_{HB} varie peu à l'ajout d'une deuxième fonction amino.

Le Tableau 1.9, pour des bases non-amphiprotiques (paramètre de basicité β_{tr}), montre qualitativement une plus grande augmentation de β_{tr} de Xcarbonyle à Xamide et une plus faible augmentation de Xamide à Xurée. L'hexaméthylphosphorothioïque triamide ($[(CH_3)_2N]_3PS$) (G) présente un paramètre de basicité similaire au Xamide, ce qui pourrait laisser entrevoir des propriétés physiques similaires aux Xurées. Les

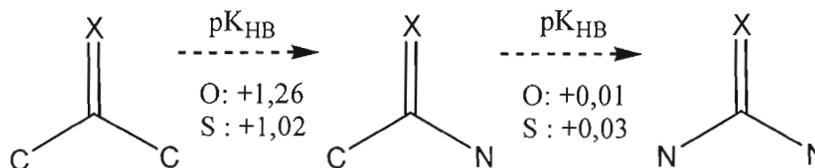
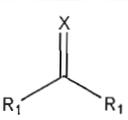
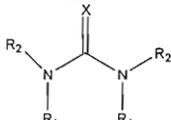
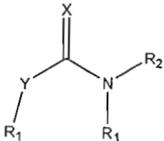
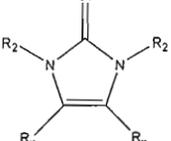
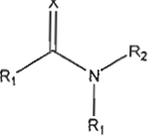
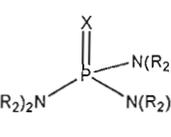


Figure 1.7 Augmentation du pK_{HB} à l'ajout de fonctions amino de Xcarbonyle à Xamide et de Xamide à Xurée, où X équivaut à l'hétéroatome d'oxygène (O) ou de soufre (S).⁷³

Xurées ayant au moins une fonction amino protonée ont une basicité plus grande et leur proton est labile à cause de la mésomérie de la fonction Xamide. D'après les données de Abboud *et al.* ⁴², la basicité β d'une base amphiprotique est composée de deux termes : la basicité β_{tr} du C=X à laquelle s'additionne un β_{cyc} d'environ 0,15 pour les thiourées protonées. Cette constatation est corroborée par un moment dipolaire plus grand pour les bases amphiprotiques au Tableau 1.8. Les solvants conventionnels tels le DMF (β_{tr} : 0,77), le DMSO (β_{tr} : 0,77) et la pyridine (β_{tr} : 0,77), ont une basicité située entre celle des amides et des urées, ce qui était attendu pour le DMF et le DMSO à cause de leur hétéroatome d'oxygène. Le THF (β_{tr} : 0,54) et l'acétonitrile (β_{tr} : 0,41) ont une basicité similaire à celle de la thiourée.²¹

Pour cette grande famille de composés Xcarbonyles, où X : O et S, les deux variables de l'équation 1.8 pour la constante K_{HB} concernant la formation de ponts hydrogène, soit le moment dipolaire μ au Tableau 1.8 et le paramètre de basicité β au Tableau 1.9, ont un effet additif.

Tableau 1.9 Basicité moyenne de différents groupes de Xcarbonyles et de Xphosphine, où X équivaut à O ou S⁴²

C=X P=X		$\beta_{tr}(O)$	$\beta_{tr}(S)$	C=X P=X		$\beta_{tr}(O)$	$\beta_{tr}(S)$
		0,40	0,17		c et n.c	0,80	0,45
	Y=O Y=S	0,47 0,60	0,33 0,37		R _x =H R _x =alkyle	0,71 1,00	0,39 0,57
		0,74	0,41		R ₂ =alkyle	0,78	0,33

Légende : R₁: chaîne alkyle; R₂: chaîne alkyle; c et n-c : thiourées cycliques et non-cycliques.

1.3.7 Association ionique

L'association ionique est un facteur important de réduction de la conductivité ionique. La grande densité de charge sur l'atome de soufre des thioamides et des thiourées leur permet de réagir avec des métaux de hauts états d'oxydation comme agents complexants, mais aussi en tant que réducteurs.⁸³ Ceci démontre que le soufre de la fonction thiourée est un bon donneur d'électron. Ces ligands de thiourées forment des complexes de transfert de charge avec des molécules acceptrices d'électrons comme les ions métalliques et l'iode moléculaire, ou des accepteurs de la paire d'électrons n sur une liaison π .⁷² Janulis et Arduengo⁸⁴ ont rapporté la formation d'ylures stables de carbonyles et de thiocarbonyles d'urées ou de thiourées, et d'éléments électronégatifs sous photolyse ($h\nu$).

À la Figure 1.8, les éléments électronégatifs E_1 et E_2 ou CF_3 créent respectivement une charge positive par induction sur le carbone en α ou dans un cycle, et le transfert de charge se fait par photolyse. En utilisant des accepteurs d'électrons dont le potentiel d'oxydoréduction est plus positif que celui des thiourées pour la formation de complexe de transfert de charge avec les thiourées, la photolyse n'est pas nécessaire.⁷²

La représentation en trois dimensions d'un disulfure de formamidinium à la Figure 1.9 montre que les deux sites d'attaque des carbones chargés positivement de ce dernier sont très accessibles à charge du soufre des espèces réduites qui peuvent ainsi faire un transfert de charge. L'association ionique envisagée par Blankespoor et *al.*⁸⁵, pour la formation de trimère ou de quadrimère de ces disulfures de composés thiocarbonyles,

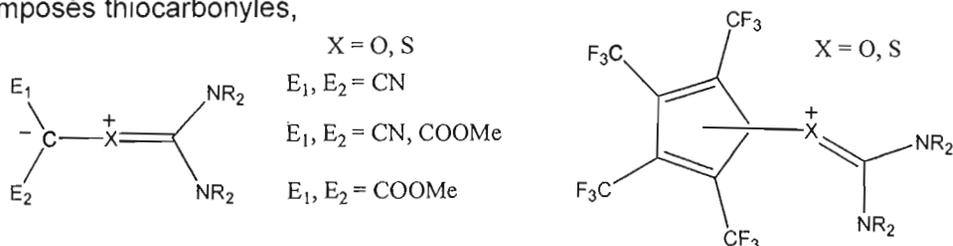


Figure 1.8 Formation d'ylures stables sous de photolyse pour les urées et les thiourées.

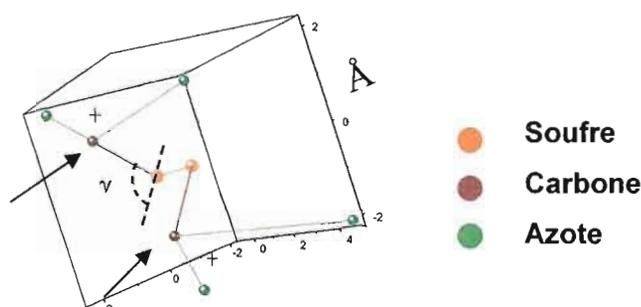


Figure 1.9 Projection en trois dimensions d'un disulfure de formamidinium à partir des données cristallographiques. L'angle dièdre γ entre les plans CSS et SSC est présenté. Les flèches indiquent les sites d'attaque potentiels chargés positivement. Molécule complète présentée à la Figure 1.11.⁸⁶

devient alors très probable ou tout autant que la formation de complexe avec le cation EMI^+ du EMI-TFSI qui est utilisé comme co-solvant.

1.4 Structure des composés thiocarbonyles

Dans les sections précédentes, la basicité et le moment dipolaire ont été reliés à la structure des composés thiocarbonyles et aux structures électroniques et mésomériques. C'est souvent par le moyen des angles et des longueurs des liens que les chercheurs ont conclu à la présence de la mésomérie des structures électroniques : la délocalisation de la charge sur le soufre peut être visualisée par un allongement du lien CS et par un raccourcissement des liens CN à partir des valeurs de référence des liaisons définies ci-bas.

Le calcul des longueurs des liaisons covalentes C-CS, CC=S, N-CS et C-NCS pour les thioamides et les thiourées a été effectué : a) la longueur du demi-lien covalent C-C est de 0,773 Å pour $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$, de 0,733 Å pour $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ et de 0,687 Å pour $\text{C}(\text{sp})\text{-C}(\text{sp})$; b) celle de la liaison simple C-CS, $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^3)$, est de 1,506 Å ($0,773 \text{ Å} + 0,733 \text{ Å}$); c) celle du lien double C=S, $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-S}$, est de 1,65 Å (thioacétamide gazeux, Tableau 1.10) mais théorique de 1,68 Å ($0,773 \text{ Å} + (1,89 \text{ Å}^{23}/2)$); d) celle d'un lien partiel double C-S est de 1,73 Å; e) celle d'un lien simple C-S, $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-S}$, est de 1,808 Å ($0,773 \text{ Å} + (2,07 \text{ Å}^{23}/2)$) (se rapproche de la valeur d'un lien simple $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-S}$, comme dans le méthane-thiol ou le sulfure de diméthyle, de 1,82 Å); f) celle du lien simple C-N est de 1,472 Å comme pour la méthylamine

(1,474 Å)²³; et g) celle du lien partiel double C-N est de 1,322 Å comme dans la formamide HCONH₂.^{23 87}

Les longueurs de liens CS et CN pour la thioacétamide et la thiourée sont similaires (Tableau 1.10) et pour les autres thioamides, ces longueurs de liens ne diffèrent pas significativement.⁸⁸ La structure cristalline de la thioacétamide consiste en des couches de molécules planaires probablement retenues par des liaisons hydrogène N-H...S et par des forces de van der Waals entre les couches.⁸⁹ Au Tableau 1.10, la longueur des liens C-CS et C-NCS montre qu'ils sont peu affectés par induction ou par mésomérie : pour la thioacétamide en phase cristalline, le lien C-CS de 1,494 Å se rapproche du lien simple C(sp²)-C(sp³), et pour la diméthylthiourée, la tétraméthylthiourée et l'imidazolidine-2-thione, la longueur du lien C-NCS est typiquement celle du lien simple C-N.

Les liaisons C=S montrent environ 60 % [(1,81-1,72)/(1,81-1,65)] de caractère de liaison double pour la thioacétamide, la thiourée et l'imidazolidine-2-thione, et la longueur des liens CN montre clairement un lien partiel double. Cette mésomérie de

Tableau 1.10 Longueurs de liaison de quelques composés thiocarbonyles

Composés thiocarbonyles	C=S (Å)	N-CS (Å)	C-NCS (Å)	C-CS (Å)	Structure moléculaire
<i>Cristaux</i> (H ₂ N)C=SMe ⁸⁸	1,713	1,324	-	1,494	planaire
(H ₂ N) ₂ C=S ^{89,58}	1,720	1,340	-	-	planaire
Imidazolidine-2-thione ^{90,51}	1,708	1,322	1,471	-	planaire
(MeHN) ₂ C=S ⁵³	1,68	1,37	1,47	-	planaire
(Me ₂ N) ₂ C=S ^{58,90} (A)	1,676	1,388	1,461	-	conformation gauche
<i>Gazeux</i> (H ₂ N)C=SMe ⁹¹	1,647	1,356	-	1,512	planaire

la fonction thioamide est démontrée par une étude par infrarouge pour la thiourée, les dialkylthiourées et les thioamides secondaires.⁶¹ La longueur similaire du lien N-CS et la structure plane pour l'imidazolidine-2-thione, la thioacétamide et la thiourée s'explique par la délocalisation partielle des électrons dénotée par une longueur de lien typique partiellement double pour CN et CS. La structure plane de l'acétamide et de la thiourée, confirmée⁶¹ et induite par une barrière d'énergie suffisante pour bloquer la rotation de lien CN, favorise la mésomérie de la fonction thioamide. Pour les thiourées cycliques, un cycle fait obstacle à la rotation du lien CN, peu importe la température. La structure plane de l'imidazolidine-2-thione, confirmée par RMN,^{75,51} favorise une bonne délocalisation du doublet de l'azote, donc la mésomérie de la fonction thioamide. En phase gazeuse, les liaisons hydrogène intermoléculaires présentes dans le cristal étant éliminées, la longueur du lien CS se raccourcit, prenant 100 % du caractère de double lien, tandis que le lien CN se rallonge en conservant le caractère de lien partiellement double et la molécule reste planaire⁹¹. Avec l'ajout de deux ou quatre méthyles à la thiourée (1,3-diméthylthiourée et tétraméthylthiourée), la liaison C=S augmente son caractère de double lien à 81 %, montré par un lien plus court.

Les thiourées, en général, devraient être planaires comme la thiourée⁹². Le spectre UV-visible des méthylthiourées, à l'exception de la tétraméthylthiourée, ressemble à celui de la thiourée (Tableau 1.5).^{49,50} Le spectre UV-visible de la tétraméthylthiourée est différent de celui des autres thiourées (non-substituées, mono, 1,3-di ou trisubstituées, ou cyclique 1,3-disubstituées). Une différence de structure expliquerait les différences. La grande taille des groupes méthyles de la tétraméthylthiourée ne peut permettre la structure planaire. Au moins un des groupes diméthylamino doit s'orienter en dehors du plan moléculaire. La paire d'électrons de l'azote d'un système insaturé sera plus délocalisée sur le soufre. Pour qu'une telle conjugaison se produise, il est nécessaire que la paire d'électrons libres de l'azote s'étende dans la même direction que les orbitales $p\pi$ du système insaturé. Pour la tétraméthylthiourée (A), la délocalisation de la paire d'électrons ne peut se faire aussi facilement à cause des effets stériques des substituants méthyles : la

conjugaison sera moins efficace à cause d'une conformation gauche. Ceci est confirmé par un moment dipolaire et une barrière d'énergie de rotation du lien C-N plus faibles pour la tétraméthylthiourée comparés à ceux de la thiourée et de la 1,3-diéthyl-2-thiourée (Tableau 1.8 et Tableau 1.7).⁷⁸

À la Figure 1.10 est présentée la conformation gauche de la molécule de tétraméthylthiourée (A), due à l'encombrement stérique des groupes méthyles pour l'angle ϕ_2 , soit un écartement du plan de $39,9^\circ$ ($180^\circ-140,1^\circ$), et à l'encombrement stérique pour l'angle ϕ_1 ($-23,8^\circ$) d'un groupe méthyle avec le soufre du thiocarbonyle. En remplaçant le soufre par l'oxygène, l'encombrement des groupes méthyles reste sensiblement le même ($41,7^\circ$), tandis que l'angle ϕ_1 diminue à $-4,8^\circ$, montrant l'effet du rayon de van der Waals plus grand du soufre (S : 1,85 Å et O:1,40 Å^{19,93}).

La 1,3-diméthylthiourée (DMTU) étant une base amphiprotique, elle devrait présenter plus de liaisons hydrogène intermoléculaires qu'une base non-amphiprotique. On s'attendrait à ce qu'elle présente des longueurs de liens semblables à celles de la thiourée et de la thioamide en phase cristalline (Tableau 1.10). Cependant, elle présente les mêmes longueurs de lien que la

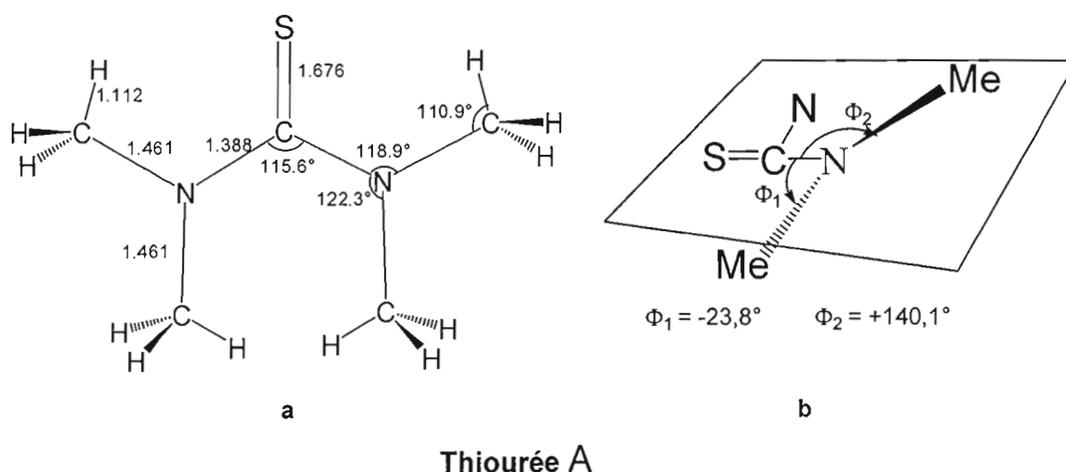


Figure 1.10 Structure de la molécule de tétraméthylthiourée^{58,90} : a : angles et longueurs des liaisons; b : conformation gauche due à l'encombrement stérique.

tétraméthylthiourée (A ou TMTU) avec 81 % de caractère de lien double CS et un lien N-CS à peine un peu plus court que dans la TMTU. La longueur du lien CS de l'acétamide diminue et celle du lien N-CS, qui augmente un peu en phase gazeuse par comparaison avec la phase cristalline, nous informent que les interactions hydrogène intermoléculaires sont faibles pour DMTU et du même ordre de grandeur que pour la TMTU.

1.4.1 Structure des disulfures de formaminidinium

Les disulfures en chaînes ouvertes étudiés dans la littérature (R-S-S-R) sont tous non-planaires avec un angle dièdre d'environ 90° entre les plans R-S et S-R (voir la Figure 1.9), tel que prédit théoriquement⁹⁴, et présentent une barrière de rotation interne du lien S-S de 42 à 59 kJ mole⁻¹.⁹⁵ La liaison S-S de 226 kJ mole⁻¹ est plus stable que celle des peroxydes (O-O) de 146 kJ mole⁻¹.⁹⁶ Leur squelette est le même et présente une longueur de liaison S-S d'environ 2,04 Å (Appendice 5), comme par exemple pour le disulfure d'hydrogène, le disulfure de dichlorure, le disulfure de diphenyle, le disulfure de di-p-bromophényle et le disulfure de diméthanesulfonyle. Les diséléniures en chaînes ouvertes étudiés (R-Se-Se-R) présentent la même structure que les disulfures avec un angle dièdre, des longueurs de liens Se-Se de 2,34 Å et C-Se de 1,93 Å respectivement, et un angle CSeSe de $103,5^\circ$ comme pour les disulfures (Figure 1.11).^{97,94,98,99}

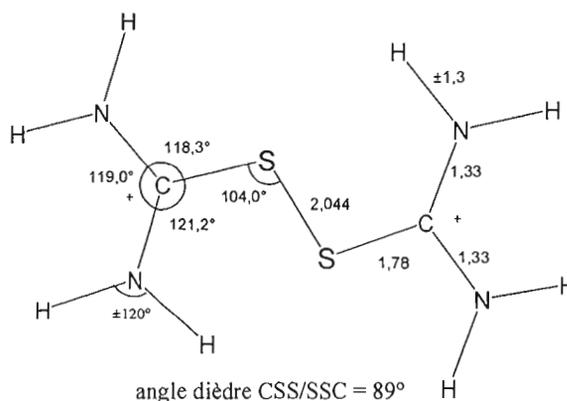


Figure 1.11 Structure du cation du dibromure disulfure de formaminidinium monohydraté.⁸⁶ L'angle dièdre est illustré la Figure 1.9.

L'analyse des cristaux d'halogénure de dithiobisformamidinium (Figure 1.11) montre que les dimensions des deux thiourées pontées sont les mêmes que celles présentes dans la thiourée avant oxydation.⁸⁶ Seule la liaison C-S s'est allongée de 1,720 Å à 1,78 Å, dû à la formation d'un lien S-S de 2,04 Å. La longueur de la liaison CS est très près de celle d'un lien simple de 1,8 Å. La longueur de la liaison RS-SR est presque celle d'une liaison simple S-S (2,07 Å), comme pour le S₈.²³

1.4.2 Structure de l'anion commun de TFSI'

Les acides de bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide sont parmi les acides les plus forts connus à ce jour. Le (CF₃SO₂)₂NH a une plus grande acidité de 6 unités de pK_a (33,5 kJ mole⁻¹) par rapport au CF₃SO₂OH, ce qui est expliqué par la présence de formes tautomériques de (CF₃SO₂)₂NH où un des deux tautomères possède quatre formes limites et dans lequel le proton peut être lié alternativement aux quatre atomes d'oxygène des fonctions sulfonyles.¹⁰⁰

Pour la formation de sels ayant peu d'interaction hydrogène intermoléculaire, d'association ionique et de faibles températures de fusion, la symétrie de cation semblerait être moins importante que de considérer, pour l'anion, sa taille, sa forme, sa charge, la déformabilité de son nuage électronique et ses faibles interactions hydrogène intermoléculaires. L'anion de bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI') est le contre-ion utilisé pour les sels étudiés dans ce mémoire. Il présente l'avantage d'avoir une charge délocalisée qui en fait un anion très peu basique. Sa structure exacte a déjà été déterminée.^{101,102}

1.5 Propriétés électrochimiques

1.5.1 Processus électrochimiques : Définitions

La voltampérométrie cyclique est une méthode d'analyse électrochimique qui permet de mesurer le courant faradique d'une réaction à une électrode, ou encore le courant

capacitif d'une interface électrode/milieu électrolytique, lorsqu'un balayage de potentiel est effectué à une vitesse donnée en effectuant des cycles.

Dans un système électrochimique à l'équilibre ($\Delta G=0$), alors qu'aucun potentiel extérieur n'est appliqué, un potentiel d'équilibre E_{eq} peut être lu par rapport à une électrode de référence (non-polarisée). À une pression d'un bar, avec les espèces en solution d'activité unitaire (conditions standards) et à 25°C, E_{eq} devient E_{eq}° . Lorsqu'un potentiel est appliqué (E_{app}), apparaît une déviation au potentiel d'équilibre nommée surtension d'activation (η) et définie comme suit:

$$\eta = E_{app} - E_{eq} \quad 1.9$$

Le transfert isoénergétique d'électrons est un aspect fondamental de l'électrochimie. Lors de réactions électrochimiques à une interface électrode/solution, un transfert hétérogène d'électrons a lieu. Puisque ce transfert se fait sans radiation, il doit s'effectuer à la même énergie. Ainsi, l'électron doit se déplacer d'un premier état (sur une électrode ou sur un réducteur en solution) à un état de réception (sur un oxydant en solution ou sur une électrode). Par exemple, une surtension d'activation pour la réduction peut parfois être attribuée à un besoin d'ajuster le potentiel de l'électrode de sorte que les énergies des électrons disponibles sur l'électrode correspondent aux énergies où la densité des états receveurs (nombre d'états par unité d'énergie) est grande. La réduction serait permise énergétiquement au potentiel correspondant aux plus bas états vides, mais elle serait beaucoup plus rapide à des potentiels plus négatifs où beaucoup plus d'états receveurs sont disponibles. Après le transfert, l'électron pourrait descendre vers les états inférieurs de l'espèce oxydée, de sorte que le même état final soit atteint par l'un ou l'autre des chemins.¹⁰³

Le deuxième aspect important d'un bon transfert d'électrons est une structure commune des réactifs et des produits. Un transfert hétérogène d'électrons est lent si les réactifs et les produits sont très différents structurellement. En fait, la vitesse de transfert tient compte d'un facteur de fréquence à laquelle une molécule de réactif doit se contorsionner pour se retrouver dans une configuration sur une énergie de

surface décrivant le produit. Pour un transfert hétérogène rapide, les réactifs et les produits partagent une configuration nucléaire commune qui n'est pas modifiée par le transfert d'électrons.¹⁰³

Les processus d'électrode peuvent également impliquer des cinétiques d'adsorption et de désorption des réactifs, d'intermédiaires et de produits. Les mécanismes complexes montrent souvent un comportement simple et peuvent être traités avec des relations dérivées d'un mécanisme à une étape. Dans de tels cas, chaque étape du mécanisme est très facile (rapide), ainsi aucune énergie d'activation supplémentaire n'est nécessaire. Si c'est le cas, le système est réversible et la différence de potentiel interfaciale peut être employée :

$$E_{eq} = E_{eq}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o^*}{a_r^*} \quad 1.10$$

où a_o^* et a_r^* sont les activités des espèces oxydée et réduite dans la masse de la solution, respectivement. Une deuxième situation simplifiée est celle dans laquelle un mécanisme possède une étape beaucoup plus lente que toutes les autres et le taux d'opération de cette étape contrôle le taux de la réaction globale d'électrode.¹⁰³

Pour une espèce électroactive dans une fenêtre de potentiel d'activité électrochimique donnée, une réaction de transfert de charge peut avoir lieu, par exemple suivant un mécanisme à un électron. Un courant faradique se manifeste alors par des vagues d'oxydation et/ou de réduction. Les potentiels des pics d'oxydation et de réduction, nommés E_{pa} et E_{pc} , sont mesurés au sommet de ces vagues. La différence de potentiel entre ces pics (ΔE_p) fournit une mesure de la réversibilité des couples rédox. Pour une évaluation du potentiel d'équilibre, $E_{1/2}$ est souvent égal à E_{eq} en présence d'un processus de transfert de charge réversible et pour un rapport du coefficient de transfert de réduction sur celui d'oxydation égal à un. $E_{1/2}$ se définit comme suit :

$$E_{1/2} = \frac{(\Delta E_p)}{2} + E_{pc} \quad 1.11$$

À un processus réversible à un électron à l'équilibre s'applique la différence de potentiel interfaciale (équation 1.10). Les courants faradiques anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}) sont mesurés par la différence entre la ligne de base et le sommet du pic aux potentiels E_{pa} et E_{pc} . La ligne de base est déterminée par le prolongement du courant capacitif en oxydation pour le courant anodique et l'inverse pour le courant cathodique.^{103,104}

La séparation des pics (ΔE_p) peut également être définie comme étant la somme des surtensions d'activation anodique et cathodique en valeur absolue, en combinant l'équation 1.9 et la définition de la séparation de pics :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = (\eta_a + E_{eq}) - (\eta_c + E_{eq}) \quad 1.12$$

$$\Delta E_p = \eta_a - \eta_c = \eta_a + |\eta_c| \quad 1.13$$

1.5.2 Mécanisme ECE des composés thiocarbonyles et des thiols/thiolates

Une réaction complète d'électrode peut impliquer une étape de la chimie homogène en plus des étapes interfaciales. Bien que les constantes de taux de ces réactions homogènes (même phase) ne dépendent pas du potentiel, elles affectent la caractéristique potentiel-courant global par leur impact sur les concentrations de surface des espèces qui sont actives à l'interface.¹⁰³

Tel que déjà mentionné, les mécanismes complexes montrent souvent un comportement simple et peuvent être traités avec des relations dérivées d'un mécanisme à une étape. Cependant, pour des processus impliquant des réactions chimiques couplées, la relation de la différence de potentiel interfaciale peut ne plus convenir. Certains chercheurs ont dérivé pour ces cas des modifications à l'équation qui incluent des constantes homogènes chimiques.¹⁰⁵

L'espèce électroactive R est convertie en produit O par une réaction hétérogène de transfert d'un électron à une électrode. Dans beaucoup de cas, la réaction de

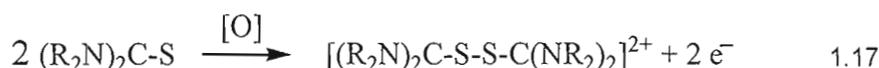
transfert d'électron est perturbée par une réaction chimique homogène qui implique les espèces O ou R. Pour classifier les différents arrangements possibles de réaction dans lesquels des réactions homogènes sont associées aux étapes hétérogènes de transfert d'électron, des lettres sont employées pour signifier la nature de l'étape. Par exemple, E représente un transfert d'électron à la surface de l'électrode et C représente une réaction chimique homogène. Ainsi, un mécanisme de réaction dans lequel la séquence implique une réaction chimique du produit après que le transfert d'électron ait eu lieu sera nommé une réaction EC.¹⁰³ Voici les équations ECE générales de réduction pour le produit d'oxydation de composés thiocarbonyles (équations 1.29 à 1.31) et le produit d'oxydation de thiolates (équations 1.39 à 1.41) :



où O_2 est l'espèce oxydée des disulfures, R_1 est son intermédiaire réduite disulfure, O_1 est leur espèce oxydée monomérique et R_2 est sa forme réduite monomérique. À la lumière de ce mécanisme commun, il n'est pas étonnant que les voltampérogrammes des thiolates et des composés thiocarbonyles se ressemblent. La première étape (oxydoréduction du disulfure du monomère) et la troisième étape (oxydoréduction du monomère) impliquent deux des structures semblables qui facilitent le transfert hétérogène d'électron. L'étape homogène chimique correspond à la dissociation de l'intermédiaire réduite disulfure en monomère. Cette réaction chimique facilite la réaction globale, là où autrement il y aurait un faible taux de transfert électronique à cause des structures très différentes (disulfure et monomère). Cette étape chimique pourrait toutefois contrôler la vitesse de la réaction globale par la diffusion de O_1 vers l'électrode en réduction et de R_1 vers l'électrode en oxydation.

1.5.3 Composés thiocarbonyles

Le couplage oxydatif de thioacétamides, thiocarbamates, thiourée, thiourées substituées et de quelques thiocétones de la grande famille des composés thiocarbonyles avec différents agents oxydants, en leur disulfure-dication, est connu.^{96,106} Les ions disulfures sont un dication ayant un pont disulfure qui relie par exemple deux unités de thiourée :



Le produit de l'oxydation des thiourées est nommé ions disulfures de formamidinium, désignation reprise par la littérature depuis Storch en 1890.^{107,86,108} Preisler et Berger, pour des solutions diluées, ont utilisé la différence de potentiel interfaciale (équation 1.18). Ils ont calculé, par titrage potentiométrique, le potentiel réversible d'oxydoréduction du système thiourée / disulfure de formamidinium de 0,42 V vs ENH à 30°C pour des solutions de force ionique de 0,5 à 1,0 N en acide chlorhydrique, et de viscosité respectivement comprise entre 1,029 et 1,051 mPa s :
^{108,23}

$$E_{eq} = E_{eq}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[LS - SL]^{2+}}{[LS]^2} \quad 1.18$$

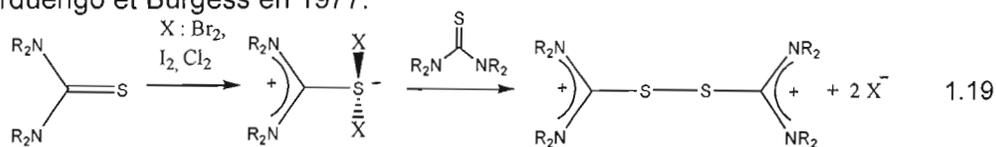
où $[LS-SL]^{2+}$ est l'activité du disulfure de l'espèce oxydée doublement chargée et $[LS]$ est l'activité de l'espèce réduite.

Les disulfures de formamidinium des thiourées et de ses analogues alkylés sont le produit de l'oxydation homogène des thiourées avec des agents oxydants qui auront un potentiel d'oxydoréduction plus positif que les thiourées à oxyder, tels le peroxyde d'hydrogène en milieu acide¹⁰⁹, 1,776 V vs ENH; l'ion peroxydisulfate ($S_2O_8^-$), 2,010 V vs ENH; l'acide peroxyacétique; l'ion permanganate, 0,558 V vs ENH;^{86,23} le $IrCl_6^{2-}$ (0,8665 V vs ENH);¹¹⁰ les halogènes (Cl_2 , 1,358 V vs ENH; Br_2 , 1,07 V vs ENH; I_2 , 0,5355 V vs ENH); le chlorure de sulphonyle ($ClSO_2R$, où R, est un substituant alkyle); le chlorure de sulphuryle ($ClSO_2Cl$)^{86,23}; le Cu^{II} dans l'acétonitrile^{111,23,86,112} et un acide anhydrique⁹⁶, et en oxydation hétérogène

anodique.^{86,113,114} Le tétraoxyde d'osmium en milieu acide (Os^{III}), 0,85 V vs ENH, forme en oxydation homogène le disulfure de formamidium en plus d'un complexe d'osmium avec six ligands de thiourée.^{83,112}

Le ligand tétraméthylthiourée agit comme agent réducteur. Il y a beaucoup d'exemples de thiourées ou d'urées qui sont oxydées par des métaux⁸³, tels les espèces Cu(II)¹¹⁵, Zn(II), Pt(II), Cr(III), Fe(III), Pd(II),¹¹⁶ Tc(VII) et Os(VIII)⁸³.

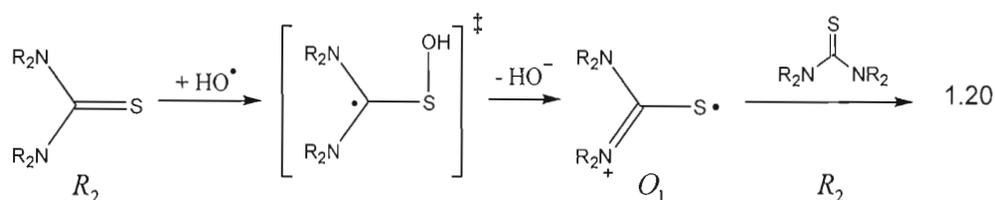
Pour expliquer les grandes entropies d'activation observées pour le mécanisme d'oxydation des thiourées, il a été proposé la formation d'un complexe activé entre le peroxyde d'oxygène¹¹⁰ et des thiourées. De même, Collings et *al.*,¹⁰⁶ pour la réaction colorée qui a été décrite par Werner en 1912¹, ont montré, lors de l'addition de l'acide nitreux à de la thiourée, qu'une couleur jaune à 420 nm est due à la formation d'un intermédiaire S-Nitroso avant la fin de la réaction de couplage qui nous amène au disulfure en quelques secondes. Des constantes de vitesse ont pu être déterminées pour cette réaction de couplage de l'intermédiaire coloré qui suit une cinétique simple d'ordre 2 ($-\partial A/\partial t = kA^2$, où A est l'absorbance à 420 nm). Cette réaction aurait aussi lieu avec des thiourées mono, di et tétrasubstituées ou des 1,3-dialkylthiolane-2-thiones avec d'autres agents oxydants doux¹⁰⁶ qui ont d'autres ordres de réaction^{117,96}. D'autres auteurs constatent la présence d'un complexe coloré avec le radical hydroxyle¹²¹ et avec l'iode moléculaire.¹⁰⁷ Lorsque 0,5 équivalent à 0°C de brome ou d'iode (l'agent oxydant) est ajouté à la thiourée dans du dichlorométhane, le disulfure de formamidinium est formé¹¹⁸. En milieu aqueux ou légèrement acide, la réaction a lieu sans réaction secondaire¹⁰⁷. Pour une oxydation complète des composés thiocarbonyles, la proportion de composé thiocarbonyle ne doit pas dépasser 0,02% de celle de l'halogène moléculaire¹⁰⁷. Avec l'ajout en excès d'halogène moléculaire, il y a formation d'un intermédiaire cristallin. L'intermédiaire tricoordonné de sulfurane, identifié par Werner en 1912,¹⁰⁷ a été caractérisé par Arduengo et Burgess en 1977.^{118,119}



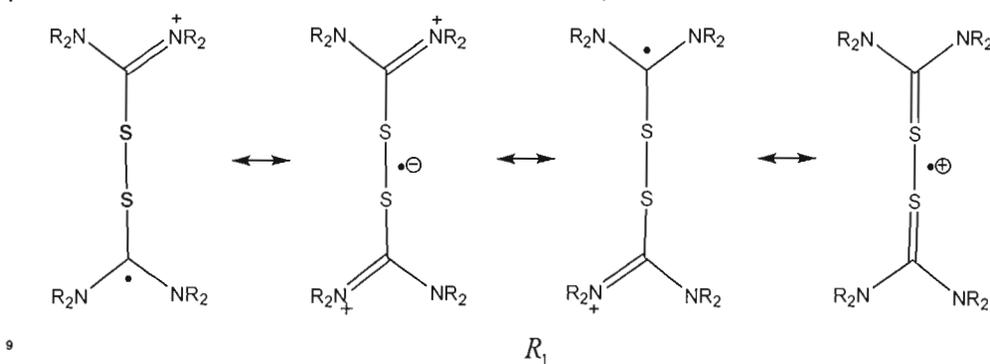
L'intermédiaire de sulfurane est stable durant plus d'une heure avec les halogènes moléculaires.

Devillanova et Verani¹²⁰ ont montré que le logarithme de la constante de réaction du transfert de charge est inversement proportionnel à l'énergie d'ionisation pour la formation du complexe thiourée ou sélénourée tétrasubstituée avec l'iode moléculaire en excès. Ce complexe (intermédiaire de l'équation 1.19) permet de mesurer la capacité de donneur d'électrons des composés thiocarbonyles en général.

Wang *et al.*¹²¹ (1999) ont proposé un mécanisme pour la formation du disulfure de formamidinium avec l'hydroxyde radicalaire (équations 1.20 à 1.21).



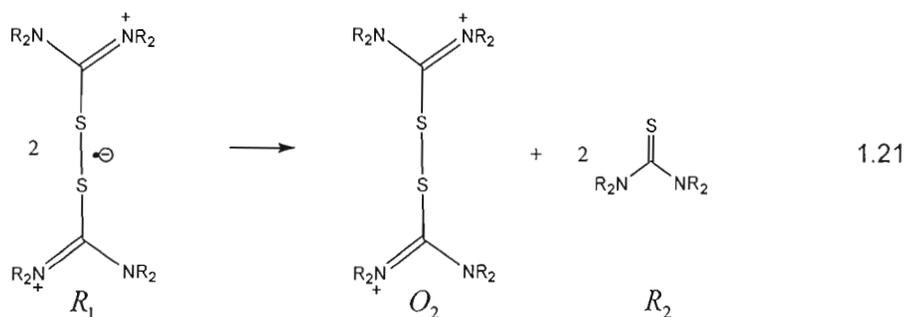
Quatre structures de résonance peuvent être utilisées pour représenter le radical cation dimère R_1 , le radical cation du disulfure de bisformamidinium correspondant, résultant de l'oxydation des thiourées. Ces structures virtuelles peuvent être utilisées pour se faire une idée de la structure électronique de la molécule :



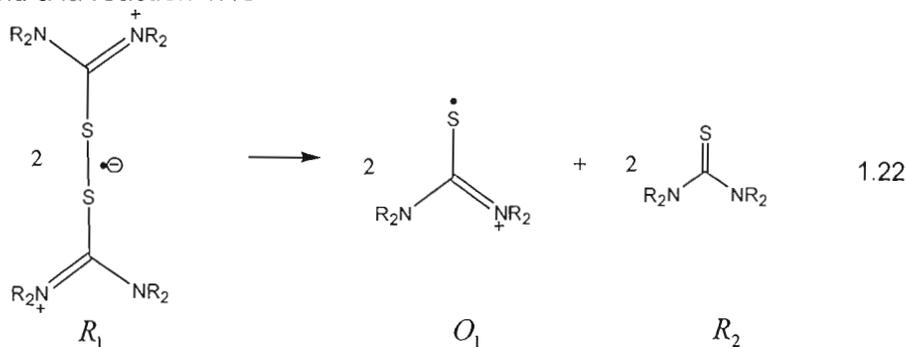
9

Les composés formés de soufre montrent une chimie complexe de radicaux libres. Par exemple, les radicaux centrés sur le soufre sont capables de former des intermédiaires liés par trois électrons tels que $RSSR\cdot^-$, $R_2SSR_2\cdot^+$ ou $R_2SOH\cdot^{++}$.¹²¹ En absence d'additif réactif à l'intermédiaire présenté ci-dessus, une cinétique de

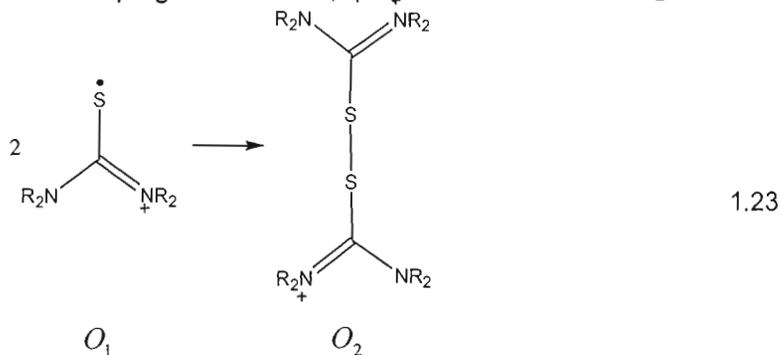
diminution d'ordre de deux de l'absorbance à 400 nm (thiourée) et à 450 nm (tétraméthylthiourée) correspond à une réaction d'oxydoréduction entre deux intermédiaires pour produire un disulfure de diformamidinium et deux thiourées correspondantes :^{121,122}



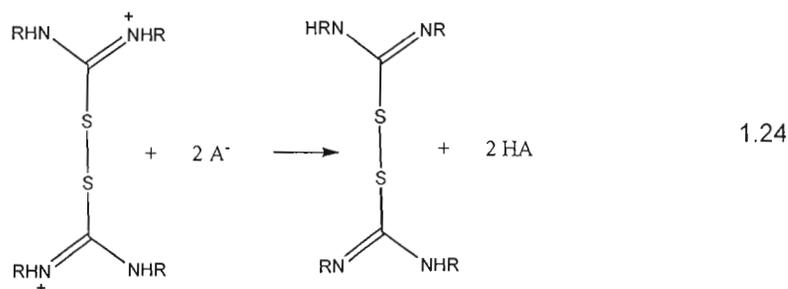
La réaction 1.21 correspond en fait à deux réactions⁵⁹ : la première réaction qui correspond à la réaction 1.15



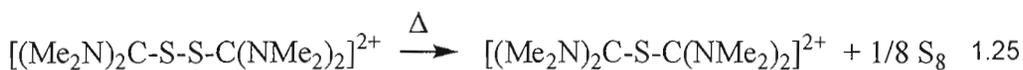
suivie par la réaction de couplage de deux O₁ qui produit le disulfure R₂.



En présence d'une base A⁻, les disulfures de formamidinium formés de thiourées amphiprotiques telles que la thiourée, l'éthylthiourée, la 1,3-diéthylthiourée, la 1,3-diméthylthiourée, la phénylthiourée, la 1,1-diphénylthiourée et la (propyl-3-en)thiourée produisent des disulfures de formamide non-chargés avec l'élimination de deux protons :^{114,122}



Le disulfure de formamidinium est stable en condition acide. Il a été rapporté que le dithiobis(1,1,3,3-tétraméthylformamidinium) bis(tétraphénylborate), bien que stable à l'état solide, se décompose lentement dans des solvants coordinants et aussi à la lumière.¹⁰⁹ La fission hétérolytique du lien disulfure a aussi lieu avec l'ion hydroxyde qui fournit une molécule de thiourée équivalente, du soufre et de la cyanamide, tandis que l'ion cyanure produit une molécule de thiocyanate au lieu du soufre. Ces disulfures se fissionnent également avec les amines primaires et secondaires, l'acétone et d'autres cétones.⁸⁶ Il est aussi rapporté que le disulfure de tétraméthylformamidinium, sous un faible chauffage de 30 à 40°C en solution d'éthanol, perd un atome de soufre :¹⁰⁹

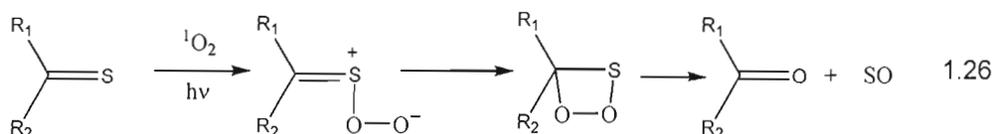


La décomposition de composés homologues dérivés de la tétraméthylthiourée doit probablement se faire par hydrolyse¹²¹ selon l'équation 1.35 qui sera vue plus loin. En présence de réactifs tels que $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, $\text{Br}_2^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et l'ion superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$, le radical cation de disulfure de diformamidinium ne forme pas le disulfure de bisformamidinium, mais se réduit en thiourée.¹²¹ L'oxygène singulet est produit par un photosensibilisateur qui absorbe dans le visible⁵⁹ réagit avec ce même radical cation dans une réaction en chaîne qui donne du soufre élémentaire.¹²¹

Les disulfures de diformamidinium peuvent être réduits par des composés ayant un potentiel rédox plus négatif, tel le chlorure chromeux (Cr^{III}), -0,407 V vs ENH.^{112,23}

Désulfuration des composés thiocarbonyles avec de l'oxygène à l'état singulet généré photochimiquement. Une thiocétone se photo-oxyde pour donner la cétone

correspondante et du monoxyde de soufre. L'oxygène à l'état singulet est un agent efficace pour la photo-oxydation en présence d'un sensibilisateur coloré ou en son absence par auto-sensibilisation des composés thiocarbonyles. Le mécanisme proposé de désulfuration est le suivant :^{123,124}



Les thiourées et leurs dérivés disubstitués dans l'éthanol 95% ne se photolysent pas en atmosphère d'azote ou sous atmosphère d'oxygène même après une longue exposition à la lumière UV-visible. Cependant, en présence de sensibilisateur coloré ou dans de la pyridine, les thiourées réagissent pour former des cyanamides, des urées, des produits de condensation hétérocycliques et des fragments contenant du soufre.¹²³

La thiourée et les thiourées disubstituées ont un potentiel d'ionisation un peu plus grand de 0,2 à 0,4 eV par rapport à une thiocétone (8,10 eV, Tableau 1.13, p.61). Puisque la formation de l'oxygène singulet est présent dans tous les cas, il semble bien que cette différence de réactivité avec l'oxygène singulet pourrait être attribuable à la différence d'énergie d'ionisation. Il serait à confirmer que les thiourées tri et tétrasubstituées, et les dialkylimidazolidine-2-thiones (non-étudiées par Crank et Mursyidi¹²³) ne se désulfurent pas puisqu'elles ont un potentiel d'ionisation de 0,2 eV à 0,5 eV inférieur à celui des thiocétones.

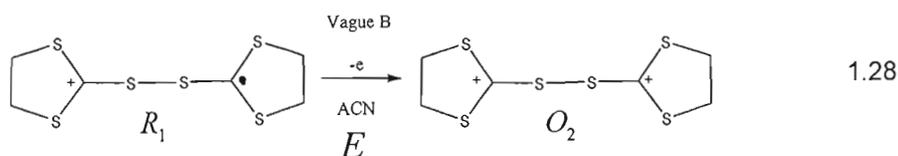
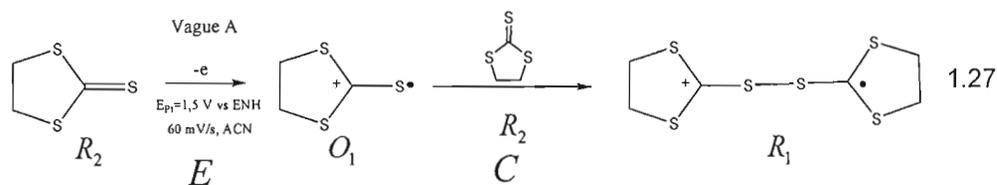
Désulfuration de composés thiocarbonyles. Les composés thiocarbonyles, tels les thioamides et thiourées et leurs dérivés, sont transformées en amides et leurs urées correspondantes en présence de *N*-nitroamine¹²⁵ en solution acide, de MCPBA¹²⁶ (acide *m*-chloroperoxybenzoïque)^{125,126} ou d'une amine quaternaire et du dichlorométhane en milieu basique.¹²⁷

1.5.4 Mécanismes électrochimiques et chimiques relatifs aux composés thiocarbonyles

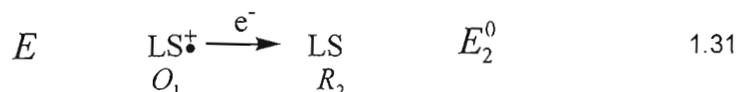
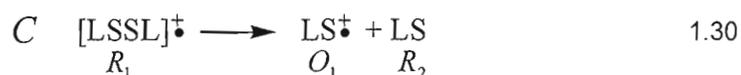
Contrairement au résultat obtenu avec l'électrode de mercure (formation de composés Hg(I) et/ou Hg(II)), l'oxydation de thiourées sur les électrodes de platine et d'or conduit à la formation de disulfure de diformamidinium avec un bon rendement.¹²²

Selon la revue de littérature de Chambers¹²², le milieu aprotique favorise les processus radicalaires alors que, dans les milieux protiques, les réactions procèdent par doublet d'électrons.

Bernstein et Hull¹²⁸, dans des travaux antérieurs à ceux de Blankespoor *et al.*⁴³, proposent plutôt un mécanisme à un électron pour la formation du disulfure dication de la 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione par le couplage de deux radicaux, probablement comme à l'équation 1.23. Selon la section précédente, il semble que ce processus se produise lentement, comme l'illustrent les réactions réalisées en phase homogène. Généralement en solution, l'espèce réduite (composé thiocarbonyle) est vraisemblablement présente en plus grandes quantités que le radical cation (composé thiocarbonyle oxydé); le couplage d'un radical cation et d'une thione est plus probable. La formation du disulfure se réalise selon une séquence ECE, où E est une réaction électrochimique en phase hétérogène et C est une réaction chimique en phase homogène.^{129,85}

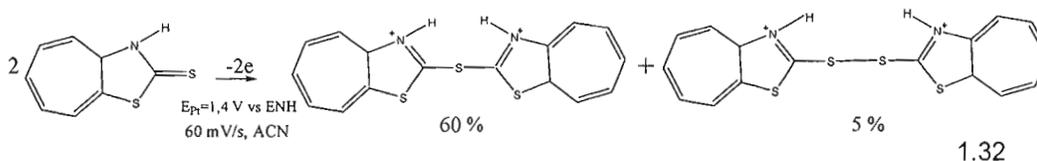


Les vagues A et B correspondent aux oxydations électrochimiques successives des équations 1.25 et 1.26. Les équations de réduction pour les dications et les radicaux cations dérivés de composés thiocarbonyles non-amphiprotiques sont présentées ci-bas :

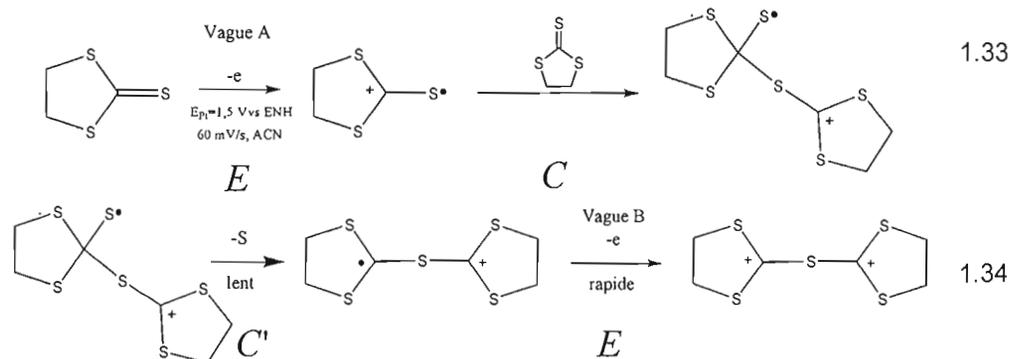


où L représente tout groupe carboné en sp^2 d'un composé thiocarbonyle. Les disulfures de formamidine (disulfures dérivés de thiourées amphiprotiques) sont portés à s'oxyder davantage et ainsi à se décomposer¹⁰⁷, probablement seulement en phase aqueuse comme les disulfures dérivés de thiolates / thiols.¹²²

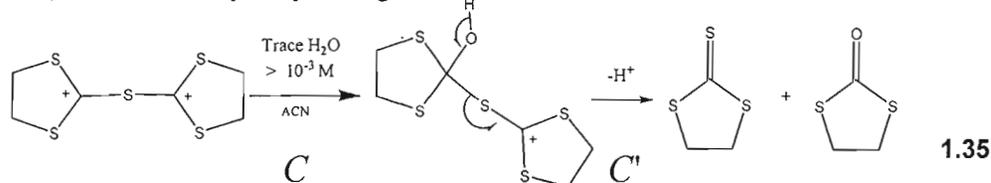
La réduction de O_1 de la réaction 1.16 ou 1.31 ($O_1 + e \rightarrow R_2$) est en compétition avec la réaction de couplage 1.23. L'oxydation de R_1 de la réaction 1.14 ou 1.29 ($R_1 \rightarrow e + O_2$) est en compétition avec la réaction chimique 1.15 ou 1.30 ($R_1 \rightarrow R_2 + O_1$). Bien que les processus radicalaires favorisent généralement la formation d'un disulfure dication, il existe, lors de l'oxydation anodique, deux mécanismes qui sont en compétition : celui de la formation du disulfure que nous venons de présenter et celui de la formation du monosulfure. La compétition de ces deux mécanismes d'oxydation est très bien illustrée par l'exemple de l'oxydation du 2-mercaptobenzothiazole. Ainsi, par oxydation électrochimique dans l'acétonitrile, ce dernier produit à 60% le monosulfure de 2,2'-thio(benzothiazole) et seulement 5% de disulfure-dication :^{129,96}



Chambers *et al.*¹²⁹ suggèrent que l'élimination d'un atome de soufre est un mécanisme lent, comme dans le cas des trithiocarbonate (équation 1.34), qui serait facilitée par la perte d'un proton sur les azotes en α de la fonction thiocarbonyle (composé thiocarbonyle amphiprotique comme à l'équation 1.32) et par la formation de liaison double N=C-S en résonance avec un cycle benzylique qui stabilise l'intermédiaire. Un mécanisme ECC'E est proposé pour la formation d'un monosulfure doublement chargé : ^{129,130}

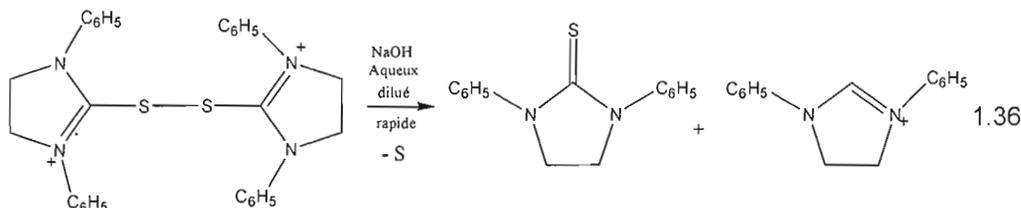


De plus, il est noté la formation d'un précipité jaune gommant.¹³⁰ Comme mentionné précédemment, il semble alors que la désulfurisation des composés thiocarbonyles en milieu aprotique d'acétonitrile pourrait avoir lieu en présence d'eau : l'eau solvatée par l'acétonitrile est probablement dissociée en ion hydroxyle (OH^-) et en un cation $\text{CH}_3\text{C}^{(+)}=\text{NH}$. Le nucléophile OH^- peut ensuite agir comme à l'équation 1.35. À une concentration inférieure à 10^{-3} M d'eau dans l'acétonitrile avec 0,1 M de tétrabutylammonium hexafluorophosphate, l'hydrolyse ne se produit pas. Avec l'ajout d'eau, la vitesse d'hydrolyse augmente : ^{129,130}

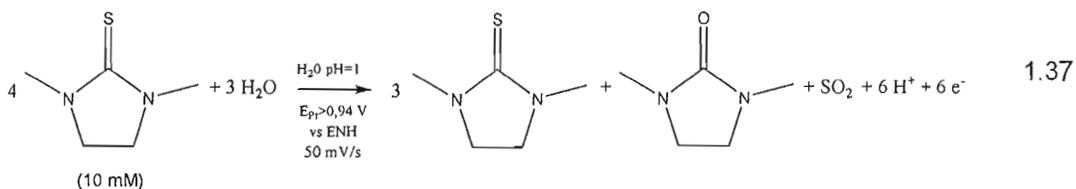


Doyle et Hedstrand¹³¹ mentionnent, sans préciser les réactions, que le disulfure présenté à l'équation 1.28 est sensible à l'eau (et à l'air) dans l'acétonitrile, probablement selon le mécanisme de Chambers *et al.*¹²⁹ Maas et Stang⁹⁶ ont montré que les disulfures de 1,3-dibenzylimidazolidine-2-thione et de 1,3-

dibenzylimidazoline-2-thione se transforme, par action de la base NaOH, en une thiourée correspondante et un sel de formamidinium correspondant (équation 1.36).



L'équation 1.37 présente la réaction de désulfurisation de composés thiocarbonyles en milieu aqueux proposée par Berstein et Hull¹²⁸, où les thiourées se transforment anodiquement en urées correspondantes.¹²² Le mécanisme détaillé (ECC'E) passe par l'oxydation de 4 composés thiocarbonyles en monomères oxydés (radicaux cations) (processus à 4 électrons), E, le couplage de deux radicaux cations pour la formation du disulfure, C, la décomposition du disulfure dications par un processus chimique, C', et la désulfuration électrochimique (processus à 2 électrons), E.¹²⁸



Leur voltampérogramme cyclique montre trois vagues d'oxydation. Leur étude montre que lorsque le nombre d'électrons de la première vague dépasse 4 électrons, il y a détection de soufre élémentaire. C'est à un potentiel de 0,94 V vs ENH à pH 1 qu'il y aurait peu de dioxyde de soufre formé. La réaction de désulfurisation (2 électrons supplémentaires) est lente à un potentiel anodique situé entre 0,94 V et 1,08 V vs ENH, et rapide à un potentiel supérieur à 1,08 V vs ENH.¹²⁸

Le mécanisme détaillé, proposé par Berstein et Hull¹²⁸ (ECC'E), est très différent du modèle mécanistique en phase hétérogène, en milieu organique, présenté aux équations 1.33 à 1.35 (ECC'ECC').

En milieu aqueux, l'imidazolidine-2-thione (base amphiprotique), bien que résistante à l'hydrolyse à pH 5 à 9, se dégrade rapidement (en moins d'une semaine) en urée et en sulfate de glycine en présence d'un photosensibilisateur (par exemple

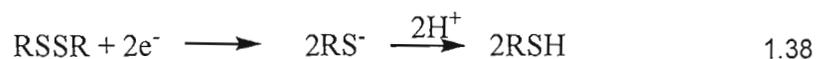
l'acétone ou la riboflavine). La photolyse, réalisée à la lumière UV, est considérée comme la principale voie de dégradation de l'imidazolidine-2-thione.¹³² La zone d'absorbance de l'imidazolidine-2-thione est dans la plage UV comprise entre 5,28 eV (235 nm) et 5,90 eV (210 nm), Tableau 1.5.

1.5.5 Mécanismes réactionnels des sulfures de thiophosphine tertiaire

Les thiophosphines tertiaires non-aprotiques, telles l'hexaméthylphosphorothioïque triamide, sont utilisées pour comparaison avec les thiourées. Elles sont considérées aussi adéquates pour les processus de transfert d'électrons que les composés thiocarbonyles en général.⁴³ Elles présentent un mécanisme électrochimique ECE comme pour les composés thiocarbonyles non-amphiprotiques, comme aux équations 1.29 à 1.31 où L représente ici le groupement phosphine tertiaire attaché au soufre. En présence d'eau dans l'acétonitrile, le sel de dithiobis(phosphonium), tel le dithiobis(triphénylphosphinium), produit immédiatement de l'oxyde de triphénylphosphine, probablement selon un mécanisme similaire à celui de l'équation 1.35.⁴³

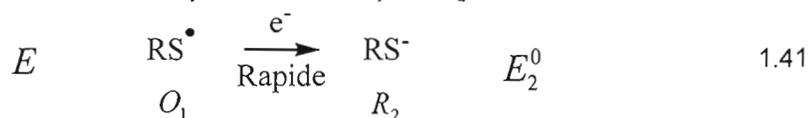
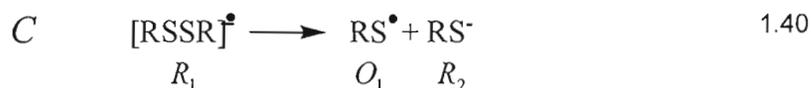
1.5.6 Thiolates / thiols

Le couple rédox CsT/T₂ (5-mercapto-1-méthyltétrazole de césium et son disulfure non-chargé), utilisé depuis quelques années au laboratoire Marsan, sert à évaluer la performance des nouveaux couples rédox de la famille des thiourées. Ce couple fait partie de la famille des thiolates et leur disulfure, et leur mécanistique est explorée ici. Le disulfure non-chargé, réduit électrochimiquement à l'équation 1.38, produit le thiolate (RS⁻). La protonation (réaction homogène) produit ensuite le thiol (RSH) correspondant. La réaction globale est habituellement une réduction à deux électrons où se brise le lien disulfure :¹²²



À l'électrode en solution aqueuse à des pH > pK_a, le thiolate (RS⁻) est formé, tandis que le thiol (RSH) sera formé pour des pH < pK_a. Le pK_a est d'environ 8 pour

beaucoup de composés RSH.¹²² En solution non-aqueuse, la réduction procède par un processus radicalaire pour donner RS⁻ comme produit final. La séquence de réactions ECE (Électrochimique, Chimique, Électrochimique) est suggérée pour la réduction des disulfures :¹³³



L'oxydation des thiolates mène à la formation des disulfures sur une surface de platine et d'autres électrodes solides, tandis que sur une surface de mercure, l'oxydation des thiols / thiolates se produit à des potentiels considérablement plus positifs et cette oxydation est irréversible.¹²² En solution non-aqueuse, les thiols / thiolates sont habituellement oxydés seulement en disulfure RSSR. En solution aqueuse, le pH joue un rôle dans les processus d'oxydation plus poussée de l'espèce oxydée RSSR, possible par le biais de processus plus complexes.¹²²

1.5.7 Pouvoir réducteur relatif des composés thiocarbonyles et des thiols / thiolates

Les thiolates sont des agents réducteurs plus forts que les thiourées. Le clivage hétérolytique typique du pont disulfure des disulfures de diformamidinium $[(R_2N)_2CS-]_2^{2+}$, symbolisés $[LS-SL]^{2+}$, tel le disulfure de diformamidinium $[(H_2N)_2CSSC(NH_2)_2]^{2+}$, par des thiolates (RS⁻), telle le thiolate de la cystéine, a été décrit comme suit:⁸⁶



Un composé présente un pouvoir oxydant sur un autre lorsqu'il possède un potentiel standard relatif d'oxydoréduction plus positif, tandis qu'un potentiel relatif plus négatif en fera un meilleur réducteur. Par des réactions similaires aux réactions 1.42 et

1.43, le pouvoir réducteur relatif a été déterminé pour des composés thiocarbonyles et des thiolates : le thiolate de la cystéinate présente un meilleur pouvoir réducteur que la thiourée (TU)⁸⁶ et le thiolate du 2,4,6-tri(propyl)thiophénolate (TPT)¹⁰⁹ présente un meilleur pouvoir réducteur que la tétraméthylthiourée (TMTU); la TMTU est un meilleur oxydant que la TU⁸⁶; l'éthylènethiocardonate (ETTC nommé aussi 1,3-dithiolan-2-thione) est un meilleur agent oxydant que la TMTU et la tétraéthylthiourée (TETU).⁸⁵ Le pouvoir réducteur relatif des thiourées et thiolates nommés ci-haut, l'ordre est : cystéinate > TU \approx TPT > TMTU \approx TETU > ETTC. Ceci est démontré au Tableau 1.11 pour la TU, la TMTU et la TETU et, pour RS⁻, par le T⁻ (5-mercapto-1-méthyltétrazole) du couple CsT/T₂ (0,40 V vs ENH dans l'eau)¹⁶.

Au Tableau 1.12, les résultats expérimentaux de Blankespoor *et al.*⁸⁵, présentant différents composés thiocarbonyles de normalité unitaire, s'approchent des

Tableau 1.11 Potentiels à l'équilibre de thiourées, E_{eq} , comparés à leur première énergie d'ionisation, I

Thiourées	E_{eq} (V vs ENH) ^{134,c}		I (Bande I) ¹³⁸ (eV)
	pH=0,37 ^a	pH=1,95 ^b	
(H ₂ N)C=S(NHEt)	0,409	0,402	
(H ₂ N)C=S(NHMe)	0,413	0,406	8,29
(H ₂ N) ₂ C=S	0,418	0,412	8,50
(H ₂ N)C=S(NEt ₂)	0,432	0,432	
(Et ₂ N) ₂ C=S	0,438	0,440	
(H ₂ N)C=S(NMe ₂)	0,439	0,442	8,34
(Me ₂ N) ₂ C=S (A)	0,445	0,444	7,95
(EtHN) ₂ C=S	0,450	0,448	
(MeHN) ₂ C=S	0,460	0,454	8,17
(CH ₂) ₂ (HN) ₂ C=S	0,496	0,490	
(EtHN)C=S(NEt ₂)	0,503	0,496	
(MeHN)C=S(NMe ₂)	0,511	0,499	7,93

a : pH dans H₂SO₄, $\eta=1,004$ mPa s²³; b: H₂SO₄ 0,1 N et K₂SO₄ 0,45 N, $\eta=1,011$ mPa s²³; c : mesuré à 30°C sous N₂.

conditions standard. Le potentiel de demi-vague, $E_{1/2}$, utilisé comme estimation du potentiel standard d'oxydoréduction, montre une consistance entre les potentiels $E_{1/2}$ plus négatifs et le pouvoir réducteur des composés thiocarbonyles. Au Tableau 1.12, le potentiel du couple éthylènetriithiocarbonate / disulfure est 0,18 V plus positif que celui du couple tétraméthylthiourée / disulfure, expliquant la réaction de réduction du disulfure de ditholanium par la tétraméthylthiourée et la formation du disulfure de tétraméthylformamidinium. Leurs travaux montrent également une diminution du ΔE_p pour les différents composés thiocarbonyles étudiés à mesure que le pouvoir réducteur augmente et que le potentiel devient plus négatif. Puisque la présente recherche vise à obtenir le plus faible ΔE_p et le couple rédox le plus positif, il semble qu'un compromis devra être fait entre ces deux paramètres.

Au Tableau 15.1 (Appendice 15), sont présentés des travaux non-publiés de Desjardins pour la TMTU (A) ou son disulfure doublement chargé (B^{2+}).¹³⁵ Desjardins n'a utilisé que l'espèce réduite ou oxydée. Gritzner et Kůta¹³⁶ mentionnent que l'espèce manquante d'un couple rédox se génère à l'électrode en voltampérométrie lors du balayage. Les travaux de Desjardins et de Bankespoor *et al.* (Tableau 1.12) impliquent l'utilisation l'acétonitrile comme solvant et une électrode de référence semblable de Ag/Ag^+ , mais ils ont été réalisés à deux vitesses de balayage différentes, soit 100 mV s^{-1} et 200 mV s^{-1} , respectivement. Pour des

Tableau 1.12 Potentiels d'oxydoréduction de différents composés thiocarbonyles^{a,85}

(LS); [(LS-SL)(BF ₄) ₂]; (ACN); (TBAP) ^a 0,010% ^b ; 0,005%; 99,465%; 0,520%	E_{pa}	E_{pc}	$E_{1/2}$	ΔE_p
Classe de composés thiocarbonyles (LS)	(V vs Ag/Ag ⁺)			(V)
Éthylènetriithiocarbonate	1,54	-0,74	0,40	2,28
di(p-métoxyphényl)thiocétone	1,19	-0,73	0,23	1,92
Tétraméthylthiourée (Me₂N)₂C=S (A)	0,95	-0,51	0,22	1,46
Tétraéthylthiourée (Et₂N)₂C=S	0,83	-0,45	0,19	1,28

a : Valeurs sur une électrode de platine, vitesse de 200 mV s^{-1} , électrode auxiliaire de platine, réf Ag/AgNO₃ (AgNO₃ 0,1 M dans ACN sans sel support); b: % molaire correspondant à 1,0 M de [LS] et 0,5 M [(LS-SL)(BF₄)₂] dans l'acétonitrile et 0,1 M de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP).

concentrations totales similaires de tétraméthylthiourée (A) et de dithiobis(tétraméthyl-formaminidinium) (A-A)²⁺, le ΔE_p mesuré par Blankespoor vaut le double à 200 mV s⁻¹ (1,46 V) de celui de Desjardins à 100 mV s⁻¹ (\approx 0,70 V).

Au Tableau 1.13 sont présentées les énergies d'ionisation pour arracher un électron de composés thiocarbonyles, sélénocarbonyles et thiophosphine tertiaire, où les bandes I et II sont associées respectivement à l'ionisation d'une orbitale non-liante n sur le soufre et d'une orbitale π du groupe thiocarbonyle.^{55,137} Le remplacement de groupes alkyles en position α du thiocarbonyle par des hétéroatomes diminue l'énergie d'ionisation selon l'ordre O<S<N, probablement par la stabilisation du radical cation grâce à la délocalisation des électrons libres des hétéroatomes. L'ionisation du thiocarbonyle est facilitée de 1 ou 2 eV par l'ajout de deux azotes pour la bande I ou II. Les bandes III et IV sont associées, respectivement, à l'ionisation des hétéroatomes de l'orbitale π et de l'orbitale σ , délocalisée sur la liaison C-S.⁵⁵ À la lumière de ces énergies, il est clair que le soufre s'ionisera plus facilement que les hétéroatomes en position α du thiocarbonyle. Les composés de dialkylimidazolidinone-2-thione s'ioniseront plus facilement que les tétraalkylthiourées comme la tétraméthylthiourée (A), ou plus facilement que l'hexaméthylphosphorothioique triamide (G).

Entre le potentiel d'ionisation de la bande I des composés thiocarbonyles (énergie d'ionisation d'une orbitale non-liante sur l'atome de soufre) et leur potentiel électrochimique d'oxydation, il pourrait y avoir une corrélation comme le montre la Figure 1.12. La corrélation entre les énergies d'ionisation et la constante de formation des complexes de transfert de charge pour les processus homogènes (Devillanova et Verani¹²⁰, équation 1.19, p.47) a son parallèle pour les processus hétérogènes. Il est intéressant de noter que les énergies d'ionisation sont corrélées au potentiel du pic d'oxydation (Figure 1.12) mais pas au potentiel à l'équilibre E_{eq} (Tableau 1.11) ou au potentiel $E_{1/2}$, signifiant que le ΔE_p n'est pas constant dans la série de thiourées étudiées.

Les composés analogues de sélénium ont une densité de charge plus grande et des potentiels d'ionisation de 0,4 V à 0,7 V moins élevés (et donc un potentiel d'oxydation plus faible). Au Tableau 1.12, on peut voir qu'une diminution du potentiel d'oxydation (E_{pa}) se traduit par un potentiel de réduction (E_{pc}) moins négatif et des ΔE_p plus faibles (et donc un potentiel d'ionisation plus faible). Ainsi, il semble que les ΔE_p mesurés devraient être plus faibles pour les composés sélénocarbonyles et cela

Tableau 1.13 Énergies d'ionisation de composés thiocarbonyles, sélénocarbonyles et thiophosphine tertiaire

	Bandes (eV)			
	I	II	III	IV
$(MeO)_2C=S^{55}$	8,99	9,52	11,03	11,19
$(MeO)C=S(SMe)^{55}$	8,71	9,0	10,07	11,59
$(MeS)_2C=S^{55}$	8,50	8,97	8,97	11,40
$(H_2N)_2C=S^{55}$	8,41 ⁵⁵ , 8,50 ¹³⁸	8,41 ⁵⁵	10,50 ⁵⁵	12,82 ⁵⁵
$(CH_2)_2(S)_2C=S$	8,40 ⁵⁵	8,87 ⁵⁵	9,42 ⁵⁵	11,42 ⁵⁵
$(CH_2)_2(HN)(O)C=S^{120}$	8,37			
$(H_2N)C=S(NMe_2)$	8,34 ¹³⁸			
$(H_2N)C=S(Me)^{55}$	8,33	8,97	12,15	12,65
$(H_2N)C=S(NHMe)$	8,29 ¹³⁸			
$(CH_2)_2(HN)(S)C=S^{120}$	8,26			
$(MeHN)_2C=S$	8,17 ¹³⁸			
$(CH_2)_2(HN)_2C=S^{120}$	8,16			
$(CH_2)_3(HN)C=S^{120}$	8,14			
$(CH_2)_2(MeN)(HN)C=S^{120}$	8,12			
$(R)_2C=S$ (thiofenchone) ⁵⁵	8,10	9,6		
$(Me_2N)_3P=S$ (G) ¹³⁹	8,04			
$(Me_2N)C=S(SMe)^{55}$	8,01	8,23	8,97	11,13
$(CH_2)_2(EtN)(HN)C=S^{120}$	7,97			
$(NMe_2)(HMeN)C=S$	7,93 ¹³⁸			
$(Me_2N)_2C=S$ (A)	7,82 ⁵⁵ , 7,95 ¹³⁸	8,09	8,58	11,26
$(CH_2)_2(HN)(S)C=Se^{120}$	7,86			
$(CH_2)_2(MeN)_2C=S^{55}$	7,58	7,58	8,36	11,42
$(CH_2)_2(HN)_2C=Se^{120}$	7,45			
$(CH_2)_2(MeN)(HN)C=Se^{120}$	7,42			

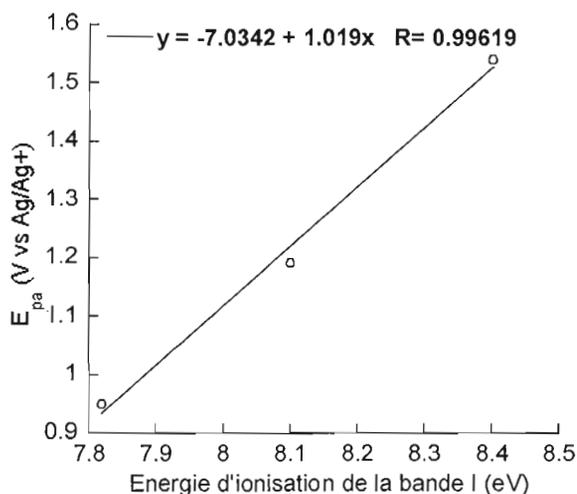


Figure 1.12 Corrélation entre l'énergie d'ionisation d'une orbitale non-liante n sur l'atome de soufre des composés thiocarbonyles et le potentiel du pic d'oxydation, E_{pa} . Données tirées du Tableau 1.12 et du Tableau 1.13.

pourrait être une façon de diminuer davantage les ΔE_p des couples rédox utilisés. Par contre, le sélénium présente le désavantage d'être un risque pour l'environnement et d'être coûteux pour en disposer à grande échelle.

1.6 Définition de la conductivité ionique et des paramètres qui la composent

La conductivité ionique implique la mobilité de la matière chargée dans les liquides. Des porteurs de charges qui peuvent être des ions ou des lacunes sont nécessaires pour permettre la conduction dans ces matériaux. Dans les structures densément imbriquées, la diffusion est associée à la présence d'un défaut qui facilite la migration des ions ou des lacunes. Les composés ioniques peuvent être répartis en trois groupes principaux : a) les isolants ayant une conductivité résiduelle de moins de 10^{-6} mS cm^{-1} , b) les conducteurs ioniques à l'intérieur desquels les défauts amènent une conductivité de 10^{-5} à 10^{-2} mS cm^{-1} et c) les conducteurs superioniques qui ont une conductivité plus grande que $0,1$ mS cm^{-1} .¹⁴⁰

Théorie du processus de transport dans des systèmes fluides. Le modèle le plus simple est basé sur la théorie des complexes activés de Eyring et Polanyi.¹⁴¹ Le

Le système liquide est modélisé comme un cristal désordonné en quasi-réseau. Le modèle prévoit des lacunes dans la structure liquide, lacunes qui occasionnellement deviennent aussi larges qu'une molécule par le mouvement désordonné des molécules. Pour qu'une molécule se déplace à l'intérieur d'une lacune, elle doit pousser quelques molécules l'entourant, nécessitant ainsi de l'énergie. Le déplacement d'une molécule dans une lacune étant une transition d'état à haut potentiel énergétique, ce déplacement est traité théoriquement comme un complexe activé qui s'exprime dans la formulation thermodynamique de la théorie des complexes activés par un taux constant k :

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta \bar{G}^\ddagger}{RT}} \quad 1.44$$

où κ est le facteur de transmission (supposé égal à un), k_B est la constante de Boltzmann ($1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T , la température absolue, h , la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$), R , la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$) et $\Delta \bar{G}^\ddagger$, la variation de l'énergie libre molaire de Gibbs pour former un complexe activé (énergie libre d'activation) qui n'inclut pas le déplacement des molécules le long de la coordonnée de réaction.¹⁴¹

1.6.1 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion d'une espèce peut être écrit dans la forme d'Arrhénius :

$$D = D_0 e^{\frac{-E_{ad}}{RT}} \quad 1.45$$

où E_{ad} est l'énergie d'activation pour la diffusion ($E_{ad} = N_A \varepsilon_{ad}$, où N_A est le nombre d'Avogadro et ε_a est l'énergie relative à l'énergie qu'une molécule à l'état non-excité doit acquérir de manière à diffuser) et D_0 est le facteur pré-exponentiel pour la diffusion défini à l'équation 1.46.¹⁴¹ L'enthalpie de transition (déplacement d'une molécule dans une lacune) est remplacée par l'énergie d'activation. L'énergie d'activation est de l'ordre de 50 à 200 kJ/mole, soit un peu moins que l'énergie nécessaire pour briser une liaison chimique.¹⁴¹

$$D_0 = 2 \frac{k_B T a^2}{h} e^{+\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad 1.46$$

Dans l'équation 1.43, a est une moyenne du déplacement dans la lacune suivant un axe donné et ΔS^\ddagger , l'entropie de transition. Lors d'un échange de position de deux molécules, l'énergie d'activation est très grande, à moins qu'une lacune adjacente aux deux molécules ne soit présente. Lors de l'échange de position de deux molécules de différents solutés, une molécule se déplace dans une direction tandis qu'une molécule de l'autre espèce se déplace dans l'autre direction. Le gradient de concentration d'une espèce contribue alors au flux diffusionnel de l'autre espèce¹⁴¹ comme c'est le cas des espèces chargées.

1.6.2 Viscosité

Durant l'écoulement par cisaillement visqueux à l'intérieur d'un liquide, une couche de molécules se déplace à une plus grande vitesse qu'une couche adjacente. Une couche de molécules peut alors être considérée comme stationnaire tandis que l'autre couche se déplace par rapport à la première. Dans le modèle théorique simple du processus de transport, le déplacement est accompagné du déplacement de molécules individuelles à l'intérieur des trous d'un liquide plutôt que le déplacement concerté d'une couche entière de molécules à la fois. Ainsi, le taux de cisaillement est proportionnel au taux constant k (équation 1.44). La viscosité, η , est l'inverse de la fluidité, ϕ , et cette dernière est proportionnelle au taux de cisaillement. La formule du type Arrhénius pour la viscosité pour une espèce devient^{141,7}

$$\eta = \eta_0 e^{+\frac{E_{a\eta}}{RT}} \quad 1.47$$

où $E_{a\eta}$ est l'énergie d'activation de la viscosité et η_0 , le facteur pré-exponentiel. Selon cette simple théorie, l'énergie d'activation pour la viscosité devrait être presque égale à celle de la diffusion pour le déplacement d'une molécule dans une lacune pour le même liquide,¹⁴¹ hypothèse validée par Hérino.¹⁴²

La présence de soluté macromoléculaire augmente la viscosité d'une solution. L'effet est grand, même à faibles concentrations, car les grosses molécules affectent le flot fluide sur une grande étendue.²⁰

1.6.3 Conductivité ionique

La mobilité des ions (u) est un paramètre de base dans la description de la conductivité ionique d'une phase liquide. Dans la description de la mobilité qui nous vient de Einstein, l'ion est considéré comme une sphère rigide en mouvement dans un fluide continu incompressible, où l'ion est sujet à une force électrique (accélération à une électrode) et à une force de friction qui s'oppose à son mouvement.¹⁴² Lorsque ces forces s'équilibrent, on peut écrire :¹⁴²

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta r} \quad 1.48$$

où ze est la charge de l'ion et r , le rayon de la sphère de solvation. Ainsi, la mobilité dans ce modèle dépend de la charge de l'ion, de la viscosité macroscopique (η) de la solution et du rayon contenant la sphère de solvation. Un tel modèle suppose que la structure du solvant n'est pas modifiée par la présence d'ions et que les ions sont beaucoup plus grands que les molécules de solvant.¹⁴² Le modèle macroscopique de Stokes-Einstein (équation 1.48) constitue une approche satisfaisante pour décrire la mobilité ionique.¹⁴²

L'équation de Nernst-Einstein peut être écrite comme suit pour un sel, tels les liquides ioniques fortement dilués et presque totalement dissociés :^{20, 26, 140}

$$\sigma = \frac{F^2 C}{RT} (v_+ z_+^2 D_+ + v_- z_-^2 D_-) \quad 1.49$$

où σ est la conductivité ionique, F est la constante de Faraday (96 485 C mole⁻¹), C est la concentration du sel non-dissocié dans le liquide et les défauts sont thermiquement activés, z_+ et z_- sont la charge du cation et de l'anion, v_+ et v_- sont les coefficients stoechiométriques du cation et de l'anion, et D_+ et D_- sont les coefficients

de diffusion du cation et de l'anion. En introduisant l'équation de Einstein, $Dz=RT/F$, et en considérant que le sel n'est pas totalement dissocié, l'équation 1.47 devient :

$$\sigma = \alpha C F v_i |z_i| (u_+ + u_-) \quad 1.50$$

sachant que $v_+ z_+ = v_- |z_-| = v_i |z_i|$ et que $C' = \alpha C$, où α représente le degré de dissociation de l'électrolyte (valeur comprise entre 0 et 1), u_+ et u_- sont la mobilité du cation et de l'anion dissociés et C' , la concentration de l'électrolyte dissocié.¹⁴³

La formule de Stokes-Einstein ($D=k_B T/(6\pi r\eta)$) stipule que la force de friction égale $6\pi r\eta v$, où v est la vitesse de la particule sphérique de rayon r (tenant compte de sa sphère de solvation) se déplaçant dans un solvant de viscosité η .¹⁴³ Cette force de friction retarde l'ion qui se déplace à travers un solvant. Une forme modifiée de la relation Stokes-Einstein peut s'écrire comme suit :²⁶

$$D_i = \frac{RT}{N_A 6\pi \zeta_i r_i \eta} = \frac{RTe}{N_A e 6\pi \zeta_i r_i \eta} \quad 1.51$$

où i représente soit l'anion ou le cation, r_i est le rayon de l'ion tenant compte de sa sphère de solvation et ζ_i est le facteur de microviscosité qui est un facteur de correction prenant en compte les interactions entre les ions mobiles dans le liquide.^{7,26} Par ailleurs, on peut écrire (équation de Einstein modifiée) :

$$D_i = \frac{RTu_i}{|z_i|F} \quad 1.52$$

Pour les liquides ioniques purs, C , la concentration de l'électrolyte non-dissocié, peut être remplacée par ρ/PM (ρ , la densité et PM , la masse molaire). L'équation 1.51, combinée aux équations 1.48 et 1.52, dérive l'équation de la conductivité ionique reliée à la viscosité, au volume molaire (PM/ρ) et au rayon des ions incluant leur sphère de solvation :⁷

$$\sigma = \alpha v_i |z_i| \left(\frac{F^2}{6\pi N_A \eta} \right) \left(\frac{\rho}{PM} \right) \left(\frac{z_+}{\zeta_+ r_+} + \frac{|z_-|}{\zeta_- r_-} \right) \quad 1.53$$

L'équation de Nernst-Einstein peut aussi s'écrire sous la forme de l'équation d'Arrhénius pour la détermination de l'énergie d'activation de conduction ($E_{a\sigma}$) :¹⁴⁰

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{(E_{a\sigma})}{RT}} \quad 1.54$$

où σ_0 est le facteur pré-exponentiel pour la conductivité ionique.¹⁴⁰

1.6.4 Produit de Walden

La règle de Walden est une observation empirique du fait que le produit k est approximativement constant pour les mêmes ions dans différents solvants où seulement la viscosité varie :

$$\sigma V_{eq} \eta = \Lambda_{eq} \eta = k \quad 1.55$$

où V_{eq} est le volume équivalent contenant 1 Faraday de charge et k est une constante pour une molécule ou un sel de taille donnée et de degré de dissociation constant.²⁰ Puisque la conductance équivalente $\Lambda_{eq} [\sigma/(C v_i |z_i|)]$ est proportionnelle au coefficient de diffusion ($\Lambda_{eq} \propto D$) (équation 1.49) et que l'équation de Stokes-Einstein ($D = RT/6\pi\eta r$) montre que le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la viscosité ($D \propto 1/\eta$), la conductance équivalente est par conséquent inversement proportionnelle à la viscosité tel que le prévoit la règle de Walden ($\Lambda_{eq} \propto 1/\eta$) (équation 1.53). La règle est basée sur l'observation d'électrolytes forts en milieu aqueux, bien qu'elle s'applique aux liquides ioniques.¹⁴⁴

Pour un produit de Walden idéal, la concentration ionique (densité des porteurs de charge) est constante peu importe la température et la seule influence sur la conductivité ionique est à travers la viscosité de cisaillement. Dans le cas idéal, le graphique du logarithme de la conductance équivalente ($\ln(\Lambda_{eq})$) en fonction du logarithme de l'inverse de la viscosité ($\ln(\eta^{-1})$) présente une pente unitaire.^{145,146} Lorsqu'il existe une influence de la température sur la conductance équivalente

(Λ_{eq}), elle se fait aussi à travers la viscosité de cisaillement (η). Le produit de Walden (dit fractionnel¹⁴⁷) devient :¹⁴⁶

$$\sigma V_{eq} \eta^\gamma = \Lambda_{eq} \eta^\gamma = k \quad 1.56$$

où la viscosité de cisaillement est modifiée de l'exposant γ , de valeur comprise entre 0 et 1, qui est aussi la pente du graphique $\ln(\Lambda_{eq})$ vs $\ln(\eta^{-1})$, tel que démontré aux équations 1.57 et 1.58 :^{145,146}

$$\Lambda_{eq} = \frac{1}{\eta^\gamma} k \quad 1.57$$

$$\ln \Lambda_{eq} = \gamma \ln\left(\frac{1}{\eta}\right) + \ln k \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \ln \Lambda_{eq}}{\partial \ln(\eta^{-1})} = \gamma \quad 1.58$$

La signification de cette pente est obtenue à partir du traitement des équations d'Arrhénius 1.54 et 1.47 pour la conductivité et la viscosité. La pente (γ) correspond au rapport des énergies d'activation de la conductivité sur celle de la viscosité :^{147,141}

$$\sigma V_{eq} = \sigma_0 V_{eq} e^{-E_{a\sigma}/RT} \quad \eta^\gamma = \eta_0^\gamma e^{+E_{a\eta}/RT} \quad 1.59$$

$$\Lambda_{eq} = \Lambda_{0eq} e^{-E_{a\sigma}/RT} \quad \eta^{-\gamma} = \eta_0^{-\gamma} e^{-E_{a\eta}/RT} \quad 1.60$$

$$\ln \Lambda_{eq} = \ln \Lambda_{0eq} - \frac{E_{a\sigma}}{RT} \quad \gamma \ln \eta^{-1} = \gamma \ln \eta_0^{-1} - \frac{E_{a\eta}}{RT} \quad 1.61$$

$$\frac{\partial \ln \Lambda_{eq}}{\partial T} = + \frac{E_{a\sigma}}{RT^2} \quad \frac{\gamma \partial \ln \eta^{-1}}{\partial T} = + \frac{E_{a\eta}}{RT^2} \quad 1.62$$

$$\frac{\partial \ln \Lambda_{eq}}{\partial \ln(\eta^{-1})} = \gamma = \frac{E_{a\sigma}}{E_{a\eta}} \quad 1.63$$

Pour une pente (γ)= $\partial \ln \Lambda_{eq} / \partial \ln(\eta^{-1}) < 1$ (équation 1.63), la conductivité augmente plus lentement que la fluidité de la solution avec la température.

En posant le produit de Walden ($\Lambda_{eq}\eta^\gamma$) idéal (k) égal à l'unité, alors $\ln\Lambda_{eq}$ égale $\ln(1/\eta)$ et $\gamma=1$ à l'équation 1.58. La position de la droite (a) sur les courbes de Walden pour le produit de Walden idéal a été fixée à la Figure 1.13 grâce aux données de conductance équivalente et de fluidité d'une solution aqueuse de KCl à dilution infinie à 25°C²³, tel que décrit par Yoshizawa *et al.*¹⁴⁶, connue pour être un système complètement dissocié et ayant des mobilités d'ions égales. Les unités choisies pour la fluidité et la conductance équivalente sont respectivement la réciproque du Poise (P^{-1}) et le $S\ cm^2\ eq^{-1}$ ^{146, 144}; le Poise équivaut à $10^{-1}\ Pa\ s$ ($10^{-1}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1}$).

À la Figure 1.13, les droites (a) et (b) de pente unitaire, donc avec un $\gamma=1$, représentent un produit de Walden constant. La droite (a) devrait être théoriquement le produit de Walden idéal de $\Lambda_{eq}\eta=1$. Avec la correction de KCl à dilution infinie, la droite (b) présente un produit de Walden, $\log(\Lambda_{eq}\eta)$, de -0,18 unité de log inférieure à celui de la droite (a) pour KCl à dilution infinie. La valeur des produits de Walden est ainsi corrigée de -0,18 unité de log.

Présentées à la Figure 1.14b, les courbes de Walden permettent de classer des molécules ou sels comme étant de bons liquides ioniques (BLI), des liquides

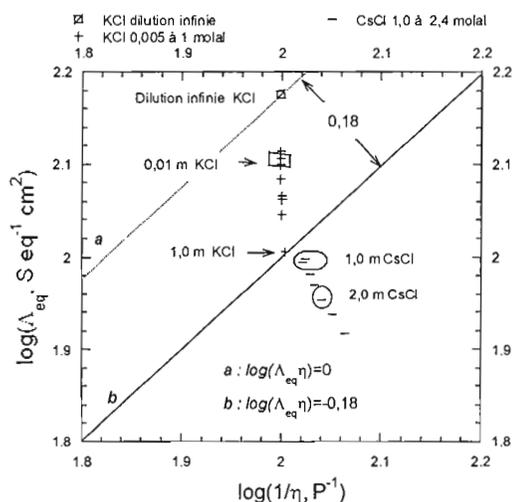


Figure 1.13 Courbes de Walden pour différentes molalités de CsCl et KCl en milieu aqueux à 25°C. Droite (a) à dissociation complète. Données tirées de l'Appendice 14 et des références 148 et 149.

faiblement ioniques (LFI), des liquides non-ioniques (LNI) et, lorsque la valeur de la conductivité excède celle de la viscosité, de les classer en verres superioniques (VSI), en liquides superioniques (LS) et en composés régis par un mécanisme de Grotthus ou un mécanisme semblable.

Une faible pression de vapeur est désirée dans les piles solaires pour éviter les fuites sous forme de vapeur de solvant. Il existe une relation entre la conductivité et une faible pression de vapeur (FPV) comme sur la droite $\log(\Lambda_{eq}\eta)=0,0$ de la Figure 1.14b des courbes de Walden. Les deux propriétés dépendent de la formation d'un quasi-réseau idéal. Dans un quasi-réseau, il y a distribution uniforme des charges positives autour des charges négatives de manière semblable à la distribution dans un cristal ionique idéal mais cette distribution n'est pas périodique; un tel système acquiert une énergie de Madelung. Dans un tel quasi-réseau, il n'existe pas

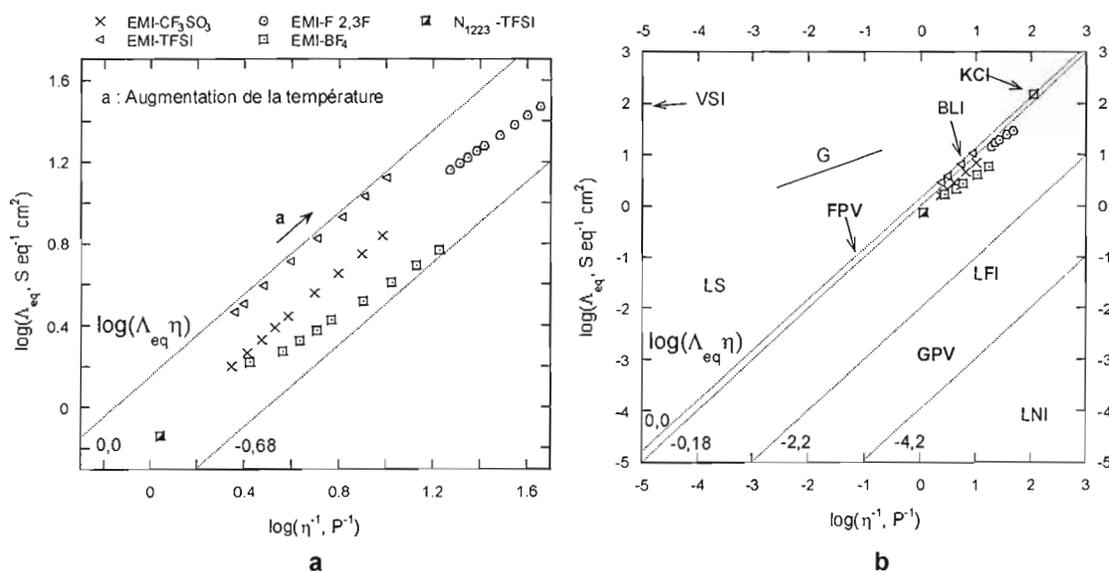


Figure 1.14 a : Courbes de Walden pour quatre liquides ioniques d'éthylméthylimidazolium de différents anions et pour le N₁₂₂₃-TFSI pour des températures entre 20 et 80°C. Données tirées de l'Appendice 2, de Bonhôte *et al.*²⁶, et de Fuller *et al.*¹⁵⁰ **b :** Interprétation des courbes de Walden¹⁴⁶ : FPV, faible pression de vapeur; GPV, grande pression de vapeur; KCI, Standard de KCl aqueux à haute dilution; BLI, bon liquide ionique; LFI, liquide faiblement ionique; LNI, liquide non-ionique; VSI, verre superionique; LS, liquide superionique; G, mécanisme de Grotthus et semblable. Droites présentant le même produit de Walden a : $\log(\Lambda_{eq}\eta)$ égal à 0 pour KCI aqueux totalement dissocié.

d'association ionique. Plus la formation du quasi-réseau sera idéale, plus grande sera l'énergie de Madelung du liquide impliquant une plus grande énergie nécessaire pour extraire une paire d'ions à l'état gazeux. Cette dernière quantité détermine la pression de vapeur pour toutes les températures selon l'équation $\exp[\Delta H_{\text{vap}}/RT] \approx (\exp[\Delta E_{\text{Mad}}/RT])^{144}$. Les liquides qui auront leur produit de Walden sur la ligne idéale auront les plus faibles tensions de vapeur et seront totalement dissociés ($\alpha=1$), comme c'est le cas pour certains liquides ioniques. Les liquides ioniques qui forment des paires d'ions et qui sont classifiés comme liquides faiblement ioniques (LFI) à la Figure 1.14b, à cause de leur faible conductivité, approchent le comportement de liquides moléculaires et ont une plus grande pression de vapeur (GPV).¹⁴⁴

Des molécules ou sels, comparés dans la même plage de température, sur une droite parallèle telle $\log(\Lambda_{\text{eq}}\eta) = 0,0, -2,2, \text{ ou } -4,2$ de la Figure 1.14b, la position qui est recherchée sera celle qui présente la plus grande conductance équivalente Λ_{eq} et la plus grande fluidité ($\phi=\eta^{-1}$). À la Figure 1.14a, pour cinq liquides ioniques entre 20 et 80°C, classifiés bons liquides ioniques, le sel EMI-F 2,3HF est le plus intéressant, même s'il n'est pas totalement dissocié et qu'il démontre une dépendance de la viscosité à la température ($\gamma \neq 1$). Par contre, le liquide ionique EMI-TFSI, ayant une conductance équivalente et une fluidité plus faibles, est de très grand intérêt puisqu'il se présente sur la droite $\log(\Lambda_{\text{eq}}\eta) = 0,0$, soit le même produit de Walden idéal que le KCl à dilution infinie, signifiant qu'il est totalement dissocié tel que démontré par RMN par Bonhôte *et al.*²⁶ Les sels EMI-CF₃SO₃, EMI-F 2,3HF et N₁₂₂₃-TFSI (diéthylméthylpropylammonium-TFSI) (Figure 1.14a) présentent à peu près le même produit de Walden (ils sont sur la même droite). Pour EMI-F 2,3HF et EMI-BF₄, le ratio $\gamma = \delta \log(\Lambda_{\text{eq}}) / \delta \log(\eta^{-1}) < 1$ signifie que la conductance équivalente augmente plus lentement que la fluidité de la solution, montrant un effet de dépendance de la viscosité par rapport à la température.

Les paramètres théoriques qui diminuent le produit de Walden d'un sel peuvent être dérivés des équations 1.56 et 1.53 en ajoutant le paramètre γ :

$$\sigma V_{eq} \eta^\gamma = \alpha \frac{F^2}{6\pi N_A} \left(\frac{z_+}{\zeta_+ r_+} + \frac{|z_-|}{\zeta_- r_-} \right) \quad \text{où} \quad V_{eq} = \frac{PM}{\rho v_i |z_i|} \quad 1.64$$

$$\log(\sigma V_{eq} \eta^\gamma) = \log \alpha + \log \frac{F^2}{6\pi N_A} + \log \left(\frac{z_+}{\zeta_+ r_+} + \frac{|z_-|}{\zeta_- r_-} \right) \quad 1.65$$

a **b** **c**

Le produit de Walden est fonction, entre autres, du facteur de dissociation du sel et de la sphère de solvatation des cations et des anions. À dissociation complète, $\log(\alpha)=0$, et comme $\log(\Lambda_{eq}\eta^\gamma)$ est ajusté à zéro, alors $\log(F^2/6\pi N_A)$ et $\log(z_+/\zeta_+r_+ + |z_-|/\zeta_-r_-)$ sont de signe opposé et égaux en valeur absolue. Pour un $\log(\Lambda_{eq}\eta^\gamma)$ plus faible, l'association ionique (1- α) (terme a) ou le terme c relié aux microviscosités peuvent diminuer le produit de Walden.

Suivant l'équation 1.56, le logarithme du produit de Walden est la somme des logarithmes de la conductivité ionique, du volume équivalent et de la viscosité :

$$\ln(\Lambda_{eq} \eta^\gamma) = \ln(\sigma) + \ln(V_{eq}) + \ln(\eta^\gamma) = \ln(k) \quad 1.66$$

Lorsque, pour de petits segments de température, les équations d'Arrhénius 1.59 s'appliquent pour la conductivité ionique et la viscosité, le produit de Walden peut être décomposé comme suit :

$$\ln(\sigma V_{eq} \eta^\gamma) = \ln \left(\sigma_o e^{-\frac{E_{a\sigma}}{RT}} \right) + \ln(V_{eq}) + \ln \left(\eta_o^\gamma e^{\frac{E_{a\eta}}{RT}} \right) \quad 1.67$$

$$\ln(\sigma V_{eq} \eta^\gamma) = \ln(\sigma_o) + \ln(V_{eq}) + \ln(\eta_o^\gamma) - \frac{E_{a\sigma}}{RT} + \frac{E_{a\eta}}{RT} \quad 1.68$$

Le logarithme du produit de Walden se réduit à la somme des logarithmes des facteurs pré-exponentiels et du volume équivalent lorsque les énergies d'activation sont égales :

$$\ln(\sigma V_{eq} \eta) = \ln(\sigma_o) + \ln(V_{eq}) + \ln(\eta_o) \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{E_{a\sigma}}{E_{a\eta}} = 1 \quad 1.69$$

Quel est l'effet du volume équivalent relatif sur le produit de Walden? Un volume équivalent élevé a pour effet d'augmenter la viscosité puisque les grosses molécules affectent l'écoulement fluide sur une grande étendue.²⁰ Une étude de la variation du volume équivalent en fonction de la viscosité montre un lien de proportionnalité dans le cas de sels ayant des cations parents et un même anion. Deux séries de sels quaternaires d'ammonium de TFSI⁻ et d'alkylméthylimidazolium-F 2,3HF, présentées à la Figure 1.15, l'illustrent. Il y a cependant des exceptions. Le diéthylméthylpropylammonium-TFSI (N₁₂₂₃-TFSI), peut-être à cause d'une forme plus effilée, ne suit pas la tendance, ayant une plus grande fluidité et une conductivité plus élevée pour sa taille (Appendices 3 et 4).

La relation de proportionnalité entre la viscosité et le volume équivalent n'est plus vraie lorsque l'anion est modifié et que le cation (EMI⁺) est le même pour tous les sels (Appendice 4, Tableau 4.3). Bonhôte *et al.*²⁶ ont montré qu'en présence d'anions basiques, tels l'acétate, le trifluoroacétate et le heptafluoroacétate, à plus grande concentration, les cations imidazolium forment progressivement des paires d'ions qui se superposent comme les systèmes aromatiques le font. Par ailleurs, la

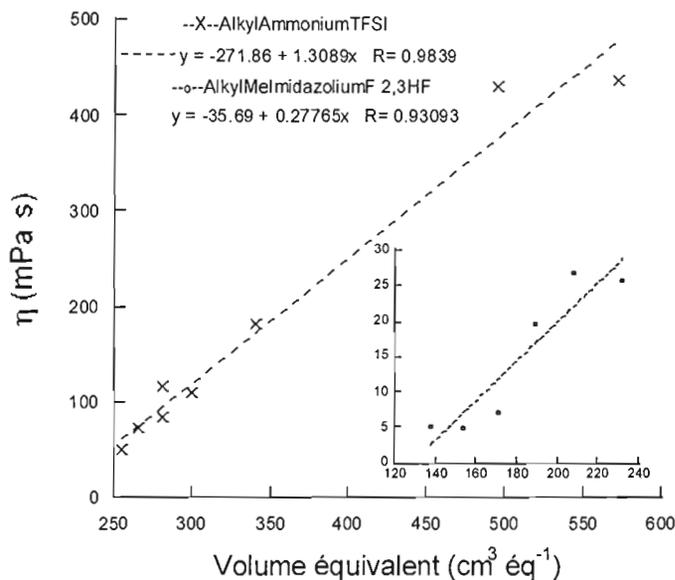


Figure 1.15 Effet du volume équivalent sur la viscosité de sels quaternaires d'ammonium de TFSI⁻ et de EMI-F 2,3HF. Données complètes à l'Appendice 4.

dissociation ionique des sels d'imidazolium est favorisée avec des anions faiblement basiques, tels que TFSI⁻ et trifluorométhanesulfonate, lors de l'augmentation de leur concentration.

1.7 Changements de phases : température de transition vitreuse (T_g)

L'état vitreux est réalisé lorsque le liquide en refroidissement passe la transition vitreuse, qui est une plage de températures à l'intérieur de laquelle le système devient hors d'équilibre. Une manifestation de cette transition est la diminution systématique de la capacité calorifique des systèmes comme des liquides, à des systèmes cristallins.¹⁵¹

Il existe au moins trois définitions de T_g utilisées dans la littérature et leurs valeurs peuvent différer d'autant que 50 K, ce qui est une conséquence de l'étendue de la plage de transformation de transition vitreuse dans laquelle la T_g est définie.¹⁵² En chauffe, la première définition correspond au début de la transition, la deuxième à celle de la moitié de la transition et la troisième à la fin de la transition. Les T_g peuvent être observées entre 50 et 1500 K. La valeur de la T_g est clairement en relation avec la force des interactions entre les particules, c'est-à-dire que des liaisons sont brisées (de type van der Waals ou ioniques) lorsque les particules se réarrangent.^{152,151}

Durant les rampes de chauffe et de refroidissement, les produits ne devraient pas se dégrader, et les changements de phases devraient idéalement être réversibles; ainsi, les pics de cristallisation se produiraient à la même température durant la chauffe et le refroidissement. Cependant, comme pour les pics d'oxydation et de réduction en voltampérométrie cyclique, il y a un décalage entre ces pics, phénomène que l'on nomme irréversibilité. Lorsqu'un changement de phase d'un produit n'est pas réversible, on change la morphologie de l'échantillon dans certaines conditions et cette nouvelle morphologie dépend de la variation de la

température avec le temps. Les conditions de variation de température sont choisies afin d'assurer le maximum de réversibilité au système.

La réversibilité thermique du changement de phase d'un produit serait avantageuse pour une application dans une pile solaire, par exemple lors d'une augmentation ou d'une diminution drastique de température comme il en existe dans les pays nordiques comme le Canada.

1.8 Fragilité

Les piles solaires, comme les piles au lithium et les autres systèmes électrochimiques, nécessitent un taux de transport optimal des espèces ioniques entre l'anode et la cathode sans problème de polarisation. Ceci peut être atteint, entre autres, lorsque la conductivité ionique du milieu électrolytique est le résultat des espèces hautement mobiles et d'un fort degré de dissociation du sel. Deux facteurs contribuent à établir une grande conductivité ionique dans un milieu liquide ou un liquide ionique : une grande fluidité et un grand index de découplage conductivité/viscosité. Ce dernier signifie que pour toutes les températures, la probabilité d'un petit mouvement d'ions est beaucoup plus grande que celle d'un écoulement visqueux.¹⁴⁷

La sensibilité d'une structure liquide à une variation de température est appelée fragilité. Les liquides fragiles sont ceux dont la structure d'état vitreux se désorganise avec très peu de provocation de l'excitation thermique à leur température vitreuse (T_g) et se réorganise en structures qui fluctuent parmi une grande variété d'arrangements structuraux et d'états de coordination.¹⁵¹ La fragilité est un indicateur de la rapidité avec laquelle la structure vitreuse est disloquée à mesure que la température est augmentée au-delà de la T_g .¹⁵³ La forte incurvation à partir de la T_g , typique de la fragilité, est comparée à la relation linéaire $\log(\eta)$ en fonction de la température réduite T_g/T (relation d'Arrhénius).¹⁵³ Ainsi, la viscosité d'un liquide fragile peut diminuer de 3 ordres de grandeur dans un intervalle de 10 K près de la

T_g .¹⁵² Pour un liquide fragile, la fluidité ϕ (viscosité⁻¹ : η^{-1}) sera ainsi améliorée aux températures au-dessus de la température vitreuse (T_g).¹⁴⁷ Ainsi, la fragilité contrôle la fluidité des liquides fragiles à température ambiante.¹⁵³

Les liquides résistants («strong») sont associés aux empilements les moins rapprochés de particules («Least Closed Pack»), donc avec un plus grand volume libre (v_f). Lorsque refroidis, ils présentent un grand nombre de coordinations pour la formation de cristaux, forment un réseau cristallin stable,¹⁵¹ et ainsi présentent une résistance aux changements structuraux, résistance faisant partie de la structure. Conséquemment, leur spectre vibrationnel et leurs fonctions de distribution radiale montrent très peu de réorganisation en dépit de grandes variations de température.¹⁵¹

Pour les liquides résistants, la fusion se réalise à une température T_f près de la température d'ébullition T_{eb} , T_{eb}/T_f tend vers l'unité (point triple), et il est nécessaire qu'un T_f soit suffisamment haut pour que $T_f \Delta S_f$ surpasse l'avantage énergétique de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) du réseau sur l'empilement amorphe.¹⁵⁴ Ainsi, T_f , dans le rapport T_{eb}/T_f , sera grand puisque l'énergie du réseau est grande. À l'autre extrême, les liquides fragiles ne présentent pas l'empilement cristallin normal mais un empilement étendu de petites grappes qui n'est possible que dans des espaces incurvés et pourvu de nombres de coordination plus faibles. L'effet de cet empilement insatisfaisant et moins bien ancré énergétiquement par l'énergie du réseau conduit à une grande dépendance à la température.¹⁵¹ Ainsi, pour les liquides fragiles, sans empilement efficace, la température T_f est beaucoup plus petite que T_{eb} et de l'ordre $T_{eb}/T_f = 2$. La matière en fusion à T_f est un liquide visqueux pour lequel la nucléation cristalline est lente; la croissance du cristal est inhibée et il y a formation de phase vitreuse.¹⁵⁴ Ainsi, entre la T_g et la température T_f , les liquides fragiles ont un aspect de liquides visqueux et surfondus («supercooled»).¹⁵²

L'effet de la fragilité des liquides semble être lié à leur diagramme de phases pression en fonction de la température, puisque les liquides résistants soumis à une

compression ont un comportement fragile.¹⁵¹ Ceci s'expliquerait par le fait que les volumes des liquides sont contraints à mesure que la pression augmente¹⁵⁵ ou que la température diminue, favorisant le rapprochement des espèces et leur empilement. Pour décrire l'effet relatif de v_o/v_f sur la viscosité, voici deux versions de l'équation modifiée de Doolittle : ^{152,156}

$$\eta = \eta_o \exp \frac{bv_o}{v_f} \qquad \eta = \eta_o \exp \frac{b(v_o + v_f)}{v_o} \qquad 1.70$$

où b est une constante dépendant de la nature du liquide et v_o , le volume occupé. À pression et à nombre de moles constants, le volume occupé (v_o) par des espèces détermine le volume limite dans lequel un liquide pourrait se contracter en un continuum en fonction de la diminution de la température s'il pouvait le faire sans changement de phase jusqu'au zéro absolu. Le volume libre (v_f), complément du v_o de la composition du volume spécifique ou molaire, (V_m ou $V_g = v_f + v_o$), est celui qui peut être contraint et qui contient les lacunes nécessaires à la mobilité des espèces.¹⁵⁵

Pour les liquides résistants qui ont déjà formé un réseau cristallin lors de la fusion à la T_f , donc au passage à la phase vitreuse, où il y a contrainte de mouvement (formation de liens), l'entropie de contrainte ΔS^* est faible ainsi que l'enthalpie ΔH^* .¹⁵⁴ Les liquides fragiles présentent une variation prononcée de la capacité calorifique ΔC_p ($C_p = (\partial H^*/\partial T)_p$) à leur T_g , qui se fait sur une petite plage de température; ΔS^* est alors grande. Les liquides résistants présentent au contraire une ΔC_p peu prononcée et très étendue dans la plage de température.¹⁵⁷

La Figure 1.16, qui présente les diagrammes du $\log(\eta)$ en fonction de la température réduite, T_g/T , permet de visualiser les comportements des liquides fragiles et résistants.¹⁵² Les liquides résistants montrent un comportement d'Arrhénius simple avec un facteur pré-exponentiel sur toute la plage de la viscosité de l'état de contrainte à T_g , $T_g/T=1$, à l'état hautement fluide $T_g/T=0$, soit à température infinie.¹⁵² La valeur typique de la viscosité à la T_g pour des liquides ayant des valeurs de T_g inférieures à la température ambiante est $\eta_g=10^{11}$ P ¹⁴⁴; cette valeur est

généralement applicable car les temps de relaxation de cisaillement et d'enthalpie sont similaires.¹⁴⁴ Cette valeur est plus petite que celle des silicates et d'autres liquides résistants ($\eta_g=10^{13}$ P).¹⁴⁴ La valeur de la viscosité de cisaillement nul, η_o , à $T_g/T=0$, est d'environ 10^{-4} P.¹⁴⁴

Une extrapolation a été réalisée pour illustrer la fragilité. Afin de comparer les composés, le terme T^{-1} est normalisé par sa multiplication à la T_g du liquide, ce qui permet d'enlever les différences dues seulement à l'intervalle de températures au-dessus de la T_g .¹⁵⁸ Le comportement fragile (courbure) se stabilisera à plus haute température et fera place à une relation d'Arrhénius apparente, tel que montré à la

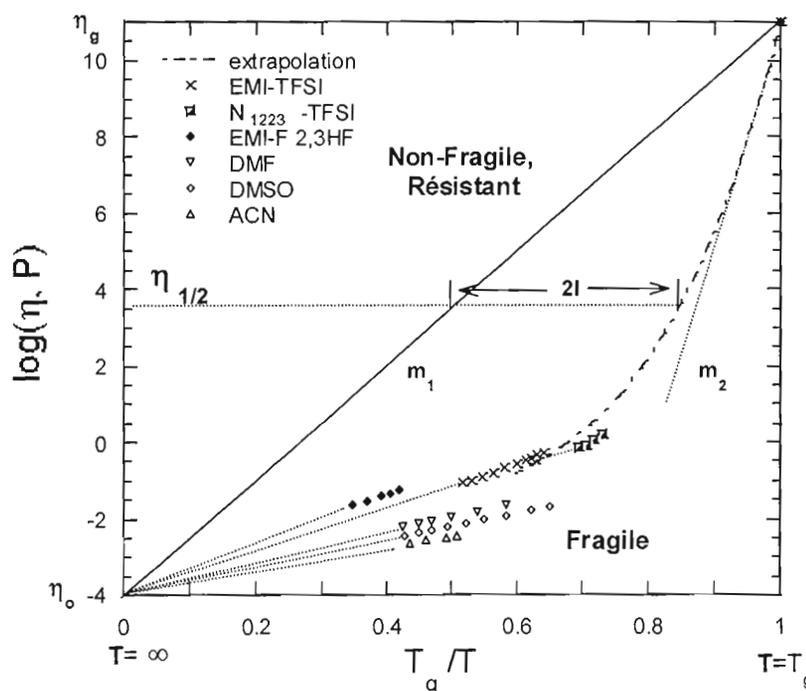


Figure 1.16 Logarithme de la viscosité en fonction de la température réduite pour des liquides ioniques et des solvants organiques conventionnels. La T_g de l'ACN, DMF et DMSO est posée égale à $2/3T_f$. $\eta_{1/2}$ représente le point milieu entre η_g à $T_g/T=1$ et η_o à $T_g/T=0$. La fragilité $F_{1/2}$ est égale à $2l$, où l est la distance sur la droite $\eta_{1/2}$ entre les comportements d'Arrhénius et non-Arrhénius. m_1 est la pente du comportement d'Arrhénius égale à $\log(\eta_g/\eta_o)$ et m_2 est la pente de comportement non-Arrhénius égale à $\log(\eta_g/\eta_o)/(1-T_g/T_{m2})$.

Figure 1.16 pour des liquides ioniques et des solvants conventionnels, dans la fenêtre de températures réduites comprise entre 0,4 et 0,7, soit la portion liquide.¹⁵³

Des solvants conventionnels, tels que l'acétonitrile et le DMSO, sont plus fluides car plus fragiles, comparés à des liquides ioniques à la même température réduite; la fragilité des liquides ioniques dépend de la nature du cation et de l'anion.¹⁵³ À cause de sa faible T_g (-150°C, Appendice 2), le EMI-F 2,3HF présente une plus grande fluidité à température ambiante que le EMI-TFSI (Figure 1.14) mais pour la même plage de températures réduites, il est probablement moins fluide parce que moins fragile. À partir de diagrammes similaires, des molécules et sels ont été classifiés fragiles (toluène ($F_{1/2}=0,73$), chlorobenzène, propylène carbonate ($F_{1/2}=0,74$), o-terphényl ($F_{1/2}=0,71$)^{151,154}), intermédiaires ($ZnCl_2$, éthanol,¹⁵¹ propanol, propylène glycol¹⁵⁸) et non-fragiles ou résistants (SiO_2, GeO_2 ¹⁵⁸)^{144,157}, $F_{1/2}$ étant une mesure de la fragilité. Parmi les liquides moléculaires, il n'en existe présentement aucun connu qui soit non-fragile.^{144,152}

Pour les liquides fragiles qui ne réussissent pas à cristalliser lors du refroidissement, la relation de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) a été développée comme une modification de l'équation d'Arrhénius.¹⁴⁷ La relation modifiée, qui s'applique pour T_g/T entre 0 et 1 pour les systèmes désordonnés, n'épouse pas parfaitement les données pour toute la plage de températures. Elle peut fournir une estimation de la fragilité par le paramètre H :^{151,154}

$$P = P_o e^{\frac{B}{(T-T_o)}} \text{ (VTF)} = P_o e^{\frac{HT_o}{(T-T_o)}} \quad 1.71$$

où P est la propriété étudiée qui peut être la fluidité ϕ (η^{-1}), la conductivité σ ou le coefficient de diffusion D , T_o est la température d'équilibre du système correspondant à une entropie conformationnelle nulle ($T_o < T_g$), et P_o et B sont des constantes. Le paramètre T_o de l'équation VTF modifiée 1.71 peut être obtenu par l'équation suivante :^{151,154}

$$\frac{T_g}{T_o} = 1 + \frac{H}{2,303 \log(\eta_g / \eta_o)} \quad 1.72$$

Le paramètre H détermine la proximité à la loi d'Arrhénius ($H \rightarrow \infty$ et $T_0 \rightarrow 0$) pour les liquides résistants, il est une mesure de la courbure et il représente la réciproque de la fragilité (F).¹⁵² H est obtenu de la Figure 1.16 par l'équation^{152,154}

$$m_2 = \log\left(\frac{\eta_g}{\eta_o}\right) + 2,303 \left[\log\left(\frac{\eta_g}{\eta_o}\right) \right]^2 / H \quad 1.73$$

où m_2 est la tangente à la courbe à partir de la T_g .¹⁵⁴ La fragilité $F_{1/2}$ est égale à $2l$, où l est la distance sur la droite $\eta_{1/2}$, point milieu entre η_g à $T_g/T = 1$ et η_o à $T_g/T = 0$, entre les courbes des comportements d'Arrhénius et non-Arrhénius.

La fragilité (H^{-1} , équation VTF modifiée 1.71) comporte des aspects cinétique et thermodynamique dont la relation entre les deux n'est pas encore élucidée.¹⁵² Le ΔS^* (de contrainte à la T_g) contrôle la fragilité par l'intermédiaire de H puisque ce dernier est entièrement déterminé en grandeur par le paramètre ΔS^* . Pour les liquides résistants, H est maximal (H tend vers l'infini) lorsque ΔS^* est nul. B varie linéairement en fonction de T_0 ($B=HT_0$) pour T_0 déterminé entièrement par ΔH^* ; B, l'énergie d'activation, est déterminée entièrement par ΔH^* .¹⁵⁴

1.9 Approche proposée

Comme il a été dit précédemment, les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE) sont des dispositifs qui, soumis aux intempéries des lieux d'utilisation, doivent être performants et fonctionnels pour les usages pour lesquels elles ont été prévues. La CPE a besoin d'un électrolyte transparent à la lumière, qui ne présente pas de fuite de solvant et qui présente de bonnes propriétés électrochimiques dans la plage de températures d'utilisation d'un climat nordique. De la grande famille des composés thiocarbonyles discutée en introduction, la famille des thiourées présente des ΔE_p plus faibles que ceux d'une thiocétone et de l'éthylènetri-thiocarbonate, et pourrait être utilisée comme couple rédox. Les couples rédox de C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} (Tableau 1.4) seront étudiés et comparés aux couples témoins A/B^{2+} et CsT/T_2 . Les thiourées présentent une bonne transparence; le mélange des

composantes doit être transparent et sera analysé par spectroscopie UV-visible. Les thiourées liquides pourraient s'avérer capables d'auto-solvater le couple rédox. Des couples rédox de thiourées seront développés et analysés. Pour s'assurer une performance continue de la CPE dans la plage de températures d'utilisation, les transitions de phases (mesurées par DSC) et les volumes équivalents (calculés par la densité des solutions) des composantes mettront en lumière leurs comportements en fonction de leur structure moléculaire pour développer des thiourées liquides. Les thiourées sont des liquides plus visqueux que les solvants conventionnels. Le comportement des composantes des espèces rédox (viscosité, conductivité ionique) en fonction de la température sera étudié et le concept de fragilité sera utilisé pour comprendre les viscosités. Les courbes de Walden, bâties à partir de la viscosité, de la conductivité ionique et du volume équivalent des espèces chargées, permettront de situer la pression de vapeur des thiourées étudiées et leur applicabilité comme solvant sans fuite.

Les mélanges du couple rédox et d'un sel support seront modifiés en substituant graduellement la thiourée du couple rédox par un liquide ionique, le EMI-TFSI, moins toxique que le HMIm-I. Des études de viscosité et de conductivité ionique des couples témoins en solvant organique seront d'abord effectuées afin de discerner l'effet de l'espèce chargée du couple rédox et celui du solvant utilisé sur le produit de Walden. Ensuite, les résultats des études de viscosité et de conductivité ionique de mélanges de couples rédox (décrits plus haut) seront analysés, puis comparés à ceux obtenus avec des mélanges binaires liquide ionique/solvant organique. Les diagrammes de Walden et les produits de Walden seront comparés pour distinguer l'effet du solvant de celui de l'espèce réduite liquide pour les couples rédox étudiés et pour des couples témoins.

Les propriétés électrochimiques des couples rédox seront analysées par voltampérométrie cyclique (VC) afin de déterminer la composition du mélange (en espèces réduite et oxydée, en solvant et en sel support) et le couple rédox le plus performant. Une étude comparative de l'effet sur le ΔE_p de la substitution de l'espèce

réduite liquide à 13% et moins molaire en eau ou en liquide ionique sera effectuée. La densité de courant et le ΔE_p seront analysés en fonction du pourcentage molaire en liquide ionique présent dans le mélange et le potentiel d'équilibre sera discuté et estimé par le potentiel en circuit ouvert. Les résultats de ΔE_p des couples rédox étudiés seront comparés à ceux des couples témoins et corrélés à la viscosité et à la conductivité ionique afin de fournir des pistes de recherche pour des couples rédox pour des applications futures. Finalement, le photovoltage maximal en circuit ouvert et sous illumination intense d'une CPE sera estimé et comparé au photovoltage maximal réel de la pile de Grätzel.

CHAPITRE II

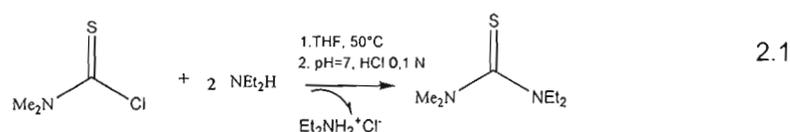
MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Synthèse et origine des composés employés

Les solvants conventionnels (utilisés pour les synthèses, l'homogénéisation des solutions et les mesures électrochimiques) soit l'acétonitrile et le toluène anhydres, le dichlorométhane, la diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO), et l'acétone pour les lavages, sont tous de pureté minimale HPLC (99,9%) et proviennent principalement d'Anachemia. Le sel de tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) a été acheté (Alfa Aesar, 99+%), tandis que les sels tétraéthylammonium-TFSI (TEA-TFSI, solide blanc synthétisé par Éric Naudin du LIME le 16-12-1999), diéthylméthylpropylammonium-TFSI (N_{1223} -TFSI) et 1-éthyl-3-méthylimidazolium-TFSI (EMI-TFSI), utilisés comme sels supports et co-solvants pour les mesures électrochimiques, ont été synthétisés au LIME (Laboratoire International sur les Matériaux Electroactifs CNRS / UdeM); la pureté des composés a été vérifiée par le personnel du même laboratoire. Le EMI-TFSI et le N_{1223} -TFSI sont des liquides incolores et transparents qui ont été stockés en boîte à gants sous atmosphère d'argon (Praxair 2,6, extra 4,8 pp).

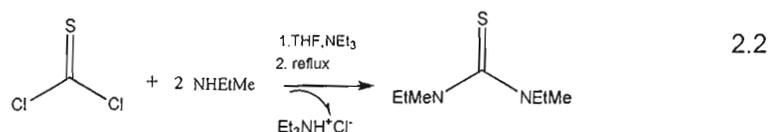
La tétraméthylthiourée (TMTU, désignée A dans ce mémoire) et le dithiobis(tétraméthylformamidinium) bisTFSI (B^{2+}), utilisés dans les travaux de Desjardins¹⁷ qui serviront pour comparaison, ont également été synthétisés, purifiés et caractérisés au LIME en 1999. Les mesures par DSC (calorimétrie différentielle à balayage, détails section 2.9) pour la TMTU ont montré une bonne cristallinité du composé et une température de fusion (section 3.1) correspondant à la température rapportée dans la littérature (78-79°C, Appendice 10).

Les couples rédox étudiés dans ce mémoire ont été synthétisés, purifiés et caractérisés par ^1H et ^{13}C RMN (Bruker, 300 MHz) dans du chloroforme ou de l'acétone deutéré (Aldrich). La synthèse du produit C (1-diéthyl-3-diméthyl-2-thiourée) a été réalisée par la réaction du chlorure de diméthylthiocarbamoyle et de la diéthylamine en boîte à gants. Le chlorure de diméthylthiocarbamoyle, 2 g (97% Aldrich) est dissous dans 50 ml de THF (99,9% anhydre, Aldrich), puis de la diéthylamine, 4 ml (99,5%, Aldrich) est ajoutée en excès. Le milieu est chauffé à 50°C et brassé durant 24 h. Le produit C est alors obtenu, ainsi que du chlorure de diéthylammonium solide:

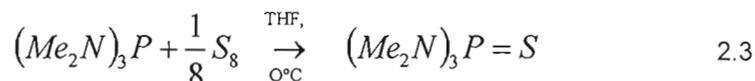


La diéthylamine en excès est précipitée en chlorure de diéthylammonium en amenant la solution à pH 7 avec du HCl 0,1 N. Le produit est filtré sous vide puis la solution est concentrée à l'évaporateur rotatif (Buchi, condenseur diagonal, modèle R-114A); l'huile jaune obtenue est extraite au dichlorométhane. La phase organique est séchée au MgSO_4 (97% ACS, Aldrich) et filtrée sous vide puis le résidu est séché au moins 12 heures sous vide (0,4 Torr) en utilisant une pompe munie d'un piège à solvant. Un rendement de 80% a été obtenu pour ce produit qui possède une couleur jaune-brun.

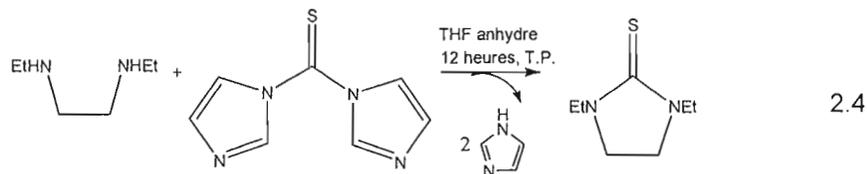
La 1,3-bis(éthylméthyl)-2-thiourée (E) s'obtient par la réaction du thiophosgène (97%, Aldrich) avec deux molécules d'éthylméthylamine (97%, Aldrich) en présence de triéthylamine (99%, Aldrich) dans du THF anhydre à reflux avec un bon rendement de (75%). Le produit désiré a été facilement isolé par l'extraction simple en utilisant le dichlorométhane, le solvant a été enlevé et le produit a été séché sous vide et conservé sous argon. Une méthode alternative à l'utilisation du thiophosgène est l'utilisation du thiocarbonyldiimidazole (équation 2.4) ou l'équivalent.¹⁵⁹



La hexaméthylphosphorothioïque triamide (G) s'obtient par la réaction de la tris(diméthylamino)phosphine (97%, Aldrich) et du soufre élémentaire (99%, Aldrich) dans du THF anhydre à 0°C. Le produit désiré est facilement isolé par évaporation du solvant et le produit a été séché sous vide pendant 12 h en présence de P₂O₅ (non-gradé, Fischer) et conservé sous argon :

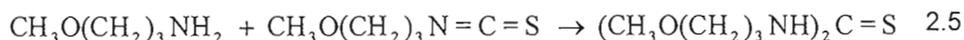


La 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione (I) a été synthétisée dans un ballon muni d'un réfrigérant et sous courant d'argon, dans lequel ont été ajoutés une solution de 0,8 ml de diéthyléthylènediamine (Aldrich, 99%) dans 50 ml THF anhydre et 1 g de 1,1'-thiocarbonyldiimidazole (Fluka, technical, 90 % (S)) :



Le mélange réagit pendant 12 heures à température ambiante, puis le solvant est retiré sous vide. Le solide jaunâtre obtenu est reprecipité dans 30 ml d'éther et ensuite séché sous vide pendant 12 h en présence de P₂O₅ (pureté non précisée, Fischer).

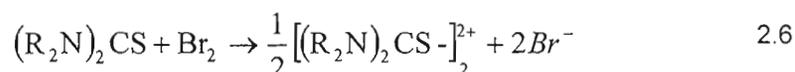
La synthèse du 1,3-bis(3-méthoxypropyl)-2-thiourée (K) a été réalisée dans un ballon muni d'un réfrigérant et sous courant d'argon. Dans 50 ml d'acétonitrile anhydre, 1,3 ml de 3-méthoxypropylamine (Aldrich, 99%) sont ajoutés à une solution de 2,2 ml de 3-méthoxypropylisothiocyanate :



La solution est agitée pendant deux heures à 50°C. Ensuite, le solvant est chassé et le produit, liquide, est repris dans de 20 ml dichlorométhane puis extrait à l'eau froide distillée. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et ensuite séchée sous vide pendant 12 heures en présence de P₂O₅.

Le dithiobis(1-diéthyl-3-diméthylformamidinium)bisTFSI (D²⁺), le dithiobis(1,3-bis(éthylméthyl)formamidinium)bisTFSI (F²⁺), le dithiobis(hexaméthyl-

phosphorotriamidium)bisTFSI⁻ (H²⁺), le dithiobis(1,3-diéthylimidazolidinium)bisTFSI (J²⁺) et le dithiobis(1,3-bis(méthoxypropyl)formamidinium)bisTFSI (L²⁺) ont été obtenus par l'oxydation des thiourées correspondantes fraîchement synthétisées avec un demi-équivalent de Br₂ (Aldrich, 99,5+%) dans 30 ml d'eau distillée dans un ballon à septum. Le brome, placé dans une ampoule isobare, contenant 10 ml d'eau, est ajouté goutte à goutte. Les thiourées substituées, insolubles dans l'eau, réagissent avec le brome à la température ambiante et le mélange réactionnel est brassé une demi-heure, donnant le sel désiré :



Le mélange de la réaction devient alors homogène. Un échange d'ions a été fait dans l'eau en ajoutant deux équivalents de KTFSI ou de LiTFSI (compagnie 3M) à un équivalent de dibromure de disulfure. Le sel obtenu a été extrait en utilisant du dichlorométhane; le produit purifié a été séché sous vide en présence de P₂O₅.

Les synthèses du CsT (5-mercapto-1-méthyltétrazolate de césium) et du dithiobis(5-méthyltétrazole), T₂, ont été réalisées à l'UQÀM selon le protocole élaboré dans une publication précédente.¹⁶⁰ Ce couple rédox sera utilisé pour comparaison.

2.2 Préparation des solutions (volume 0,2 à 0,3 ml)

La préparation des solutions se fait directement dans des flacons cylindriques à fond plat en verre de 2,5 cm de diamètre résistant à la chaleur et au vide. Les bouchons sont composés d'un cerceau vissé et d'un septum en forme de disque. Lorsqu'une aiguille est insérée dans le septum, le séchage à vide du contenu est possible. Le septum permet aussi la prise de solution à l'abri de l'air humide grâce à une seringue.

Les solutions sont préparées en pesant les masses des différentes composantes. Au besoin, des solutions diluées des composantes dans l'acétonitrile (masse composante / masse totale solution), conservées dans un flacon à septum (scellé entre les usages au papier paraffine), permettent d'obtenir de très petites masses

avec une grande précision. Des seringues jetables Norm-Ject de 1,00 ml (Henke Sass Wolf GMBH) et des aiguilles Précision Glide 21G1½ (Becton Dickinson & Co) ont été utilisées. Les masses ont été pesées sur une balance Metler Toledo AG245 de précision de $\pm 0,2$ mg. Pour établir la concentration des sels supports, le volume a été estimé grâce à la densité des composantes liquides, évalué tel que décrit à la section 2.3. L'homogénéisation des solutions préparées de composantes liquides et visqueuses a été réalisée grâce à l'addition d'acétonitrile et d'un peu de toluène, suivie de l'évaporation des solvants. Mentionnons que les solutions utilisées ont été récupérées des instruments de mesures, seringues et vaisselles, et transférées dans le bocal de préparation et de stockage des solutions. L'acétonitrile et le toluène ont été évaporés à l'évaporateur rotatif, sous vide à 75°C, dans un montage où le flacon cylindrique est muni d'un septum de caoutchouc naturel dont le plus petit joint est de la même taille que l'intérieur du tube de l'évaporateur. Le vide dans le bocal se fait à travers le septum grâce une aiguille de diamètre plus grand, Précision Glide 18G1½ (Becton Dickinson & Co). Ce système permet de ne pas utiliser de ballon, d'éviter les pertes de solution et d'utiliser le minimum de contenant possible. De plus, ces flacons présentent l'avantage de confiner une petite quantité de solution dans un petit espace et de faciliter la prise de solution avec une seringue. Pour enlever les traces d'eau sur les parois extérieures du contenant, les flacons sont séchés sous vide pendant 3 minutes tandis qu'une aiguille est introduite dans le septum du flacon. Prolonger le vide risque d'évaporer une partie de l'électrolyte en raison de ce vide prononcé (0,4 Torr).

Pour extraire l'humidité des solutions, les flacons de stockage sont ouverts et placés dans un sac à glissière (Ziploc[®], grand format) dans lequel circule de l'air comprimé sec (moins de 1% d'humidité détectable par un hygromètre) à une pression de 144 kPa durant au moins 24 heures. Le suivi de la qualité du débit d'air sec fourni au département est réalisé dans le sac par mesure des humidités relatives maximale et minimale mémorisées par un hygromètre électronique (Fisherbrand Traceable humidity / temperature pen with a memory) d'une précision de 1% pour l'humidité relative (HR) pour la plage d'utilisation comprise entre 10 et 100% HR. Un autre

hygromètre, d'une précision de 1% HR pour une plage d'utilisation comprise entre 0 et 100% HR, permet de confirmer l'absence d'humidité.

2.3 Évaluation des densités des produits synthétisés et des solutions

Pour le calcul du volume équivalent, la mesure de la densité des produits synthétisés et des solutions est nécessaire. Le volume des solutions étant limité par les faibles quantités disponibles, une méthode de mesure des densités d'une précision limitée, et estimée à $\pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$, a été retenue. La densité des produits synthétisés a été évaluée en utilisant des seringues jetables Norm-Ject de 1,00 ml (Henke Sass Wolf GMBH) et des aiguilles Précision Glide 21G1½ (Becton Dickinson & Co) pour la mesure du volume. La masse a été mesurée avec une balance Metler Toledo AG245 de précision de $\pm 0,2 \text{ mg}$. La densité est déterminée par la différence de masse de la seringue remplie d'un volume donné et de celle de la seringue vidée contenant un volume restant donné, et par la différence de ces volumes mesurés. Le rapport de la différence de masse et de volume fournit la densité. La précision est limitée par le volume à trois chiffres significatifs de la seringue, soit $\pm 0,002 \text{ ml}$. Ainsi, pour EMI-TFSI, Bonhôte *et al.*²⁶ obtiennent une densité de $1,520 \text{ g/cm}^3$ à 22°C ²⁶, alors qu'une valeur de $1,50 \text{ g/cm}^3$ a été obtenue par notre méthode à une température de 20 à 22°C , ce qui est acceptable. La différence est probablement due à la limite de précision du volume et à la variation de $\pm 2^\circ\text{C}$ de la température.

2.4 Standardisation des bains thermostatés

Les mesures de conductivité ionique, de viscosité et de voltampérométrie cyclique ont été obtenues dans un bain thermostaté à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Les mesures de température ont été validées avec une sonde de platine connectée à un multimètre Hewlett Packard 34401a qui fonctionnait depuis au moins 30 minutes. Cette sonde de platine a été elle-même standardisée dans un bain de glace d'eau nanopure. L'équation suivante a été utilisée pour convertir les mesures de résistance (R) en température : $T \text{ en } ^\circ\text{C} = -243,629 + 2,31281R + 1,21733 \times 10^{-3} R^2$, où $R = R(\text{lue}) -$

R(correction). La correction est de $1,194 \Omega$, mesurée après la stabilisation à 0°C dans de la glace d'eau nanopure finement broyée .

2.5 Mesure du taux d'humidité des solutions

La quantité d'eau dissoute dans les solutions et dans les produits synthétisés a été déterminée par titrage coulométrique en utilisant un appareil Karl Fischer (Brinkmann 684 KF Coulometer Metrohm) et la masse de l'échantillon a été mesurée avec une balance Metler Toledo AG245 de précision de $\pm 0,2$ mg.

2.6 Conductivité ionique

2.6.1 Cellule de conductivité

Les mesures de conductivité ionique ont été prises en utilisant une cellule de conductivité de type Orion 018012 (deux électrodes de platine platinisé) d'un volume minimal de 0,05 ml. La cellule a été préalablement lavée à l'acétone et séchée sous vide (0,4 Torr) pendant dix minutes dans un dessiccateur. À l'aide d'une seringue de 1 ml, la solution à analyser a d'abord été prélevée, en s'assurant que toute bulle d'air est éliminée dans la seringue et l'aiguille. Dans une atmosphère d'air sec, où la cellule de conductivité, la seringue et le flacon de stockage sont maintenus, la solution est ensuite injectée près des électrodes de platine platinisé en prenant soin de ne pas les toucher. Le liquide est immobilisé en bloquant l'une des sorties, puis la cellule est déposée dans un sac étanche et immergée dans l'eau d'un bain thermostaté, tandis que de l'argon (Praxair 2,6 extra 4,8 pp) circule dans le sac pour maintenir une atmosphère inerte. Le système est stabilisé à la température choisie pendant 30 minutes avant la prise de la mesure. La constante de cellule ($k' = I/A$) a été déterminée ($7,82 \text{ cm}^{-1}$) grâce à une solution standard de KCl 0,100 M fraîchement préparée ($12,886 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C)^{23,148} et validée grâce à la conductivité ionique de EMI-TFSI ($9,2 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C , Appendice 2).

2.6.2 Mesure de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance

La conductivité ionique des systèmes électrolytiques en présence d'humidité a été mesurée par spectroscopie d'impédance en circuit ouvert sur une gamme de fréquences comprise entre 65 kHz et 1 Hz, et à une amplitude de 10 mV, à l'aide d'un analyseur de fréquences (Solartron 1250) et d'une interface électrochimique (Solartron 1287). Les mesures ont été réalisées à l'aide du logiciel d'acquisition ZPlotW Data File, version 1,1, (Scribner Associates inc.) et un bain thermostaté Cole Parmer polystat, modèle 1252-00 circulator, a été employé. Les mesures de conductivité ionique des solutions séchées à l'air sec pendant au moins 24 heures ont été réalisées sur une gamme de fréquences comprise entre 5 Hz et 13 MHz, à une amplitude de 10 mV en circuit ouvert, à l'aide d'un analyseur de fréquences (Hewlett Packard 9192A LF impedance analyser) et d'un bain thermostaté programmable (VWR scientific, modèle 1167). Le logiciel d'acquisition des données et de contrôle de la température du bain thermostaté a été développé au LIME et conçu avec le logiciel Visual Basic (Microsoft Corporation).

Les valeurs de conductivité ionique (σ) ont été déterminées à 25,0 °C à partir de la résistance des systèmes électrolytiques (R_e) tirée des diagrammes d'impédance et de la relation suivante:

$$\sigma = \frac{l}{R_e A} = \frac{k'}{R_e} \quad 2.7$$

où l , A et k' représentent respectivement la distance entre les électrodes (cm), leur surface géométrique (cm²) et la constante de cellule (cm⁻¹). Les diagrammes de Nyquist (Figure 2.1) représentent la partie imaginaire de l'impédance, $-Z''$, en fonction de la partie réelle, Z' . À la Figure 2.1, chaque point de la courbe est associé à une fréquence bien définie, la fréquence la plus élevée (13 MHz dans le cas de l'analyseur de fréquence Hewlett Packard 9192A LF) étant située à gauche du diagramme (premier point). La résistance du système électrolytique est déterminée par l'intersection, en a , du demi-cercle aux basses fréquences ($\omega=2\pi f$) avec l'axe des impédances réelles (Z'), où ω est la fréquence angulaire employée et f , la

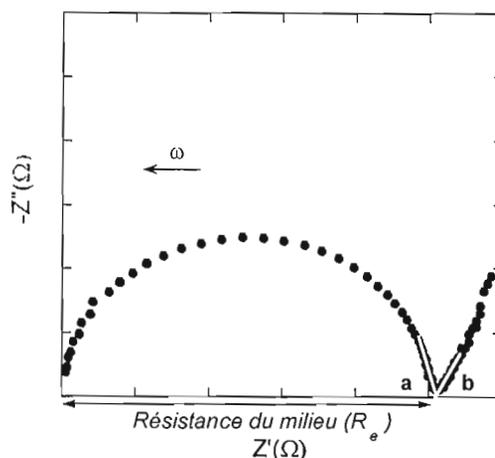


Figure 2.1 Diagramme de Nyquist typique observé lors des mesures d'impédance d'une cellule de conductivité contenant un système électrolytique liquide étudié pour les fréquences comprises entre 13 MHz et 5 Hz avec l'analyseur de fréquences Hewlett Packard 9192A LF.

fréquence du signal imposé, tel que le montre une mesure typique de l'analyseur de fréquences Hewlett Packard 9192A LF à la Figure 2.1. La plus haute fréquence de l'analyseur de fréquences Solartron 1250 étant 65 kHz, seuls quelques points de la fin du demi-cercle sont visibles, et l'intersection, en b, avec l'axe des impédances réelles de la droite, de plus basse fréquence que le demi-cercle, sert à évaluer la résistance. Les valeurs de résistance par le demi-cercle (a) et par la droite (b) sont similaires. Pour uniformiser les mesures, l'intersection de l'axe des impédances réelles et de la droite (b) est choisie pour la détermination de la résistance du système électrolytique.

2.7 Viscosité

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre Cambridge Applied System, VL 4100/N 6178, couplé à un bain thermostaté à tête programmable (Digital Temperature Controller, modèle 8110) et à un système de refroidissement du bain, Flexi-cool. Un bain thermostaté plus stable et plus fiable l'a remplacé, soit le Cole Parmer polystat, modèle 1252-00 circulator. La température et la viscosité ont respectivement une précision de $\pm 0,04^\circ\text{C}$ et de $\pm 0,4\%$.

Le volume minimal de fonctionnement de ce viscosimètre est de 0,7 ml, ce qui représente peu de solution. Tout étant relatif, ce volume est énorme comparé aux volumes nécessaires pour les mesures de conductivité (0,05 ml) et de voltampérométrie cyclique (0,2 à 0,3 ml). Les quantités de produits disponibles pour les mesures étant très limitées, tous les mélanges correspondants à différentes proportions de composants n'ont pu être analysés.

Le viscosimètre rotationnel de type cono-cylindrique¹⁶¹ consiste en une cavité placée sur le dessus de l'appareil qui a une forme cylindrique et qui est relié à un bain thermostaté et à une boîte de contrôle et de mesures. Un petit cylindre métallique avec bout conique (flotteur) s'insère à l'intérieur de la cavité où est introduite la solution. Les flotteurs utilisés pour les mesures avaient des plages d'utilisation de 0,5 à 10 mPa s, de 10 à 200 mPa s et de 50 à 1000 mPa s. D'autres flotteurs existent mais n'étaient pas disponibles au laboratoire : 0,2 à 2 mPa s, 0,25 à 5 mPa s, 1 à 20 mPa s, 2,5 à 50 mPa s; 5 à 100 mPa s; 25 à 500 mPa s; 100 à 2000 mPa s; 250 à 5000 mPa s et 500 à 10000 mPa s. Les trois flotteurs utilisés ont été calibrés et ne montraient aucun facteur de correction par rapport aux valeurs fournies par le manufacturier et fournies dans la littérature. Le flotteur 0,5 à 10 mPa s a été calibré avec de l'eau nanopure et les données du CRC.²³ Le flotteur 10 à 200 mPa s a été calibré avec la solution K60A lot #1301 Cannon et les données fournies par le manufacturier. Enfin, le flotteur 50 à 1000 mPa s a été calibré avec de la glycérine ACS et les données du CRC.²³

Le cylindre métallique (flotteur) et la cavité où sont déposés le cylindre et le liquide sont préalablement lavés à l'acétone. Le flotteur est séché à l'étuve pendant 5 minutes et la cavité est séchée à l'air sec comprimé (144 kPa) pendant 5 minutes. Un grand sac Ziploc[®], dans lequel circule un flux d'air sec à 144 kPa, est placé autour du viscosimètre et le dépasse, forme une chambre qui protège les échantillons et tous les instruments de l'humidité. Cette chambre sert également à la préparation de la cellule de conductivité. La solution est prélevée avec des seringues jetables Norm-Ject de 1,00 ml (Henke Sass Wolf GMBH) et des aiguilles Précision

Glide 21G1½ (Becton Dickinson & Co) pour la mesure du volume et injectée de manière à recouvrir le flotteur en mouvement. Le système est stabilisé à la température choisie pendant 30 minutes avant la prise de la mesure; la mesure est prise à la stabilisation des lectures. La solution dans la cavité et dans les instruments de manipulation peut être utilisée pour les mesures de conductivité ionique, de voltampérométrie cyclique et de densité, ou récupérée avec de l'acétonitrile et un peu de toluène (formation d'un azéotrope) à l'évaporateur rotatif à 75°C dans le flacon de l'échantillon. La solution doit être séchée à l'air sec pendant 24 heures avant d'être réutilisée.

2.8 Propriétés électrochimiques

2.8.1 Voltampérométrie cyclique

Des études de voltampérométrie cyclique ont été réalisées à une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} dans le but d'étudier la stabilité électrochimique des systèmes électrolytiques ainsi que la réversibilité des couples rédox étudiés. Des potentiostats équivalents ont été utilisés pour les mesures en présence d'humidité : un Solartron 1287 et un E&G PAR 263 utilisant le logiciel d'acquisition CorrWare pour Windows, version 2,1b, 2,2 ou 2,4a (Scribner Associates inc.). Les mesures sans humidité ont été réalisées dans une cellule étanche purgée à l'argon (Praxair 2,6 extra 4,8 pp) à l'aide d'un potentiostat Biologic VMP2 (multichannel potentiostat, Princetown Applied System) utilisant le logiciel EC-Lab pour Windows, version 7.00 (Biologic science instrument). Un bain thermostaté (Cole Parmer polystat, modèle 1252-00 circulator) a été utilisé pour les mesures obtenues à $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

2.8.2 Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique à un compartiment de forme conique et munie de trois cols avec trois septums en forme de disque et rendus étanches par des cerceaux vissés (Figure 2.2), fabriquée à l'atelier de soufflage de verre de l'UdeM, a été employée.

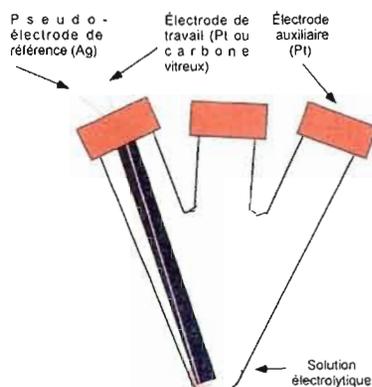


Figure 2.2 Cellule de voltampérométrie cyclique conique à trois cols scellés de volume minimal d'analyse de 0,2 à 0,3 ml.

La cellule utilise un volume minimal de 0,2 à 0,3 ml. L'électrode auxiliaire, plaque de platine (99,99%, Aldrich), de dimension de 2 cm x 0,5 cm, est attachée à une pince de cuivre recouverte d'une bande de téflon et épouse le fond du cône. Un fil d'argent, servant de pseudo-électrode de référence, est attaché à l'électrode de travail. Ce fil est suffisamment rigide pour former une tige en forme de L dont l'extrémité est située très près du disque. D'une mesure à l'autre, le fil est à une distance de 0,5 mm du disque afin de minimiser la chute ohmique dans la solution. Sous un débit d'argon (Praxair 2,6 extra 4,8 pp), la solution d'analyse est introduite, à l'aide d'une seringue, entre les électrodes et recouvre entièrement le disque de l'électrode de travail. L'argon plus lourd que l'air protège la solution de l'humidité qui pourrait s'introduire dans la cellule malgré l'étanchéité des septums. Pour les mesures utilisant la même solution, afin d'assurer une atmosphère sans présence d'humidité tout au long du processus qui consiste à enlever une électrode de travail pour la remplacer par une autre, un débit d'argon a été utilisé. Lors du remplacement de la solution d'analyse, de l'acétonitrile et un peu de toluène ont été employés pour récupérer la solution adhérant à la cellule et aux instruments. La cellule et ses composants ont été lavés à l'acétone et le séchage a été effectué sous vide à 0,4 Torr pendant 3 minutes.

2.8.3 Préparation de l'électrode de référence en milieu non-aqueux

Les tentatives de préparation d'électrodes de référence Ag/Ag^+ dans EMI-TFSI ont échoué : les sels d'argent, tels que le chlorure, le nitrate, le lanctate et l'acétate, sont

tous insolubles dans EMI-TFSI. Le sel de Ag-TFSI solubilisé dans EMI-TFSI n'a pu être exploré et serait intéressant à considérer dans le futur. La fabrication d'un autre type d'électrode de référence a été tentée: créer un capillaire de luggin avec du EMI-TFSI emprisonné dans du polyméthacrylate de méthyle afin d'utiliser, dans un autre compartiment, un sel Ag/Ag^+ . Le projet de capillaire a été abandonné à cause du faible taux de polymérisation radicalaire, le monomère induisant une contamination possible du système électrolytique.¹⁶²

L'électrode de référence employée pour les mesures électrochimiques est un fil d'argent (pseudo-référence). Sa surface renouvelée entre les mesures est polie de la même manière que l'électrode auxiliaire (section 2.8.6). À cause de la forme en L du fil d'argent, rigide, il est maintenu à une distance constante de 0,5 mm en-dessous de la surface de platine. Cette petite distance présente l'avantage de présenter moins de résistance non-compensée de la solution qu'avec un montage utilisant un tube avec verre fritté.

2.8.4 Électrodes de travail

Le matériau d'électrode employé pour toute étude cinétique ou interfaciale devrait être de la plus haute pureté disponible, de préférence à 99,999% ou de qualité spectroscopique.¹⁶³ Toutes les électrodes utilisées dans ce mémoire ont cette pureté.

Trois électrodes de travail différentes en forme de disque ont été utilisées, soit deux électrodes de platine de surfaces différentes ($0,025 \text{ cm}^2$ (BAS, Bioanalytical Systems Inc.) et $9,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$), pour visualiser l'effet de la diffusion des espèces électroactives, et une de carbone vitreux ($0,062 \text{ cm}^2$ (BAS)) pour voir l'effet du changement de catalyseur sur les processus électrochimiques des couples rédox. Les surfaces réelles des électrodes ont été évaluées par chronoampérométrie à saut de potentiel en utilisant le potentiostat Solartron 1287 avec le logiciel de contrôle et d'acquisition CorrWare. Cette méthode consiste à imposer un potentiel de départ à l'espèce réduite d'un couple rédox où la réduction a lieu. Ceci a pour effet de

transformer toute trace de l'espèce oxydée présente en solution en l'espèce réduite. Lorsque le courant faradique devient nul (on s'assure d'atteindre ce courant faradique nul en prolongeant à 300 secondes), un deuxième potentiel est appliqué pendant 60 seconde dans la zone de potentiel d'oxydation de l'espèce réduite. Pour une solution aqueuse KCl 1,0 M (98%, Aldrich), contenant de 1,00 mM en ferricyanure de potassium (99% ACS, Aldrich), connaissant le nombre d'électrons échangés (n), la concentration de l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ dans la masse de la solution (C) (mole cm^{-3}) ainsi que son coefficient de diffusion ($D : 7,67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ¹⁶³), il est possible de déterminer la surface réelle des électrodes de travail. Un courant limite à l'électrode est alors atteint, l'oxydation étant contrôlée par la diffusion. L'équation de Cottrell peut alors s'appliquer pour la relation du courant en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps¹⁰⁵ :

$$I = \frac{nFAD^{1/2}C}{(\pi t)^{1/2}} \quad 2.8$$

où I est le courant (A), F , la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mole}^{-1}$), A , la surface de l'électrode (cm^2) et t , le temps (s). Au moment de l'imposition du deuxième potentiel, une seconde est retranchée au temps puisqu'un courant capacitif relié à la formation d'une double couche à l'électrode de travail est présent en plus du courant faradique limite. Le temps le plus long est choisi de manière à ce que le segment soit linéaire après quoi le courant diminue moins rapidement alors qu'il est contrôlé par la convection naturelle.

2.8.5 Présentation des résultats

La séparation des pics (ΔE_p), la densité de courant, la conductivité ionique, la densité et la viscosité ont été rapportées en fonction du pourcentage molaire du cosolvant choisi.

2.8.6 Préparation de surface des électrodes

Les travaux sur différents systèmes électrolytiques impliquent d'analyser des solutions les unes après les autres et de travailler dans une atmosphère de

laboratoire partagée qui est chargée de contaminants. Une surface de platine exempte d'impuretés est parfois essentielle, surtout pour les processus catalytiques. De plus, les produits soufrés sont connus pour s'adsorber fortement à la surface du platine¹⁶⁴. Afin d'éliminer les produits organiques adsorbés, l'électrode est immergée pendant une minute dans une solution aqueuse contenant trois parties d'acide sulfurique (ACS, Fischer) à laquelle est ajoutée, avec précaution, une partie de peroxyde d'hydrogène (ACS, Aldrich). Cette solution étant très dangereuse, il est recommandé de ne pas en faire plus de 20 ml à la fois. Les électrodes sont rincées jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, puis séchées sous vide (0,4 Torr) pendant 3 minutes. Si le rinçage est omis, les traces d'acide à la surface acidifieront la solution. Les électrodes d'argent et de carbone vitreux n'ont pas été soumises à ce traitement.

La procédure de polissage des électrodes de travail consiste à polir ces électrodes sur un tapis "Microcloth" avec dos adhésif (Buehler, 40-7218) sur banc de polissage Buehler (Varimet 215 EP76, modèle 65-1500) durant 4 minutes avec une pâte eau / alumine Micropolish II gamma désagglomérée de 1,0 μm (Buehler), puis de dégager les particules au bain ultrasons pendant 5 minutes. Sur un nouveau plateau de polissage muni d'un autre tapis, les électrodes sont polies en utilisant cette fois une pâte eau/alumine Micropolish II gamma désagglomérée de 0,05 μm (Buehler), suivi à nouveau d'un traitement au bain ultrasons durant 5 minutes. Avec des cotons-tiges, le fil d'argent et l'électrode auxiliaire de platine sont polis à la pâte de diamant de 1,0 μm (Buehler) durant 4 minutes, puis passés au bain ultrasons pendant 5 minutes, et polis à nouveau à la pâte eau/alumine 0,05 μm (Buehler) durant 4 minutes avant d'être soumis au bain ultrasons durant 5 minutes. L'eau nanopure est utilisée pour toutes ces procédures. Les électrodes de carbone vitreux et de platine n'ont jamais été utilisées plus de trois heures sans être repolies.¹⁶⁵ Les électrodes sont séchées sous vide (0,4 Torr) pendant 5 minutes pour enlever toute trace d'eau.

Les réactions électrochimiques du couple rédox ferricyanure / ferrocyanure sont généralement utilisées pour évaluer la qualité du polissage des électrodes solides, telles le platine et le carbone vitreux. Le couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ présente une

plus grande réversibilité sur le platine que sur le carbone vitreux, bien que la réversibilité sur ce dernier puisse être améliorée par un pré-traitement adéquat.^{166,19} Une réversibilité comparable du carbone vitreux à celle du platine peut servir d'indicateur d'un bon polissage de ce matériau. Le polissage avec plusieurs grosseurs de grains d'abrasif (pâte de diamant ou pâte d'alumine) jusqu'à 0,05 μm amène le ferrocyanure et le ferrocène à devenir quasi-réversibles.¹⁶⁶ Selon la littérature, la différence entre le potentiel du pic d'oxydation du ferrocyanure et le potentiel du pic de réduction du ferricyanure (ΔE_p) est de 150 mV à une électrode de carbone vitreux correctement polie et de 70 mV à une électrode de platine.^{166,165} Pour le platine poli, nos résultats montrent un ΔE_p de 100 mV, soit 30 mV de plus qu'attendu (Figure 2.3), ce qui pourrait être dû soit au plan cristallin considéré ou à l'utilisation d'électrodes de BAS de platine polycristallin comparé au platine monocristallin .

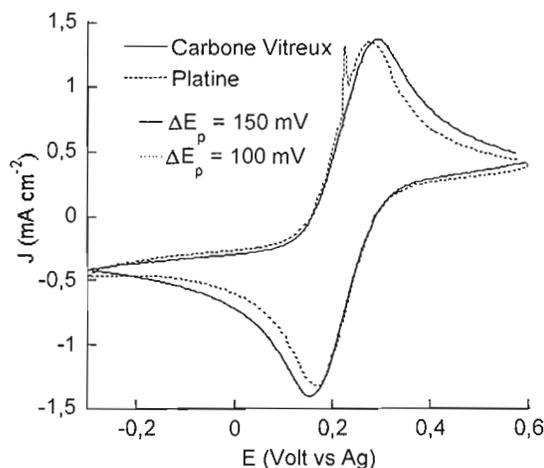


Figure 2.3 Voltampérogrammes cycliques du couple rédox ferricyanure (5 mM) / ferrocyanure (5 mM) dissous dans une solution aqueuse contenant du KCl 0,1 M et du KH_2PO_4 0,1 M à une électrode de platine ou de carbone vitreux polie. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

2.9 Températures et enthalpies de fusion

Les températures de transition de phases de composantes de solutions ont été mesurées à l'aide d'un DSC de marque Perkin Elmer - Pyris 1 utilisant un système de refroidissement Perkin Elmer (Liquid nitrogen cooling system, Cryofill Pat. no N537-0259) et un logiciel PE Pyris serie pour l'acquisition des données et le contrôle de la température de l'échantillon. Les échantillons ont été placés dans des capsules d'aluminium. Les standards utilisés pour calibrer le DSC sont l'indium (T_f : 429,5 K¹⁶⁷ et ΔH_{fus} : 28,450 J g⁻¹), le butan-2-ol (T_f : 429,5 K) et l'heptane (T_f : 182 K).

En DSC, il existe un temps de relaxation (retard à l'équilibre) entre la vitesse de balayage en température programmée et la réponse de la température de l'échantillon. Pour les vitesses programmées de 5, 20, 25 et 500 K min⁻¹, les vitesses réelle sont respectivement de 4,6, 18,5, entre 8 et 25, et entre 70 et 370 K min⁻¹. Mentionnons que les températures de fusion ont été mesurées à partir du sommet des pics endothermes et les températures de transition vitreuse à partir de la mi-hauteur des transitions de la capacité calorifique.

Étant donné les petits signaux de chaleur dégagée et absorbée obtenus, les données ont été traitées qualitativement pour certains produits (Appendice 8). Pour enlever le bruit de fond, des algorithmes de pics positifs du logiciel Originpro 7,0 SRO version 7,0220, utilisant entre neuf et dix-neuf points, permettent pour chacun d'épouser la courbe et de créer une ligne de base acceptable. Normalement, en présence d'un fort signal (peu de bruit), un algorithme de deux points, pris aux extrémités du segment, crée une ligne de base acceptable. Quantitativement, les chaleurs de fusion ont été évaluées directement sur la courbe originale et un algorithme du logiciel Originpro utilisant deux points.

Les mesures relatives aux composés 1-diéthyl-3-diméthyl-2-thiourée (C), dithiobis(1-diéthyl-3-diméthyl-formamidinium) bisTFSI (D²⁺), 1,3-bis(éthylméthyl)-2-thiourée (E) et dithiobis(1,3-bis(éthylméthyl)formamidinium) bisTFSI (F²⁺) ont toutes été réalisées en reproduisant le programme décrit au Tableau 3.1 deux fois. Les mesures

relatives aux autres composés ont été réalisées seulement une fois à cause de leur faible cristallinité.

2.10 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de différents mélanges ont été mesurées par leur absorbance dans la région de longueurs d'onde de l'UV-visible (de 800 à 200 nm). Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre (Cary 100, version 9,00) utilisant une cellule de quartz d'un volume maximal de 1,0 ml et d'un parcours optique de 1 cm. Il est bon d'indiquer qu'un volume d'échantillon inférieur à 0,2 ml a été employé pour ces mesures.

CHAPITRE III

TRANSITIONS DE PHASES, CONDUCTIVITÉ ET PRODUIT DE WALDEN DES COMPOSANTES ÉLECTROLYTIQUES

Les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE) sont des dispositifs qui, soumis aux intempéries des lieux d'utilisation, doivent être fonctionnelles pour les usages pour lesquels elles ont été prévues. Ceci implique que si la plupart des matériaux sont testés électrochimiquement à 25°C, il faut être conscient que les conditions d'utilisation des CPE peuvent être très différentes. Par climats chauds et humides, à plus haute température d'opération, les systèmes électrolytiques sont soumis à l'humidité et sujets à l'expansion des liquides en gaz, pouvant permettre l'utilisation de matériaux de T_g (température de transition vitreuse), T_f (température de fusion) et T_{eb} (température d'ébullition) plus élevées. Par climats de grands froids, les températures d'opération sont beaucoup plus basses, même à température ambiante des habitats, les composantes électrolytiques nécessitant alors une bonne fluidité et de plus faibles T_g et T_f . De faibles T_f permettent généralement d'obtenir une bonne fluidité des espèces conductrices et facilitent le fonctionnement des CPE. Les études des températures de transition de phases (T_g , T_f et T_{eb}), de fluidité et de conductivité ionique permettront de situer la famille de couples rédox pour une application dans les pays nordiques et d'évaluer l'application possible de thiourées liquides pour autosolvater les couples rédox.

3.1 Transitions de phases des couples rédox

Nous recherchons des couples rédox qui peuvent s'autosolvater à l'état liquide, comme les polyiodures décrits à la section 1.9, mais qui présentent l'avantage de ne pas être colorés. Les composantes liquides de couples rédox, permettant au couple de s'autosolvater, devraient être stables (même état) dans le temps et devraient

idéalement présenter des phases les plus réversibles possibles lors des variations de température. Par exemple, la hexaméthylphosphorothioque triamide (G), liquide clair après la synthèse, se transforme lentement après plusieurs mois en un solide. Avec une T_f de 30,5°C, c'est un liquide en surfusion à 25°C qui, dans un climat équatorial, serait un liquide et utilisable pour une application sous ce climat.

Comme il a été mentionné en introduction (section 1.7), la programmation de température en DSC est très importante pour éviter la dégradation des produits, pour obtenir une meilleure résolution du pic de la T_f ou pour évaluer la réversibilité thermique des systèmes électrolytiques. La mesure de la réversibilité n'est pas toujours possible, soit le maintien de la même rampe de chauffe et de refroidissement en cyclage, à cause du temps nécessaire d'utilisation de l'instrument, des coûts en gaz pour créer une atmosphère inerte et en azote liquide pour refroidir. Souvent, seuls les T_g , T_f et T_{eb} en chauffe sont jugées d'intérêt; un cyclage de rampe lente en chauffe et rapide en refroidissement est alors choisi.

Espèces réduites des couples rédox. Au Tableau 3.1 sont présentées trois différentes programmations utilisées, modifiées à cause des difficultés de cristallisation et de mesures d'enthalpie de fusion rencontrées. Pour les programmations 1 et 2, la plus basse température de cyclage a été choisie en-dessous de la T_g et, pour les programmations 1, 2 et 3, la plus grande entre la T_f et la T_{eb} . Pour la programmation 1, la rampe de refroidissement à 500°C min⁻¹ est trop rapide et la tétraméthylthiourée (A) perd 9% de cristallinité au deuxième cycle de chauffe, mesurée par enthalpie de fusion (Appendice 8). La programmation 2, à des rampes de chauffe de 5°C min⁻¹ et de refroidissement de 25°C min⁻¹, permet de mieux réaliser la recristallisation et, en général, est beaucoup plus adéquate. La programmation 3 a été réalisée pour F²⁺, presque totalement amorphe, afin de mesurer les transitions de phases T_g et T_f . Dans ce cas, la température de cyclage la plus basse a été choisie entre la T_g et la T_f , supposée comme B²⁺ et D²⁺, afin de favoriser la formation d'un noyau de cristallisation. Bien que fournissant de meilleurs résultats, cette méthode serait à optimiser afin d'obtenir des transitions de phases

Tableau 3.1 Programmation en DSC pour les différents produits

Produits	Température initiale (°C)		Durée maintien (min)		Chauffe ^b (°C/min)	Température finale ^b (°C)	Refroidissement ^b (°C/min)	Nombre de cycles
	Progr.	Réelle	1 ^{er}	2				
A, C, E, B ²⁺ , D ²⁺ , F ²⁺ c	Progr.	-150	1 ^{er}	2	20	120	500	2
	Réelle	-149			18,5	101	370 à 70	
G, I, K, F ²⁺ c H ²⁺ , J ²⁺ , L ²⁺ , N ₁₂₂₃ -TFSI ^a	Progr.	-180	2 ^e	3	5,0	120	25	Autres: 2½ N ₁₂₂₃ - TFSI: 1 F ²⁺ : ½
	Réelle	-176			4,6	117	25 à 8	
F ²⁺ c	Progr.	-40	3 ^e	30	0,5	70	-	½
	Réelle	-40			0,5	70		

Progr : Programmée; a : le résultat du N₁₂₂₃-TFSI est présenté à l'Appendice 3; b: Il existe un temps de relaxation entre la vitesse de balayage en température programmée et la réponse de la température de l'échantillon. c :Reprise pour plus de clareté. Pour les vitesses programmées de 5, 20, 25 et 500°C min⁻¹, les vitesses de réponse sont respectivement de 4,6, 18,5, 8 à 25 et entre 70 et 370°C min⁻¹.

mieux définies. Les T_{eb} des thiourées et disulfures, de l'ordre de 250 à 300°C pour les thiourées, n'ont pas été mesurées par DSC, mais pourraient peut-être l'être sous pression réduite dans un tube capillaire renversé, les mesures de T_{eb} étant ensuite converties avec un nomographe pression-température.

Analyse des transitions. Au Tableau 3.2 sont présentées les transitions de phases (T_g et T_f) pour les thiourées étudiées dans ce mémoire et T_{eb} pour A, comparées aux données dans la littérature pour des thiourées similaires afin de déduire les paramètres qui gouvernent la position des températures de transitions de phases. Le ratio T_{eb}/T_f est aussi présenté et serait possiblement une certaine mesure de la fragilité tel que mentionné à la section 1.8. Les résultats du tableau se divisent en quatre groupes : thiourées amphiprotiques, thiourées non-amphiprotiques tétrasubstituées, thiophosphine tertiaire non-amphiprotique et thiourées cycliques ayant deux groupes méthylènes endocycliques. Au Tableau 3.3 (plus loin dans le texte), les T_f des thiourées cycliques ayant trois à quatorze méthylènes endocycliques sont présentées pour comparaison.

Tableau 3.2 Transitions de phases des espèces réduites étudiées et de la littérature

	Espèces réduites	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _{fus} (kJ/mole)	T _g /T _f	T _{éb} (°C)	T _{éb} /T _f
	(H ₂ N) ₂ C=O	21 ^a	≈134 ^{23,168}	-	0,72		
1	(H ₂ N) ₂ C=S	60 ^a	≈173 ^{66,24,167}	-	0,74		
	(tBuHN) ₂ C=S		159 ⁶⁶				
2	(Me ₂ N)(H ₂ N)C=S		≈155 ^{134,169}				
3	(EtHN) ₂ C=S		≈77 ^{134,167,66,170}				
	(PrHN) ₂ C=S		≈70 ^{23,170,167}				
	(Pr ₂ N)(H ₂ N)C=S		67 ^{23,169}				
4	(MeHN) ₂ C=S		≈65 ^{167,171,170,23,169}				
	(BuHN) ₂ C=S		≈64 ^{167,170}				
K	((MeOPr)HN) ₂ C=S	-66,6	56 ^b	7,0 x 10 ⁻³	0,63		
	(EtHN)(MeHN)C=S		≈54 ^{172,134}				
A	(Me ₂ N) ₂ C=S	-58,9	78,6 & 81,3	19,36	0,61	245 172,23	1,46
	(Ph ₂ N)(Et ₂ N)C=S		75,5 ¹⁶⁹				
C	(Et ₂ N)(Me ₂ N)C=S	-97,0	11,4	0,89	0,62	250 ^c	1,84 ^c
E	(MeEtN) ₂ C=S	-95,1	-7,12	7,26	0,66	250 ^c	1,97 ^c
	(Et ₂ N) ₂ C=S		L.V. ^f 134,172.			≈264 ¹⁷²	
G	(Me ₂ N) ₃ P=S	-90	30,5 & 28,5	9,32	0,61		
5	(CH ₂) ₂ (HN) ₂ C=S	70 ^e	≈198 ^{134,24,23,75}				
	(CH ₂) ₂ (HN)C=S(MeN)	20 ^e	≈129 ⁴⁸				
6	(CH ₂) ₂ (MeN) ₂ C=S	7,3 ^e	≈111 ^{75,173}				
I	(CH ₂) ₂ (EtN) ₂ C=S	-67	53,29	14,57	0,63	300 ^d	1,76 ^d
	(CH ₂) ₂ (BuN) ₂ C=S					≈302 ⁴⁵	
	(CH ₂) ₂ (Propyl-3-èneN) ₂ C=S					≈335 ⁴⁵	

Les numéros d'identifications serviront ultérieurement en remplacement des thiourées. Les DSC pour A, C, E, I et G sont disponibles à l'Appendice 8 a : T_g obtenue par la courbe du log(σ) en fonction de T⁻¹¹⁷⁴; b : T_f à la Figure 8.16, Appendice 8, confirmée par le log(η) en fonction de T⁻¹, Figure 3.4; c : En posant T_{éb} égale à 250°C, comme pour A et la tétraéthylthiourée; d : En posant T_{éb} égale à 300°C, comme pour le dibutyl et le dipropyl-3-énimidazolidine-2-thione; e : En posant T_g égale à 0,73T_f; f : Liquide visqueux à température ambiante.

La thiourée K peut être comparée aux autres thiourées amphiprotiques. À titre comparatif, la thiourée présente de plus grandes T_g et T_f que l'urée, dû probablement au nuage électronique plus grand du soufre, et préserve le ratio T_g/T_f à $\approx 0,73$. La thiourée et l'urée sont des molécules planaires (Tableau 1.10), qui s'empilent bien et qui sont reliées en couche grâce à des ponts hydrogène. La 1,3-bis(méthoxypropyl)-2-thiourée (K) présente une T_g de -67°C , soit 127°C plus faible que la thiourée, ce qui est expliqué par un moins bon empilement des molécules de K qui sont plus amorphes (faible cristallinité déduite par le ΔH_{fus}) et par de plus faibles liaisons hydrogène entre les couches. La T_f de K, apparente en DSC (Appendice 8) mais difficile à interpréter à cause du grand bruit de fond, a pu être confirmée par la transition du $\log(\text{viscosité})$ en fonction de la réciproque de la température (Figure 3.4, plus loin dans le texte). La thiourée K présente une T_f de 56°C (Figure 8.16, Appendice 8) et elle est donc un liquide en surfusion à température ambiante.

Les thiourées K, C et E présentent toutes trois un rapport similaire T_g/T_f de $\approx 0,63$ (Tableau 3.2) et des courbes de fragilité similaires (Figure 3.1). À 25°C , la thiourée amphiprotique K ($T_g/T_{25^\circ\text{C}} = 0,69$, Tableau 3.9, plus loin dans le texte) est plus visqueuse à température ambiante que C et E ($T_g/T_{25^\circ\text{C}} = 0,60$) en raison de sa plus grande T_g (K : $-66,6^\circ\text{C}$; C et E : $\approx -95^\circ\text{C}$) reliée possiblement à son grand V_{eq} et à sa plus grande symétrie que C et E (Figure 3.2, vue plus loin) impliquant probablement des liaisons de van der Waals plus fortes. Par rapport à la thiourée planaire et plus cristalline ($T_g/T_f = 0,73$), la thiourée K montre un ratio T_g/T_f similaire de 0,63 à celui des thiourées tétrasubstituées à structure encombrée et de conformation gauche.

Le deuxième groupe, thiourées non-amphiprotiques et tétrasubstituées, présente des T_g très semblables à $\approx -95^\circ\text{C}$ pour C et E. Pour A, au premier cycle de la Figure 8.6, Appendice 8, il y a présence de deux transitions qui pourraient correspondre à la T_g : une première à $T = -93,6^\circ\text{C}$ et une seconde à $T = -58,9^\circ\text{C}$. La première transition à $-93,6^\circ\text{C}$ pourrait être la T_g à cause du saut endotherme marqué. Cependant, la seconde transition à $T = -58,9^\circ\text{C}$ présente le rapport attendu de T_g/T_f de 0,61 plutôt que 0,51 pour la première transition. C'est pourquoi cette deuxième

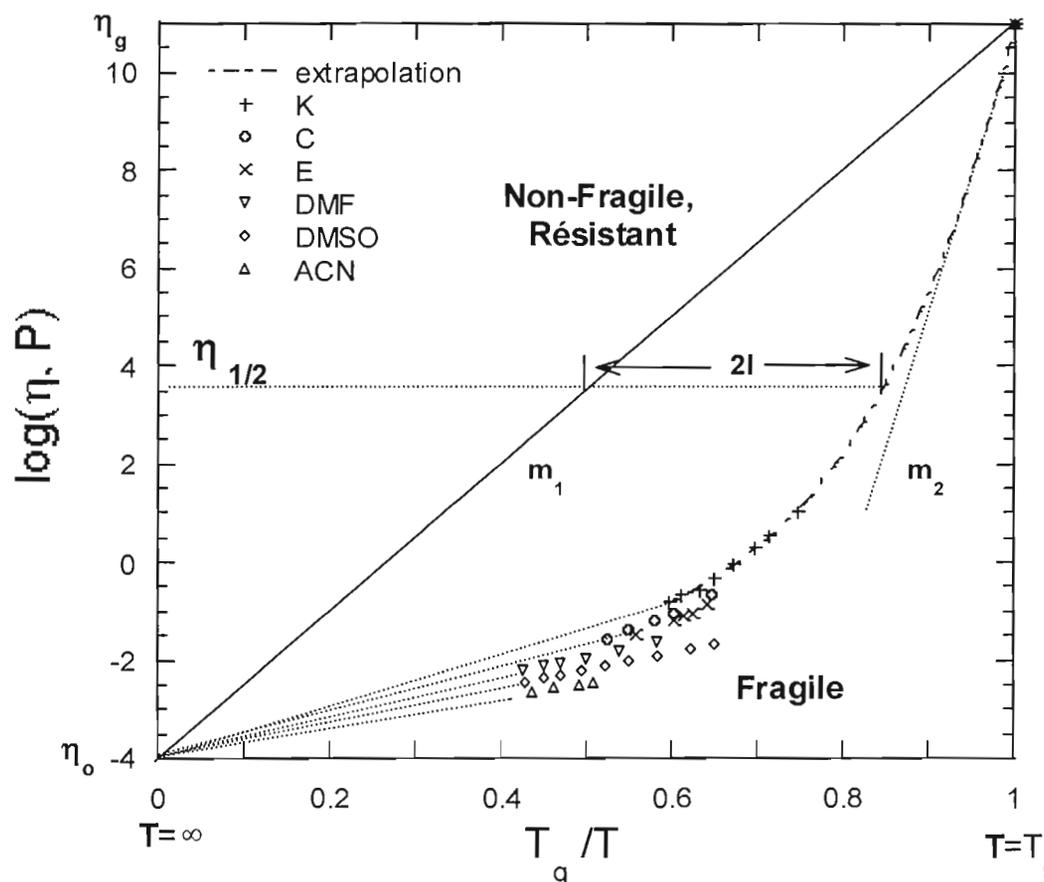


Figure 3.1 Fragilités des thiourées C, E et K, et de trois solvants conventionnels, DMF, DMSO et acétonitrile (ACN) déduite du diagramme du logarithme de la viscosité en fonction de la température réduite. La T_g de l'ACN, DMF et DMSO est posée égale à $2/3T_f$. $\eta_{1/2}$ représente le point milieu entre η_g à $T_g/T=1$ et η_o à $T_g/T=0$. La fragilité $F_{1/2}$ est égale à $2l$, où l est la distance sur la droite $\eta_{1/2}$ entre les comportements d'Arrhénius et non-Arrhénius. m_1 est la pente du comportement d'Arrhénius égale à $\log(\eta_g/\eta_o)$ et m_2 est la pente de comportement non-Arrhénius égale à $\log(\eta_g/\eta_o)/(1-T_g/T_{m2})$.

transition a été retenue pour la T_g . Pour A, à la Figure 1.6, l'effet de l'ajout du quatrième groupe méthyle est d'abaisser significativement la barrière d'énergie de rotation des groupes aminos. Les quatre substituants présentent un tel encombrement stérique que la structure planaire n'est plus possible et que seule une conformation gauche se réalise (Figure 1.10), ce qui devrait être aussi le cas pour les autres tétraalkylthiourées. La conformation gauche ne favorise pas un empilement efficace, diminuant d'autant la T_g par rapport à la thiourée. Au Tableau

3.2, la T_f des tétraalkylthiourées et de la 1-éthyl-3-méthylthiourée, comparée à celle des autres thiourées, est sensible à l'asymétrie des groupements : cette asymétrie progressive augmente le volume molaire (Tableau 3.5 et Figure 3.2 : $A < C < E$) et abaisse la T_f . La thiourée C présente une cristallinité plus faible que E (ΔH_{fus} , Tableau 3.2), ce qui n'est pas expliqué.

La Figure 3.2, construite à partir des valeurs du Tableau 3.5 (plus loin dans le texte) montre deux corrélations très similaires pour les T_g et T_f en fonction du volume équivalent (V_{eq}) : une droite partant de la thiourée (1) au composé C, de pente située entre $-1,4$ et $-1,6^\circ\text{C cm}^{-3}$ eq (droite 1), et une droite à partir de A jusqu'à I de pente dix fois plus faible, située entre $-0,12$ et $-0,13^\circ\text{C cm}^{-3}$ eq (droite 2). Seules les tendances pour T_f en fonction de V_{eq} seront discutées. Sur la droite 1, l'ajout de 1,1-diméthyl (2) ($T_f \approx 155^\circ\text{C}$) à la thiourée (1) ($T_f \approx 173^\circ\text{C}$) abaisse la T_f de 18°C alors que l'ajout de 1,3-diméthyl (4) à la thiourée (1) abaisse la T_f de 90°C supplémentaires. L'augmentation de la T_f en remplaçant les méthyles (4) par des éthyles (1,3-diéthyl, 3) ($T_f \approx 77^\circ\text{C}$) va à l'encontre de la tendance de la diminution de la T_f par V_{eq} et plaçant la thiourée (3) sur la droite 2. La 1-éthyl-3-méthylthiourée ($T_f \approx 54^\circ\text{C}$) est non présentée sur la figure à cause de l'absence de valeur de V_{eq} . La 1-éthyl-3-méthylthiourée est dissymétrique et de V_{eq} compris vraisemblablement entre celui de 4 (1,3-diméthylthiourée) et celui de 3 (1,3-diéthylthiourée) et elle se présenterait sur la droite 1 entre A et E, démontrant que la dissymétrie est un facteur important pour la diminution de la T_f . En comparaison, la plus grande T_f de 3 (1,3-diéthylthiourée) est probablement due à la présence de liaisons de van der Waals ou de ponts hydrogène qui sont possibles grâce à la symétrie. En complément de preuve, la dipropylthiourée ($T_f = 70^\circ\text{C}$) non-présenté à la Figure 3.2, de V_{eq} vraisemblablement plus grand que celui de 3, présente un faible ΔT_f par rapport à 3 ($T_f = 77^\circ\text{C}$) et se retrouve ainsi sur la droite 2 comme la thiourée K ($T_f = 56^\circ\text{C}$) à cause des liaisons intermoléculaires possibles pour ces molécules symétriques. De même, les V_{eq} des thiourées dissymétriques C (1-diéthyl-3-diméthylthiourée) et E (1,3-bis(éthylméthylthiourée) permettent la diminution de la T_f selon la droite 1 au taux de $-1,4^\circ\text{C cm}^{-3}$ eq.

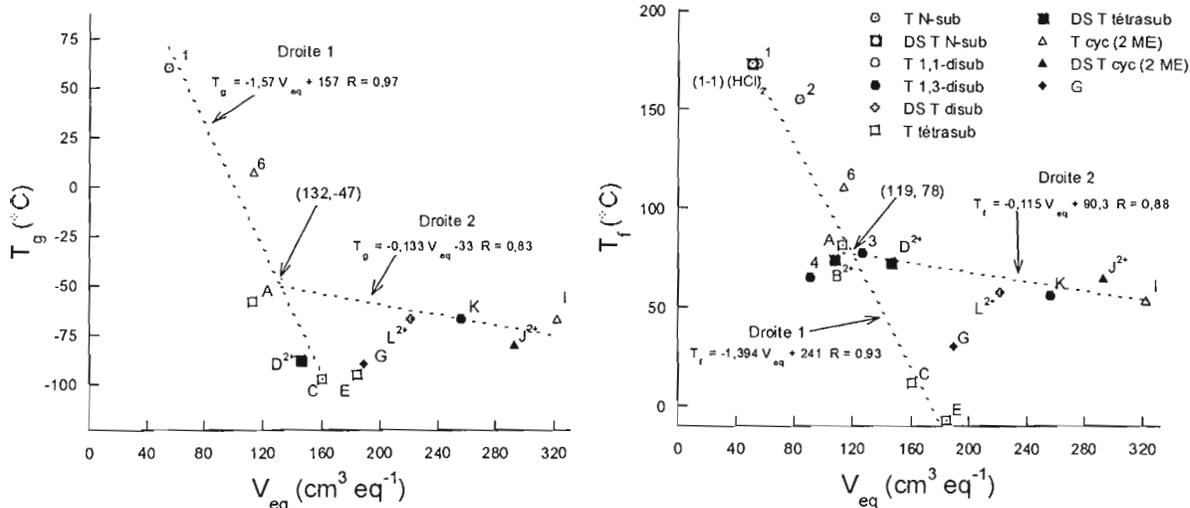


Figure 3.2 Températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) en fonction du volume équivalent (V_{eq}) des thiourées et de leur disulfures présentés plus loin au Tableau 3.5. Les lettres et numéros correspondent aux thiourées présentées au Tableau 3.2. Légende : cyc : cyclique; DS : Disulfure; N : non; sub : substituée; T : thiourée.

L'effet de la dissymétrie et du V_{eq} s'estompent avec la présence de plus gros substituants, comme le montre la T_f du 1-diphényl-3-diéthyl-2-thiourée (76°C : Tableau 3.2), du tétraphénylthiourée ($\approx 195^\circ\text{C}$: Appendice 10) ou du 1-butyl-3-phénylthiourée (85°C : Appendice 10). Il semble que de trop longues chaînes ne favorisent pas la diminution de la T_f , peut-être à cause des liaisons de van der Waals. La revue des propriétés physiques de thiourées et de thioamides, réalisée aux Appendices 10 et 11, ne montre aucune autre thiourée ou thioamide présentant une T_f aussi basse que celle de E. Il est possible que la T_f des tétraalkylthiourées ne puisse être abaissée davantage par la structure en deçà de la T_f de -7°C pour E.

Le troisième groupe, thiophosphine tertiaire non-amphiprotique, inclut l'hexaméthylphosphorothioïque triamide (G) qui se solidifie après six mois à température ambiante et présente une certaine cristallinité ($\Delta H_{fus} = 9,32 \text{ kJ mole}^{-1}$). Ce solide, suite à une fonte, se transforme en un liquide visqueux (état de surfondu). À cause de sa T_f de $30,5^\circ\text{C}$ et de son état amorphe, il peut rester liquide quelques mois avant de se solidifier. Selon Cowley *et al.* (1982)¹³⁹, la structure de G est difficile à déterminer parce que sous la forme d'un liquide (visqueux) à température ambiante. Cependant, ils ont trouvé que deux des groupes Me_2N sont presque

trigonals donc presque coplanaires, et tournés dans la même direction, tandis que le troisième groupe est plus pyramidal. La T_g de G est mesurée à $T = -90^\circ\text{C}$ (Figure 8.4, Appendice 8). À la Figure 3.2, la T_f de G (la T_f varie en fonction du V_{eq}) se situe entre celles des thiourées symétriques et non-symétriques, dû probablement à la structure presque coplanaire trigonale, perturbée par le troisième groupe amino qui est plus pyramidal.

Le quatrième groupe, thiourées cycliques ayant deux méthylènes endocycliques, inclut la diéthylimidazolidine-2-thione (I) qui présente un rapport T_g/T_f de 0,63, semblable à celui des thiourées substituées. Ces composés sont des solides dont la structure est vraisemblablement planaire à cause du cycle à cinq atomes, comme l'imidazolidine-2-thione, et présentent probablement une structure bien empilée et maintenue grâce à des ponts hydrogène. Il semble y avoir une corrélation entre les structures délocalisées (Tableau 1.10), associées à des liaisons C-S plus longues ($\approx 1,71 \text{ \AA}$) et C-NS plus courtes ($\approx 1,33 \text{ \AA}$) telles l'urée et la thiourée, molécules planaires, et un ratio $T_g/T_f = 0,73$, alors qu'une corrélation existe entre les structures moins délocalisées, associées à des liaisons C-S plus courtes ($\approx 1,68 \text{ \AA}$) et C-NS plus longues ($\approx 1,37 \text{ \AA}$) telles les dialkyl et les tétraalkylthiourées, et un ratio $T_g/T_f = 0,66$. Ainsi, l'imidazolidine-2-thione, molécule planaire, a possiblement un ratio $T_g/T_f \approx 0,73$: les T_g des autres imidazolidine-2-thiones au Tableau 3.2 sont estimées en posant $T_g = 0,73 T_f$. La 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione (composé 6 sur la Figure 3.2) présente un V_{eq} similaire à celui de la tétraméthylthiourée (A) et de la diméthylthiourée (composé 4). Elle montre une T_g et une T_f sur la droite 1. La T_g de la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione (I) de -67°C et sa T_f de $53,3^\circ\text{C}$ comparés à celles de la 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione (composé 6) présentent une diminution probablement due aux substituants plus encombrants (V_{eq} plus grand, Figure 3.2). Les substituants éthyliques sur l'azote perturbent davantage le V_{eq} dans le cas d'une thiourée cyclique (1,3-diéthylimidazolidine-2-thione (I)) que dans le cas d'une thiourée non cyclique. De plus, la symétrie des substituants 1,3-diéthyliques favorise un meilleur empilement des molécules ce qui place 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione (I) sur la droite 2 de la Figure 3.2.

Afin d'identifier les facteurs permettant d'améliorer la fluidité de l'espèce réduite (thiourée cyclique), comparons les structures et les T_f de ces espèces. Les thiourées cycliques à deux (Tableau 3.2) et à trois méthylènes endocycliques (ME) (Tableau 3.3) montrent que deux substituants éthyles causent toujours une diminution de la T_f par rapport à deux méthyles. L'utilisation de trois ME (cycle à six, forme chaise ou bateau) ou quatre ME (cycle à sept) plutôt que deux ME (cycle à cinq plat à cause de la formation de liaison partiellement double des électrons non-liants en α du thiocarbonyle) diminue la T_f en nuisant probablement au bon empilement.

Les thiourées cycliques non-substituées ayant 4, 7, 8 ou 9 groupes ME ont une T_f inférieure à celles ayant 2, 3, 6 ou 14 ME. L'étude des cycles à 3 ME montre que deux substituants propyles ou cyclohexyles causent plutôt une augmentation de T_f . Pour les thiourées formées de deux ME, deux butyles ou deux propyl-3-ènes pourraient causer une diminution de la T_f mais seule la T_{eb} a été mesurée. En rendant les thiourées cycliques moins symétriques en y mettant un substituant méthyle et un substituant éthyle comme dans le cas de E, la T_f pourrait être abaissée, peu importe le nombre de ME. De telles thiourées pourraient se situer sur la droite 1 entre A et E.

Tableau 3.3 Transitions de phases d'espèces réduites de thiourées cycliques

Espèces réduites	T_f (°C)
$(CH_2)_n(HN)_2C=S$ pour $n = 3,5,6,14$	207 à 230 ^a
$(CH_2)_n(HN)_2C=S$ pour $n=4, 7, 8, 9$	139 à 181 ^a
$(CH_2)_3((cyclohexyl)N)_2C=S$	221-222 ⁴⁵
$(CH_2)_3(PrN)_2C=S$	204-208 ⁴⁵
$(CH_2)_3(MeN)_2C=S$	$\approx 78^{75,173}$
$(CH_2)_4(MeN)_2C=S$	$\approx 64^{75,173}$
$(CH_2)_3(EtN)_2C=S$	49,5 ⁴⁵

a : Appendice 10

Espèces oxydées des couples rédox. Au Tableau 3.4 est présentée ΔH_{fus} pour les produits B^{2+} et D^{2+} , qui montrent une bonne cristallinité de l'ordre de celle de T_2 (28,09 kJ mole⁻¹ 160), espèce oxydée du couple rédox témoin. Les disulfures J^{2+} et L^{2+} sont des liquides visqueux à température ambiante, ceci peut être expliqué par de plus faibles enthalpies de fusion. Avec le temps, les particules en suspension pourraient servir de noyaux de solidification et ces liquides visqueux devraient se solidifier, comme ceci s'est produit avec F^{2+} entreposé pendant plus de six mois en boîte à gants. Il s'est formé un solide blanc dans lequel un liquide jaune est présent entre les particules solides.

Pour les disulfures, les ratios T_{eb}/T_f typiques sont situés entre 1,65 et 1,91 (Appendice 12) et sont du même ordre de grandeur que ceux des thiourées tétrasubstituées et cycliques situés entre 1,46 et 1,97 (Tableau 3.2). Les T_{eb} estimées à partir de T_{eb}/T_f compris entre 1,65 et 1,91 (Tableau 3.4) seraient dans une fourchette voisine de celle des T_{eb} des thiourées. Pour les thiourées amphiprotiques non-cycliques, il semble que les T_g et T_f ne soient pas affectées, passant aux formes oxydées comme le montre l'exemple du couple K/L^{2+} (Tableau 3.5). Le Tableau 3.5 montre que les thiourées et leur disulfure présentent des T_f voisines dans bien des cas. La première classe, les thiourées amphiprotiques et leur disulfure, présente la même T_g (K/L^{2+}), la même T_f et le même ratio T_g/T_f (K/L^{2+}),

Tableau 3.4 ΔH_{fus} et T_{eb} estimées pour les disulfures

	Disulfures	ΔH_{fus} (kJ/mole)	T_{eb} estimée ^a (°C)
(1-1)(HCl) ₂	(H ₂ NHNCS-) ₂ (HCl) ₂	-	463 à 579
L^{2+}	(K-K) ²⁺ (TFSI) ₂	$2,0 \times 10^{-2}$	272 à 358
B^{2+}	(A-A) ²⁺ (TFSI) ₂	26,18	300 à 390
D^{2+}	(C-C) ²⁺ (TFSI) ₂	21,72	317 à 411
F^{2+}	(E-E) ²⁺ (TFSI) ₂	A.T.	-
H^{2+}	(G-G) ²⁺ (TFSI) ₂	0,94	242 à 323
J^{2+}	(I-I) ²⁺ (TFSI) ₂	7,2	284 à 373

A.T.: aucune transition discernable; a : T_{eb} estimée à partir de T_{eb}/T_f compris entre de 1,65 et 1,91, comme pour les disulfures de ratio connu (Appendice 12).

Tableau 3.5 Transitions de phases et volumes molaires comparés des espèces réduites et oxydées

Couples rédox ^a	T _g (°C)		T _f (°C)		T _g /T _f		V _m (cm ³ mole ⁻¹)	
	LS	LSSL _{2+ ou °}	LS	LSSL _{2+ ou °}	LS	LSSL _{2+ ou °}	LS	LSSL _{2+ ou °}
1 / (1-1)(HCl) ₂	60 ^j		≈173 ⁶⁶ , 24,167	173- 175 ¹¹¹	0,74		≈55 ^c	100 ^m
2			≈155 ¹³⁴ , 169				83,0 ^d	
3			≈77 ^{134,167} , 66,170				130,0 ^d	
4			≈65 ^{167,171} , 170, 23,169				91,2 ^d	
K/L ²⁺	-66,6	-67	56 ^k	57,4	0,63	0,62	256 ^b	441 ^e
A/B ²⁺ : (A-A) ²⁺ (TFSI) ₂	-58,9	A.T.	81,3	74,2	0,61		113 ^b	
A/ (A-A) ²⁺ (X) ₂				≈74 ^l				212 ^g , 215 ^h , 216 ⁱ
C/D ²⁺	-97,0	-87,8	11,4	72,1	0,62	0,54	160 ^b	291 ^m
E/F ²⁺	-95,1	A.T.	-7,1	A.T.	0,66	-	184 ^b	
G / H ²⁺	-90,0	-80	30,5	39,1	0,59	0,62	189 ^b	
5			≈198 ^{134,24} , 23,75					
6 / (6-6) ²⁺ Br ₂			≈111 ^{75,173}				114 ^m	207 ^f
I / J ²⁺	-67	-80	53,3	65-69	0,63	0,57	322 ^m	585 ^e

A.T.: aucune transition discernable; a : les numéros correspondent aux thiourées du Tableau 3.2; Données tirées de l'Appendice 13 : b : Tableau 13.1, c : du Tableau 13.2, d : Tableau 13.2, calculé à partir de la densité de l'urée correspondante, e : du Tableau 13.3, du Tableau 13.4, f : en posant la même densité pour le disulfure de diméthylimidazolidine-2-thione que pour le disulfure de diméthylimidazoline-2-thione; g : Cl⁻; h : Br⁻; i : I⁻; j : T_g obtenue par la courbe du log(σ) en fonction de T^{-1,172}; k : T_f confirmée par le log(η) en fonction de T⁻¹ (Figure 3.4); l : En posant T_f ≈ 74°C puisque V_{LS}/V_{LSSL2+} est constant à ≈0,55; m : En posant V_{LS}/V_{LSSL2+} ≈0,55.

comme si le fait de former un disulfure n'affectait en rien les paramètres qui gouvernent ces transitions de phases.

L'analyse des cristaux d'halogénure de dithiobisformamidinium (Figure 1.11) montre que les dimensions des deux moitiés de thiourées du sel disulfure sont les mêmes que celles de la thiourée avant oxydation⁸⁶ et que seule la liaison C-S s'est allongée dû à la formation d'un lien S-S. De plus, la comparaison des volumes molaires

(Tableau 3.5), pour K/L^{2+} , montre un ratio V_{LS}/V_{LSSL2+} de 0,58, donc et un volume des moitiés de thiourée du disulfure légèrement plus petit que celui de la thiourée parente malgré la présence de deux anions $TFSI^-$, comme si ces gros anions pouvaient s'insérer entre les unités disulfure (Figure 1.9, page 36) comme c'est le cas pour les halogénures de l'espèce oxydée du couple rédox A/B^{2+} ⁸⁶, thiourée non-amphiprotique et tétrasubstituée et son disulfure, ayant un ratio molaire V_{LS}/V_{LSSL2+} semblable de 0,53 (Appendice 13).

Comme tentative d'explication, il est connu que toutes les espèces oxydées, formées de disulfures, présentent une structure similaire, soit un angle C-S-S de 104° , un angle dièdre d'environ 90° et des structures monocliniques ou orthorhombiques bipyramidales (Appendices 5 et 6). Pour les couples G/H^{2+} et I/J^{2+} , le T_f augmente à la formation de l'espèce oxydée. Pour le couple A/B^{2+} , la T_f de B^{2+} diminue légèrement par rapport à celle de A. Par ailleurs, le couple C/D^{2+} montre une T_f de l'espèce réduite très inférieure à celle de l'espèce oxydée. Il semble que l'influence qu'exerce l'encombrement pour C ne se fasse plus sentir dans le dimère D^{2+} puisque celui-ci se situe sur la droite 2 (Figure 3.2). Pour le couple E/F^{2+} , les transitions de phases de F^{2+} , trop amorphe, n'ont pu être discernées. Pour le couple K/L^{2+} , K et L^{2+} présentent le même rapport T_g/T_f . Il semble, qu'en général, le même coeur structurel des disulfures impose un rapport T_g/T_f situé entre 0,54 et 0,62, et que la T_f des espèces réduite et oxydée soit régie par la structure de la thiourée, sauf dans le cas de C et E (en supposant T_f de F^{2+} à $\approx 80^\circ C$) qui présentent une T_f plus faible que celle du disulfure. La Figure 3.2 nous montre que généralement les T_f des espèces réduite et oxydée sont sur la même droite, tels les couples 1 / (1-1)(HCl)₂ et A/B^{2+} sur la droite 1, ou tels les couples I/J^{2+} et K/L^{2+} sur la droite 2. Pour le couple C/D^{2+} , l'espèce réduite C dissymétrique se présente sur la droite 1 alors que D^{2+} se présente sur la même droite 2 que les autres disulfures. Le disulfure D^{2+} montre que la dissymétrie présente pour C n'a plus d'effet sur la T_f .

Contrairement aux thiourées, les T_f du couple témoin CsT/T_2 ne sont pas similaires pour les espèces réduite ($209,82^\circ C^{160}$) et oxydée ($112,5^\circ C^{160}$). Le T_2 , qui ressemble

à un disulfure formé de deux thiourées amphiprotiques ayant perdu un proton en α du thiocarbonyle, présente une T_f du même ordre de grandeur que celle des autres disulfures connus (Appendice 12). Dans le cas du sel thiolate (CsT), la T_f vaut 5/4, en température absolue, de celle du T_2 et ceci est peut-être dû à la formation d'un réseau cristallin favorisé par la présence d'une charge sur le thiolate et d'un petit cation (section 1.2.6) qui permet un empilement moins rapproché, donc plus cristallin (section 1.8). Remplacer le Cs^+ du CsT par un cation organique tel EMI^+ plus volumineux permettrait peut-être de diminuer la T_g et la T_f du sel témoin.

3.2 Fluidité et conductivité des espèces réduites liquides

Thiourées liquides à 25°C. Les thiourées sont parmi les plus forts donneurs d'électrons connus.⁸¹ La thiourée (1) à 25°C, dont $T_g/T_{25^\circ\text{C}} = 1,12$ (Tableau 3.2), est un solide qui présente une conductivité électrique de $\approx 1 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$.¹⁷⁴ Selon Shaaban *et al.*¹⁷⁴, la délocalisation électronique de la thiourée (1) contribuerait possiblement au processus de conduction électrique mesuré dans le solide et à l'énergie d'activation associée ($E_{a\sigma}$).^{174,175} Les thiourées qui présentent une portion liquide à 25°C (possibilité d'auto-solvater les couples rédox) sont étudiées par la viscosité (η) et la conductivité ionique (σ). Les graphiques du $\log(\eta)$ et du $\log(\sigma)$ en fonction de la réciproque de la température absolue sont présentés à la Figure 3.3 pour C et E, et à la Figure 3.4 le $\log(\eta)$ vs T^{-1} pour K. Pour K, les résistances mesurées en impédance étaient de fréquences plus petites que la limite de l'analyseur de fréquences utilisé (5 Hz). Considérant ces courbes qui sont légèrement incurvées, pour les thiourées ou pour les liquides ioniques⁷ (non-présentés), la relation d'Arrhénius s'applique dans cette fourchette de température tandis que l'équation 1.71 de VTF ne fournit pas de relation linéaire. La conductivité ionique de E est plus faible que celle de C, ce qui est contraire à ce qui est attendu puisque la viscosité de E est inférieure à celle de C. Ceci se traduit sur les courbes de Walden (Figure 3.5) par un produit de Walden pour E inférieur à celui de C. L'équation 1.65 attribue cette différence de $\log(\Lambda_{\text{eq}}\eta)$ à des microviscosités ξ plus grandes ou un facteur de dissociation α plus faible pour E. L'équation 1.45 étant

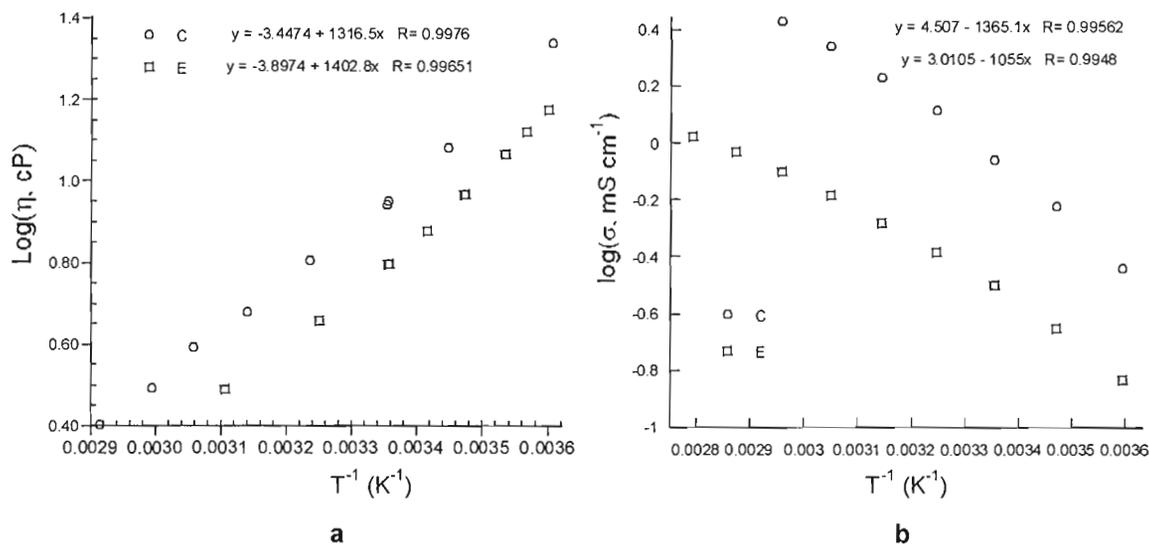


Figure 3.3 a : Log de la viscosité et b : log de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour les thiourées C et E.

définie en fonction d'électrolytes forts à forte dilution ou des liquides ioniques fortement dissociés, il est fort probable, pour les thiourées non-chargées qu'un terme non-défini soit responsable du produit de Walden plus faible.

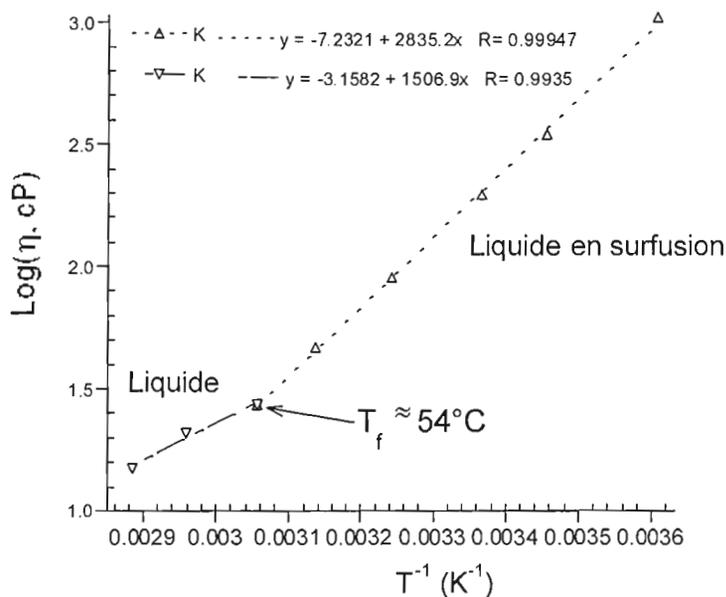


Figure 3.4 Log de la viscosité en fonction de l'inverse de la température absolue pour la thiourée K.

À la Figure 3.4, la thiourée K présente un comportement d'Arrhénius avant et après la T_f de $\approx 54^\circ\text{C}$ (près de la valeur mesurée de DSC de 56°C) où les phases liquides et liquides en surfusion possèdent des énergies d'activation apparentes pour la viscosité ($E_{a\eta}$) différentes (Tableau 3.6). Comme présenté à la Figure 3.1, la portion liquide de la courbe du $\log(\eta)$ en fonction de T_g/T (à $T > 56^\circ\text{C}$ ou $T_g/T < 0,63$) suit la tendance des courbes pour C et E, et ainsi son énergie d'activation $E_{a\eta}$ est semblable (Tableau 3.6).

À la Figure 3.5, les courbes de Walden des thiourées présentent un produit de Walden relativement constant (pente $\gamma=1$) lorsque la température est variée (sauf $\gamma=0,75$ pour E). L'emplacement des thiourées dans le diagramme les situe comme des liquides faiblement ioniques (LFI) et présentant une grande pression de vapeur (GPV) (Figure 1.14b). Ceci est corroboré expérimentalement : au dessiccateur, le desséchant blanc (P_2O_5) se colore sous un vide prolongé (un mois) de la couleur des solutions des couples rédox entreposés, soit jaune-brun pour le couple E/F^{2+} et rouge-orangé pour les solutions G/H^{2+} qui ont tourné au rouge-orangé après récupération à l'évaporateur rotatif à 75°C . De plus, C et E présentent une légère odeur d'huile à moteur tandis que G est tellement odorant et volatil que l'odeur est perçue immédiatement à l'ouverture des bouchons de stockage. En fait, les faibles $\log(\Lambda_{\text{eq}}\eta)$ sur les courbes de Walden expliquent l'odeur de C et E.

Solvant utilisé pour les systèmes électrolytiques. Pour les liquides pouvant solvater le couple rédox, les courbes de fragilité (Figure 1.16 et Figure 3.1) progressent du moins fragile au plus fragile : $\text{EMI-F } 2,3\text{HF} < \text{EMI-TFSI} \approx \text{N}_{1223}\text{-TFSI} < \text{K} < \text{E} \approx \text{C} < \text{DMF} < \text{DMSO} < \text{ACN}$. Bien que décrivant bien les données de la portion liquide, l'équation d'Arrhénius et ses paramètres ($E_{a\eta}$, $E_{a\sigma}$ et η_0 , σ_0) n'apportent aucun sens physique à la réalité de la fragilité (Tableau 3.6, thiourées et Tableau 3.7, solvants). Pour les courbes de Walden, la combinaison des équations d'Arrhénius de conductivité et de viscosité est plus utile, puisqu'une diminution de $E_{a\eta}$ et $E_{a\sigma}$ se fait sentir par des $\log(\Lambda_{\text{eq}})$ et $\log(\eta^{-1})$ plus grands, et la dépendance à la température du $\log(\Lambda_{\text{eq}}\eta^{-1})$ par $\gamma = E_{a\sigma} / E_{a\eta}$.

Tableau 3.6 Paramètres de l'équation d'Arrhénius et produit de Walden corrigé pour les thiourées C, E et K

	$E_{a\sigma}$	$E_{a\eta}$	σ_0	η_0^γ	à 25,0°C			γ
					σ	η^γ	$\text{Log}(\Lambda\eta^\gamma)$	
					(S/cm)	(P)	(S cm ² éq ⁻¹ P)	
C	26,1	25,2	32,9	3.52×10^{-6}	$8,76 \times 10^{-4}$	$9,12 \times 10^{-2}$	-2,07	1,04
E	20,2	26,8	1,01	1.23×10^{-6}	$2,90 \times 10^{-4}$	$6,15 \times 10^{-2}$	-2,66	0,75
K		54,3		5.61×10^{-10}	$1,30 \times 10^{-6}$	1,85	-3,37	
K		$T > 54^\circ\text{C}$ 28,8		$T > 54^\circ\text{C}$ $7,13 \times 10^{-6}$		$T = 69,0^\circ\text{C}$ 0,179		

La mesure de la viscosité de l'espèce réduite G (hexaméthylphosphorothioïque triamide) n'a pas été possible avec les flotteurs disponibles car elle dépassait les 1000 mPa.s tandis que l'espèce I (1,3-diéthylimidazolidine-2-thione) est solide à la température ambiante; a : Calcul de V_{eq} présenté à l'Appendice 13; b : Une correction de -0,18 a été additionnée pour ajuster à zéro le $\log(\Lambda\eta^\gamma)$ du KCl à dilution infinie (Figure 1.13).

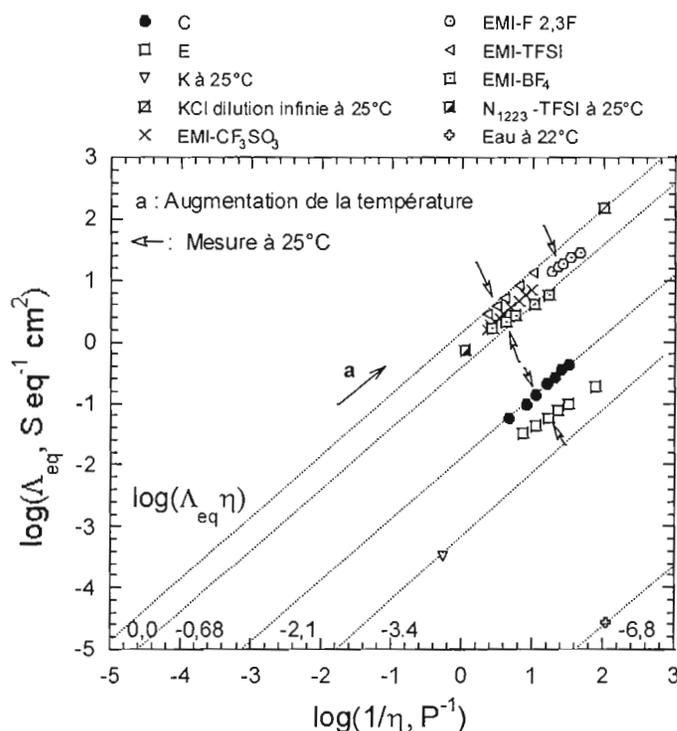


Figure 3.5 Courbes de Walden pour trois des espèces réduites étudiées et pour des liquides ioniques. Au $\log(\Lambda_{eq}\eta)$ près de zéro, les liquides ioniques s'approchent de la droite pour KCl à haute dilution aqueuse.

Tableau 3.7 Paramètres de l'équation d'Arrhénius et produit de Walden des solvants conventionnels et liquides ioniques pour la portion liquide

Solvant	$E_{a\sigma}$ (kJ mol ⁻¹)	$E_{a\eta}$ (kJ mol ⁻¹)	σ_0 (S cm ⁻¹)	η_0^γ (P)	à 20°C*, à 22°C** et à 25°C			
					σ (S cm ⁻¹)	η^γ (P)	$\text{Log}(\Lambda \eta^\gamma)^b$ (Scm ² éq ⁻¹ P)	γ
								$E_{a\sigma}/E_{a\eta}$
Eau		15,6 ^c		1,64x10 ⁻⁵	1,5x10 ⁻⁵ 160**	8,9x10 ⁻³ 23	-6,80	
DMF ²²		9,4		1,90x10 ⁻⁴		8,43x10 ⁻³		
DMSO ²²		12,3		1,37x10 ⁻⁴		1,968x10 ⁻²		
ACN ²²		6,8		2,23x10 ⁻⁴		3,47x10 ⁻³		
EMI-TFSI ^{26a}	21,3	21,7	55,2	4,63x10 ⁻⁵	8,8x10 ⁻³ *	0,342 *	-0,29	0,98
EMI-CF ₃ SO ₃ ²⁶	21	21	47,7	8,12x10 ⁻⁵	8,6x10 ^{-3c}	0,45 ^c	-0,32	1,0
EMI-BF ₄ ¹⁵⁰	18,2	25,7	21,4	1,07x10 ⁻⁵	1,4x10 ⁻³	0,34	-0,37	0,71
EMI-F 2,3F ¹⁷⁶	10,1	12,7	58,9	2,91x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻¹	0,049	-0,30	0,83
N ₁₂₂₃ -TFSI		40,7		6,61x10 ⁻⁸	2,8x10 ⁻³	0,90 ¹⁷⁷	-0,23	

a : calculé à partir de la Figure 14.4 de l'Appendice 14, b : Une correction de -0,18 a été additionnée pour ajuster à zéro le $\text{log}(\Lambda \eta^\gamma)$ du KCl à dilution infinie (Figure 1.13); V_{eq} est calculé au Tableau 4.3 de l'Appendice 4.

Considérant les solvants organiques comme modèles pour situer les thiourées, le DMF, à la Figure 3.1, présente une plus faible fragilité que le DMSO et l'acétonitrile malgré un indicateur T_{eb}/T_f beaucoup plus grand (devant alors être plus fragile), ce qui signifie que cet indicateur ne peut remplacer l'étude de la viscosité et de la conductivité ionique en fonction de la température pour évaluer la fragilité. De même, les liquides ioniques étudiés présentent un rapport T_g/T_f similaire à celui des solvants organiques et des thiourées C, E et K (Tableau 3.9), bien que se présentant sur des courbes de fragilité différentes.

Au Tableau 3.8 sont présentées les transitions de phases pour les solvants d'intérêt. Les liquides ioniques possèdent une portion liquide très large, entre 0,66 (T_g/T_f) et 0,21 (T_g/T_{dec}), qui se termine par la décomposition du liquide ionique, probablement à cause de la pression de vapeur négligeable (FPV) qui en fait de bons liquides ioniques (BLI) (Figure 3.5), en raison de leur dissociation presque complète due aux

anions acides. Les solvant organiques devraient se situer, comme pour les thiourées C et E, dans la zone du diagramme des liquides faiblement ioniques (LFI) et présenter une forte pression de vapeur (GPV). Au Tableau 3.9, le DMF présente une portion liquide un peu plus restreinte que les liquides ioniques, comme les thiourées, entre 0,66 (T_g/T_f) et 0,33 (T_g/T_{eb}). Le DMF est plus fluide que les thiourées à 25°C, en raison surtout de la plus faible T_g et un peu à cause de sa meilleure fragilité. Le DMSO et l'acétonitrile présentent une portion liquide encore plus restreinte, entre 0,66 (T_g/T_f) et 0,42 (T_g/T_{eb}), et sont plus fragiles que les thiourées, ce qui leur donnent plus de fluidité. L'acétonitrile présente la viscosité la plus faible, pas seulement à cause de sa fragilité, mais aussi en raison de sa faible T_g visualisée par son rapport $T_g/T_{25^\circ\text{C}}$ de 0,50.

Les courbes de Walden ont montré que les liquides ioniques sont de bons candidats pour éviter les fuites sous forme de vapeur de solvant pour les CPE, en raison du peu d'association ionique (à cause de leur énergie de Madelung plus élevée), même s'ils sont moins fluides à cause d'une plus faible fragilité, tandis que les thiourées ne sont pas de bonnes candidates pour application en CPE comme solvant à faible pression de vapeur, étant de faibles liquides ioniques. Les courbes de fragilité ont montré que les thiourées sont moins fragiles que les solvants conventionnels (DMF, DMSO et l'acétonitrile) mais plus fragiles que les liquides ioniques étudiés (EMI-TFSI et EMI-F 2,3HF). De plus, les liquides ioniques devraient permettre d'obtenir, pour les mélanges de couples rédox, de meilleures conductivités ioniques. Aussi, la possibilité de composer des solutions plus concentrées en couples rédox devrait favoriser de plus grands photocourants (J_{ph}) en CPE.

Tableau 3.8 Transitions de phases pour des solvants conventionnels et des liquides ioniques

Solvant	T_g (°C)	T_f (°C)	T_{eb} (760 mm Hg) (°C)	T_{dec} (°C) ^b	T_{eb}/T_f
Eau		0,00 ²³	100,00 ²³		1,37
DMF	≈-133 ^a	-60,5 ²³	149-156 ²³		2,00
DMSO	≈-81 ^a	18,4 ²³	189 ²³		1,59
Acétonitrile	≈-123 ^a	-45,7 ²³	81,6 ²³		1,56
EMI-TFSI	-94 ¹⁷⁸ -98 ²⁸	-3 ^{179,194} -12 ¹⁸⁰		400 ^{31,26} 455 ²⁸	
EMI-BF ₄		6 ¹⁸¹ 12 ¹⁵⁰ 15 ³⁷		300 ¹⁸¹ 412 ²⁸	
EMI-CF ₃ SO ₃		-9 ^{194,26}		150 ²⁶	
EMI-F 2,3HF	-150 ¹⁷⁶	-90 ¹⁸⁰ -65 ¹⁷⁶		300 ¹⁹⁷	
N ₁₂₂₃ -TFSI ¹⁴⁹	-62,2	-1,5			

a : règle du $T_g=2/3T_f$ pour les liquides organiques¹⁸²; b : température de décomposition.

Tableau 3.9 Température réduite pour les transitions de phases T_f et T_{eb} et à 25°C dans la portion liquide

Solvant	Portion liquide		
	T_g/T_f	$T_g/T_{25°C}$	T_g/T_{eb} ou * T_g/T_{dec} ^b
C	0,62	0,60	0,34
E	0,66	0,60	0,34
K	0,63	0,69	-
DMF	≈0,66 ^a	0,47	0,33
DMSO	≈0,66 ^a	0,64	0,42
Acétonitrile	≈0,66 ^a	0,50	0,42
EMI-TFSI	0,66-0,68	0,60	0,27-0,25*
EMI-F 2,3HF	0,59-0,67	0,41	0,21*
N ₁₂₂₃ -TFSI	0,78	0,72	

a : règle du $T_g=2/3T_f$ pour les liquides organiques¹⁸²; b : température de décomposition.

CHAPITRE IV

SYSTÈMES ÉLECTROLYTIQUES : VISCOSITÉ, CONDUCTIVITÉ ET PRODUIT DE WALDEN

4.1 Solvants et couples rédox témoins

Les systèmes électrolytiques qui sont étudiés en électrochimie sont souvent composés d'un couple rédox, bien souvent d'un sel support et d'un solvant. Les systèmes électrochimiques étudiés dans le présent mémoire utilisent, comme solvant, la partie liquide du couple rédox, généralement l'espèce réduite, et le liquide ionique EMI-TFSI ou, occasionnellement, le N_{1223} -TFSI, pour comparaison avec le EMI-TFSI. Les systèmes électrochimiques contenant les couples rédox étudiés dans ce mémoire, et définis au Tableau 1.4, n'ont pas été préparés, sauf exception, en utilisant des solvants conventionnels tels le DMF, le DMSO, le mélange DMF/DMSO 60/40, l'acétonitrile (ACN) et l'eau, comme c'est le cas pour les deux couples rédox témoins, le CsT/T₂ (T⁻/T₂) et le A/B²⁺ (A / A-A²⁺). Il devient alors difficile de comparer les couples rédox puisque les solvants ont des viscosités et des constantes diélectriques différentes. Pour le sel des deux couples témoins CsT (5-mercapto-1-méthyl-tétrazolate de césium) et B²⁺ [dithiobis(tétraméthylformamidinium)bisTFSI], nous tentons de dégager l'effet du solvant de celui des espèces chargées en utilisant les données de Desjardins¹⁷, Renard¹⁶ et Gouin¹⁶⁰ pour les cinq solvants conventionnels nommés ci-haut.

À la Figure 4.1a, la conductance équivalente des solutions de CsT et de B²⁺ est présentée en fonction du pourcentage molaire en solvant. Faute d'étude de la densité ou de la molarité des solutions en fonction de la concentration en espèce chargée, la densité du solvant a été utilisée comme approximation pour le calcul du

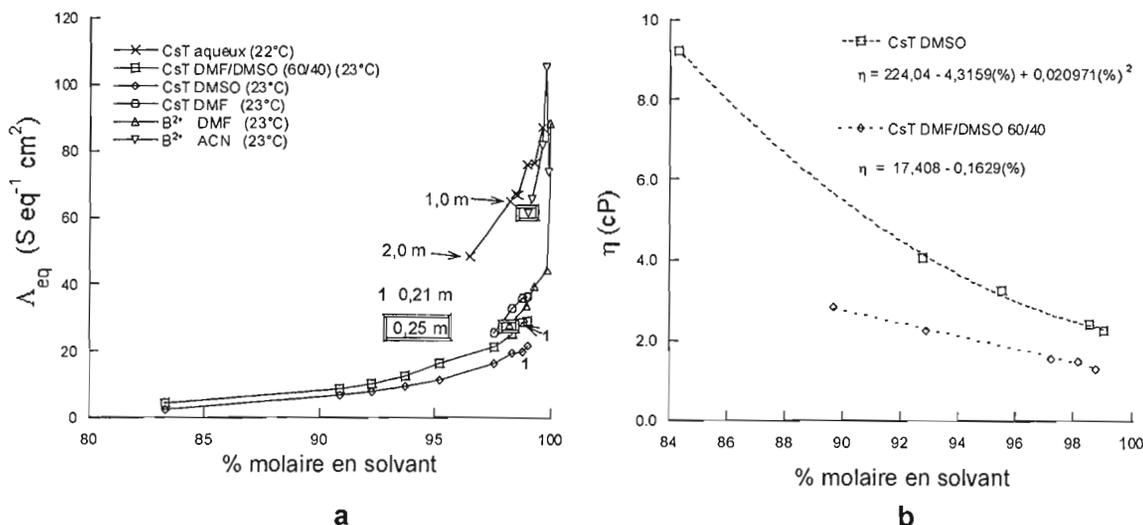


Figure 4.1 a : Conductance équivalente pour les sels CsT¹⁶ et B²⁺ (dithiotétraméthylformamidinium bisTFSI)¹⁷ et b : viscosité du sel CsT¹⁶ dans différents solvants en fonction de leur proportion molaire. La molalité des solutions a été indiquée en complément.

volume équivalent (équation 1.64), sauf que nous utilisons la masse molaire de la solution. La conductance équivalente à 97% molaire et plus en DMF pour B²⁺ et CsT montre que les deux sels sont équivalents, du moins dans ce domaine de concentration. À l'aide de la Figure 4.1a, les solvants peuvent être classés selon leur capacité à augmenter la conductance équivalente des sels témoins : Eau > ACN » DMF > DMF/DMSO 60/40 > DMSO. L'Appendice 7 est mise à la disposition des lecteurs pour convertir le pourcentage molaire en molalité du couple rédox.

Quelle est l'influence relative d'une grande fluidité (η^{-1}) ou d'une plus grande constante diélectrique sur la conductance équivalente des solutions des sels témoins? Pour y répondre, les produits de Walden ont été calculés en multipliant la conductance équivalente par la viscosité des solutions, et mis en graphique en fonction de la fraction molaire en solvant (Figure 4.2). Les viscosités de CsT dans DMF/DMSO 60/40¹⁶ et dans DMSO¹⁶ sont connues et des équations, obtenues graphiquement, servent à établir les valeurs de viscosités manquantes (Figure 4.1b). La viscosité de CsT dans l'eau n'est pas connue, et sa variation aurait peu de conséquence sur le produit de Walden, et elle peut donc être considérée comme

variant peu, en considérant les données de la littérature pour CsCl et KCl aqueux (Figure 14.2, Appendice 14). Les viscosités de CsT dans le DMF et de B^{2+} dans l'acétonitrile et le DMF n'ayant pas été mesurées, elles devront être estimées par la viscosité des solvants. La surévaluation de la fluidité de la solution augmente à mesure que le soluté est ajouté puisque les impuretés dans les liquides ioniques peuvent diminuer significativement la fluidité.²⁸

À la Figure 4.2, pour les sels témoins dissous dans cinq solvants, les valeurs de $(\Lambda_{eq}\eta)_{corr}$ peuvent être comparées, à 98% molaire en solvant, là où la viscosité de la solution n'est probablement pas encore très différente de celle du solvant (ACN et DMF). Au Tableau 4.1 et à la Figure 4.2, le produit de Walden diminue pour les sels témoins CsT et B^{2+} en fonction du solvant selon Eau > DMSO > DMF/DMSO 60/40 > DMF > ACN. On note que le produit de Walden des sels témoins diminue dans l'acétonitrile par rapport au DMF. La constante diélectrique étant similaire, cela montre que la plus grande fluidité de l'acétonitrile (η^{-1}) ne se traduit pas entièrement

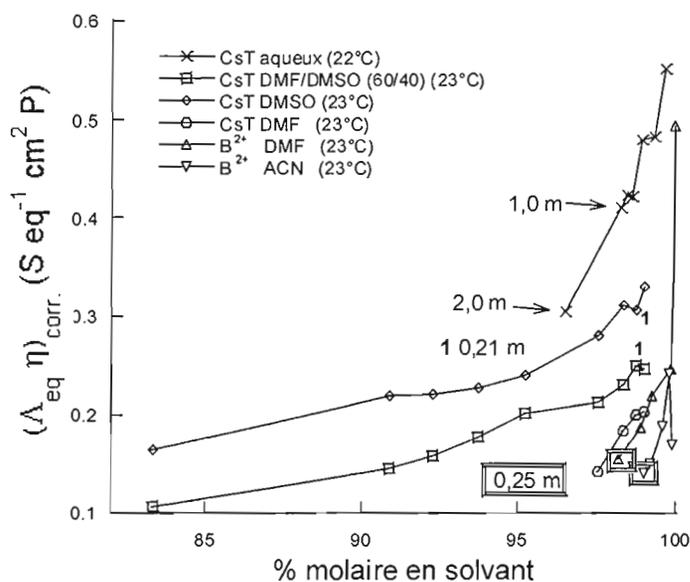


Figure 4.2 Produit de Walden en fonction du pourcentage molaire en solvant pour les sels de CsT et B^{2+} . Un produit de Walden égal à 1 équivaut au produit de Walden du KCl hautement dilué et les courbes sont ajustées d'un facteur 0,66, correction telle que présentée à la Figure 1.13 (correction du $\log(\Lambda_{eq}\eta)$ de -0,18 unité). La molarité des solutions a été indiquée en complément.

Tableau 4.1 Comparaison du produit de Walden corrigé pour les sels témoins dans différents solvants

Solvant	ϵ_r solvant (25°C)	η_{solvant} (cP, 25°C)	$(\Lambda_{\text{eq}}\eta)_{\text{corr}}^a$ (S eq ⁻¹ cm ² P, 22-23°C)
Eau	78 ²¹ 82 ¹⁹	0,8904 ²³	≈0,48
DMSO	47 ¹⁹	1,968 ²²	≈0,30
DMF	38 ¹⁹	0,843 ²²	≈0,21
ACN	38 ¹⁹	0,347 ²²	≈0,13

a : $(\Lambda_{\text{eq}}\eta)_{\text{corr}}$ à 98% molaire en solvant (Figure 4.2).

en une meilleure conductivité pour le solvant ACN, peut-être à cause de la possibilité pour l'ACN de former des complexes de transfert de charge. La viscosité du DMSO, deux fois plus grande que celle du DMF, n'est pas traduite par une diminution proportionnelle de la conductance équivalente. L'amélioration du produit de Walden qui en résulte (des sels témoins dans le DMSO comparé à celui dans le DMF) est imputable en partie à une meilleure constante diélectrique du DMSO. Finalement, pour les sels témoins dans l'eau, de viscosité comparable au DMF, le produit de Walden qui double peut être attribué à la constante diélectrique qui double également.

4.2 Solvant EMI-TFSI et couples rédox étudiés

L'étude des cinq couples rédox dans deux solvants différents (EMI-TFSI et N₁₂₂₃-TFSI ou diéthylméthylpropylammonium-TFSI) sera utilisée pour évaluer l'effet de la viscosité et de la conductivité ionique des solvants (portion liquide du couple rédox, ou du liquide ionique). Cette étude est originale puisqu'elle ne considère pas un système binaire (solvant / espèce chargée) mais un système entier. L'utilisation d'un liquide ionique oblige la considération de toutes les espèces chargées (espèce oxydée chargée, sel support et liquide ionique). De plus, le système entier est considéré afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'une influence de la conductivité ionique sur les propriétés électrochimiques.

Les thiourées étudiées présentent des moments dipolaires élevés (entre 4,5 et 5,8 D, Tableau 1.8). La miscibilité du EMI-TFSI dans les thiourées liquides nous indique que les constantes diélectriques des thiourées sont supérieures à $4,33^{26}$, mais pourraient être près de celle du DMF à 38 à cause de leur fonction thioamide.

Les solvants EMI-TFSI et N_{1223} -TFSI présentent à 25°C une viscosité de $30,75 \text{ cP}^{149}$ et 90 cP^{177} , et une conductivité ionique de $9,2 \text{ mS cm}^{-1}^{149}$ et $2,8 \text{ mS cm}^{-1}^{149}$, respectivement. Pour C et E, co-solvants, les viscosités des espèces réduites sont plus faibles (9,12 et 6,15 cP) que pour EMI-TFSI. L'ajout de EMI-TFSI fait donc augmenter la viscosité des solutions au-delà des viscosités des solvants (Figure 4.3) sauf pour les couples K/L^{2+} et I/J^{2+} qui diminuent pour une bonne portion du graphique à cause de la grande viscosité de l'espèce liquide. La présence de soluté, en conséquence, perturbe beaucoup la viscosité et sera discutée à la section 4.3. Cet effet est plus grand pour le couple E/F^{2+} comparé à C/D^{2+} . Le couple G/H^{2+} présente des viscosités similaires à celles du couple C/D^{2+} . Pour N_{1223} -TFSI, co-solvant au couple E/F^{2+} , la grande viscosité de ce solvant produit une viscosité

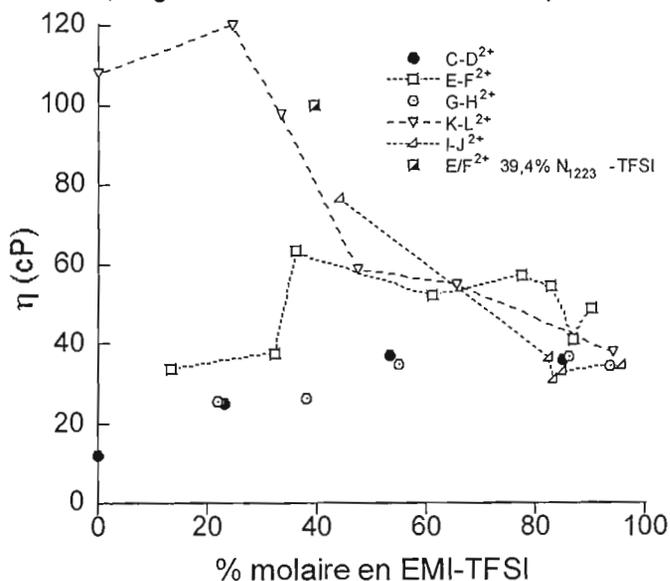


Figure 4.3 Viscosité à $25,0^{\circ}\text{C}$ pour les cinq couples rédox: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55,8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI.

similaire à celle du couple K/L^{2+} dans EMI-TFSI. À 90% molaire en EMI-TFSI, la viscosité est plus semblable pour toutes les solutions dans ce solvant.

Les conductivités ioniques pour les cinq différents couples rédox ont été mesurées pour différents pourcentages molaires en solvant de EMI-TFSI (Figure 4.4). Globalement, les variations de conductivité ionique entre les couples C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} et I/J^{2+} suivent la fluidité des solutions (η^{-1}) (Figure 4.3). Pour J^{2+} , qui est un liquide surfondu comme K, il n'est pas étonnant qu'à 44,2% molaire en EMI-TFSI et 55,8% molaire en J^{2+ii} , la viscosité soit très élevée, diminuant la conductivité ionique. La solution du couple K/L^{2+} à 0% molaire en EMI-TFSI présente une faible conductivité ionique de $0,13 \text{ mS cm}^{-1}$, qui n'est pas due à l'espèce réduite non-chargée K ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mS cm}^{-1}$) mais plutôt au disulfure L^{2+} et / ou au sel support. Puisque que la quantité de L^{2+} est maintenue à $\approx 4,5\%$ et celle du sel support (TEA-TFSI) à $\approx 2,5\%$, il est vraisemblable d'attribuer l'augmentation de la conductivité ionique du couple K/L^{2+} à l'ajout du liquide ionique EMI-TFSI.

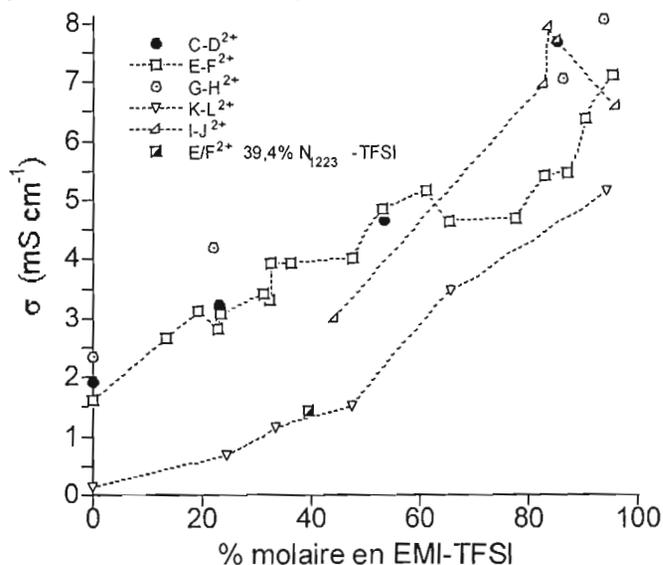


Figure 4.4 Conductivité ionique à 25,0°C de cinq couples rédox: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223^-} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55,8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI.

ⁱⁱ Sans l'espèce réduite tel qu'expliqué au Chapitre V.

Les couples rédox à 0% molaire en EMI-TFSI (sauf K/L²⁺) présentent des conductivités ioniques de 1,6 à 2,5 mS cm⁻¹. L'écart de conductivité ionique entre les isomères de structure C/D²⁺ et E/F²⁺ correspond globalement à la différence de conductivité ionique entre C (0,88 mS cm⁻¹) et E (0,32 mS cm⁻¹). Le disulfure D²⁺ aurait une conductivité ionique similaire à celle de F²⁺. La conductivité ionique des solutions d'autres couples que K/L²⁺ et à un pourcentage molaire en EMI-TFSI différent de 0% est moins simple à interpréter. Afin d'évaluer le produit de Walden des solutions, leur conductance équivalente est d'abord définie. L'étude de la conductivité ionique du couple K/L²⁺ en fonction du % molaire en EMI-TFSI, comparée aux autres couples rédox, montre une pente similaire mais une plus grande ordonnée à l'origine pour les autres couples (à 0% molaire en EMI-TFSI). Cela permet de constater que plus d'une espèce contribue à la conductivité ionique de la solution. La définition de la conductance équivalente proposée est alors la suivante :

$$\Lambda_{eq} = \sigma_{sol.} V_{eq} = (\sigma_a + \sigma_b) V_{eq} \quad 4.1$$

où $\sigma_{sol.}$, σ_a et σ_b sont les conductivités ioniques de la solution et des espèces chargées a et b, respectivement, qui seraient l'espèce oxydée chargée et le liquide ionique. Le volume équivalent (V_{eq}) doit être évalué, l'équation 1.64 devant être adaptée, puisque le produit $|z_i v_i|$ est différent pour EMI-TFSI et les disulfures de l'espèce oxydée, doublement chargés. Le volume équivalent (V_{eq}) des solutions est déterminé en utilisant les équations 4.2 et 4.3 :

$$V_{eq} = \frac{m_{tot.sol.}}{\rho_{sol.}} \left(\frac{1}{eq_a + eq_b} \right) \quad 4.2$$

$$V_{eq} = \frac{m_{tot.sol.}}{\rho_{sol.}} \left(\frac{1}{\frac{mol_a}{|z_a v_a|} + \frac{mol_b}{|z_b v_b|}} \right) \quad 4.3$$

où $m_{tot.sol.}$ est la masse totale de la solution, eq_a et eq_b ou mol_a et mol_b sont un équivalent ou une mole des espèces chargées a et b, et $\rho_{sol.}$ est la densité de la

solution. Les densités des solutions ont été déterminées et les mesures montrent qu'elles ne sont pas exactement une combinaison linéaire des densités des co-solvants (Figure 4.5) et que la composition de la solution a un effet sur les interactions intermoléculaires, ce qui sera discuté à la section 4.3.

La conductance équivalente des solutions, présentée à la Figure 4.6, diminue de 0 à 50% molaire en EMI-TFSI (sauf pour le couple K/L^{2+}) et elle se situe à des pourcentages molaires de 80 à 90% en EMI-TFSI entre $2,0 \text{ S eq}^{-1} \text{ cm}^2$ et $2,7 \text{ S eq}^{-1} \text{ cm}^2$, près de la valeur de la conductance équivalente de EMI-TFSI ($2,26 \text{ S eq}^{-1} \text{ cm}^2$). Pour le couple K/L^{2+} , à partir de 50% molaire en EMI-TFSI, la conductance équivalente augmente jusqu'à $1,5 \text{ S eq}^{-1} \text{ cm}^2$. Ainsi, à 50% molaire en EMI-TFSI, la conductance équivalente des solutions des différents couples est à peu près la même et le liquide ionique semble en prendre le contrôle.

La Figure 4.7 présente les produits de Walden des couples rédox où les différences s'expliquent par la différence de viscosité entre les couples C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} et I/J^{2+} puisque leur conductance équivalente suit des trajectoires similaires (Figure 4.6). À la Figure 4.8, le diagramme de Walden pour les cinq couples rédox reprend les résultats de la Figure 4.7 et des flèches indiquent l'augmentation du pourcentage en EMI-TFSI. Pour les couples C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} et I/J^{2+} , le remplacement de l'espèce réduite par le EMI-TFSI, qui est plus visqueux, diminue la fluidité et proportionnellement la conductance équivalente. À l'opposé, le remplacement de la thiourée K par le EMI-TFSI, moins visqueux, augmente la fluidité et proportionnellement la conductance équivalente. Les solutions étudiées se comportent selon la règle de Walden.

Les couples rédox dans EMI-TFSI présentent des produits de Walden élevés comparés à ceux des sels B^{2+} et CsT (couples témoins A/B^{2+} et CsT/T_2) dissous dans l'eau, le DMF, DMSO, DMF/DMSO 60/40 et l'acétonitrile (Figure 4.9). L'étude des sels témoins dilués en solvant organique ou aqueux montre une plus grande fluidité des systèmes électrolytiques grâce à la faible viscosité des solvants.

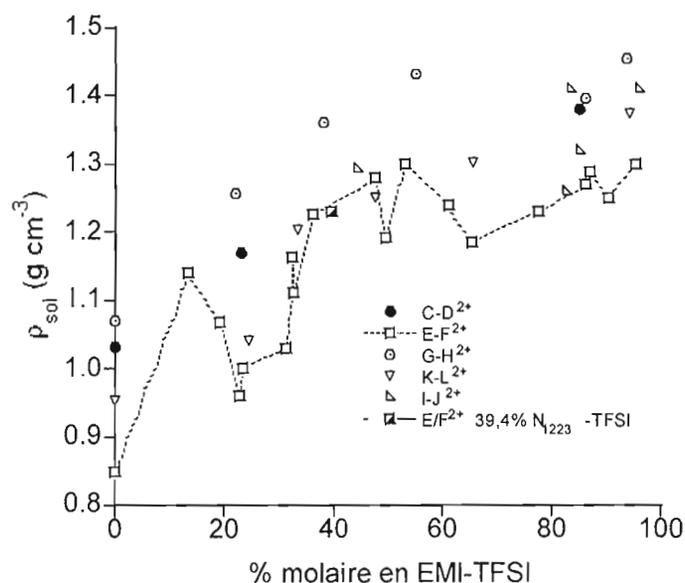


Figure 4.5 Densité des solutions étudiées entre 20°C et 22°C pour les cinq couples rédox: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55,8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI.

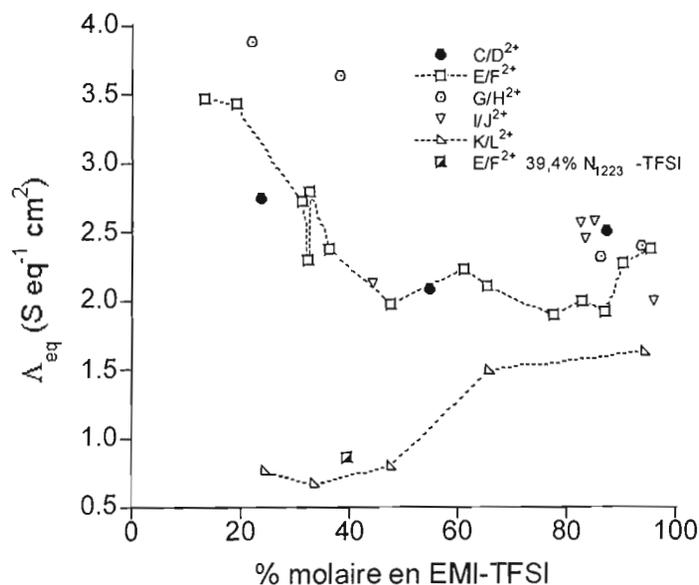


Figure 4.6 Conductance équivalente à 25,0°C pour les cinq couples rédox: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55,8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI.

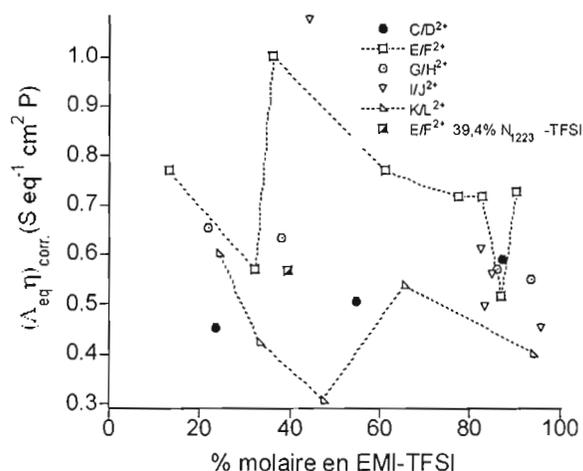


Figure 4.7 Produit de Walden à 25°C pour les cinq couples rédox: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55,8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI. Le produit de Walden a été corrigé d'un facteur de 0,66 pour placer la conductivité de KCl à haute dilution à 1.

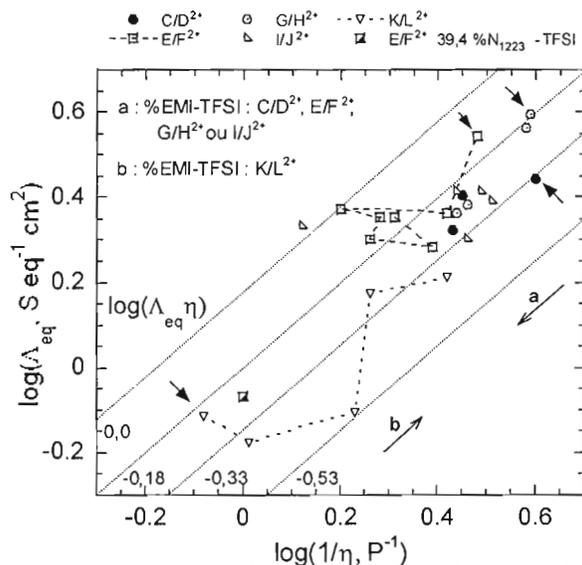


Figure 4.8 Courbes et produits de Walden pour les cinq couples rédox à 25,0°C: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55,8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI. Les flèches à pointe vide indiquent le sens de l'augmentation du pourcentage molaire en EMI-TFSI. Les flèches à pointe pleine indiquent les solutions de compositions comprises entre 13% et 20% molaire en EMI-TFSI.

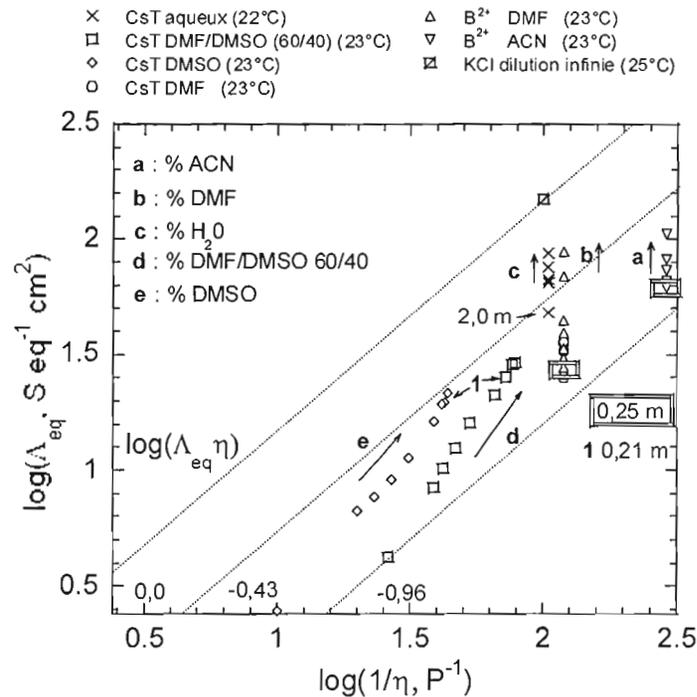


Figure 4.9 Courbes et produit de Walden à 25°C pour les sels CsT et B²⁺ bisTFSI'. La molarité des solutions a été indiquée en complément et les flèches à côté des lettres indiquent le sens de l'augmentation du pourcentage molaire en solvant.

Le diagramme de Walden de la Figure 4.8 montre qu'avec aussi peu que 13% à 20 % molaire en EMI-TFSI, la fluidité (η^{-1}) et la conductance équivalente (Λ_{eq}) sont contrôlées par le EMI-TFSI, sauf pour le couple K-L²⁺ où l'espèce la plus visqueuse est la thiourée K (Tableau 4.2). L'utilisation d'un liquide ionique plus visqueux que EMI-TFSI (N₁₂₂₃-TFSI) pour le couple rédox E-F²⁺ (39,4% molaire en N₁₂₂₃-TFSI) montre que le système électrolytique présente les caractéristiques du liquide ionique ($\log(\eta^{-1})=0,00$ et $\log(\Lambda_{eq})=-0,07$). Il semble que le liquide le plus visqueux contrôle la viscosité et que l'amélioration de la fluidité et de la conductance équivalente des systèmes électrolytiques serait possible grâce des liquides ioniques plus fluides tel le EMI-F 2,3HF.

Tableau 4.2 Comparaison des fluidités et conductances équivalentes des thiourées et des liquides ioniques

	Log(η^{-1} , P ⁻¹)	Log(Λ_{eq} , S cm ² eq ⁻¹)
C	1,04	-0,85
E	1,21	-1,27
K	-0,27	-3,45
EMI-F 2,3HF	1,31	1,19
EMI-TFSI	0,47	0,37
N ₁₂₂₃ ⁻ TFSI	0,05	7,84x10 ⁻³

4.3 Excès du volume molaire et de la viscosité

La densité des systèmes binaires de liquide ionique et de solvant organique évolue généralement suivant un comportement linéaire avec un coefficient de corrélation de plus de 0,99, tel que décrit par l'équation:

$$\rho_{sol} = \rho_L + (\rho_L - \rho_s)w_s \quad 4.4$$

où ρ_{sol} , ρ_L , ρ_s et w_s sont respectivement les densités du mélange, du liquide ionique et du solvant organique, et la fraction massique du solvant organique.¹⁸³ De même, pour les viscosités des systèmes binaires de liquide ionique et de solvant organique, la viscosité est une fonction exponentielle avec un facteur de corrélation de 0,98 qui peut être décrite par l'équation :

$$\ln(\eta_{sol}) = \ln(\eta_L) - \frac{X_s}{a} \quad 4.5$$

où η_{sol} et η_L sont respectivement les viscosités du mélange et du liquide ionique, X_s est la fraction molaire en solvant organique et a est une constante.¹⁸³ Les définitions de l'excès du volume molaire et de la viscosité peuvent nous être utiles pour comprendre les densités (Figure 4.5) et les viscosités (Figure 4.3) des mélanges. Un excès d'une propriété d'une solution peut être défini comme la différence entre la propriété actuelle du mélange et celle qui peut être obtenue par une solution idéale à

la même pression, température et composition.¹⁸³ Ainsi, la propriété molaire en excès représente la déviation à partir du comportement idéal des mélanges et fournit une indication des interactions entre le liquide ionique et le solvant organique. L'excès de volume molaire (V_m^E) et l'excès du logarithme de la viscosité $(\ln(\eta))^E$ sont calculés en utilisant les équations suivantes :

$$V_m^E = \frac{X_L PM_L + X_S PM_S}{\rho_{sol}} - \frac{X_L PM_L}{\rho_L} - \frac{X_S PM_S}{\rho_S} \quad 4.6$$

$$(\ln(\eta))^E = \ln(\eta_{sol}) - X_L \ln(\eta_L) - X_S \ln(\eta_S) \quad 4.7$$

où PM_L et PM_S sont respectivement les masses molaires du liquide ionique et du solvant organique, X_L est la fraction molaire du liquide ionique et η_S est la viscosité du solvant organique.^{183,184} Le volume molaire de l'équation 4.6 prend en considération les espèces qui influencent la densité et pas seulement les espèces chargées comme aux équations 4.2 et 4.3. Les études de mélanges binaires de liquide ionique et de différents solvants organiques pour la densité et la viscosité en fonction de la fraction massique ou molaire fournissent respectivement des relations linéaires et exponentielles, tel le cas du liquide ionique butylméthylimidazolium- BF_4 (BMIm- BF_4) avec les liquides organiques comme l'acétonitrile, le dichlorométhane, le butan-2-one et le DMF¹⁸³, ou le cas du liquide ionique 4-méthyl-N-butylpyridinium- BF_4 avec le méthanol à 25°C, 40°C et 50°C.¹⁸⁴

En général, les $(\ln(\eta))^E$ en fonction de la fraction molaire en liquide ionique présentent des comportements similaires pour différents solvants organiques, soit une courbe continue dont les valeurs sont positives avec un sommet à $X_L \approx 0,3$ de hauteur comprise entre 0,3 et 0,8 unité de logarithme. Pour les mélanges étudiés de liquide ionique et de couple rédox, au Tableau 4.3, les viscosités η_L , η_S et les densités ρ_L et ρ_S utilisées sont celles à $\approx 93\%$ molaire en liquide ionique (L : EMI-TFSI ou N₁₂₂₃-TFSI) ou en espèce réduite (S), avec $\approx 4,5\%$ molaire de l'espèce oxydée et $\approx 2,5\%$ molaire en TEA-TFSI.

Tableau 4.3 Données pour le calcul de V_m^E et $(\ln(\eta))^E$

	PM (g mole ⁻¹)	ρ^a (g cm ⁻³)	ρ^b (g cm ⁻³)	η^a (cP)	η^b (cP)
C	160,28	1,00	1,03	9,12	12,16
E	160,28	0,86	0,86	6,15	9 ^c
G	195,26	1,00	1,07	-	-
K	220,33	0,86	0,95	185,0	108,1
EMI-TFSI	391,32	1,50	1,3	30,75	30,69 ^d
N ₁₂₂₃ -TFSI	410,38	1,17	-	90,0	n.a.

a : densité et viscosité des espèces réduites et des liquides ioniques seuls; b : densité et viscosité ($\approx 93\%$ molaire en espèce réduite ou liquide ionique, $\approx 4,5\%$ molaire en espèce oxydée et $\approx 2,5\%$ molaire en TEA-TFSI); c : estimée à 9 cP. d : EMI-TFSI avec 2,9% en TEA-TFSI.

L'excès de la viscosité pour les solutions C-D²⁺ (Figure 4.10) présente la courbure attendue avec un sommet à X_L de $\approx 0,40$ et 0,6 d'unité de logarithme, très semblable à l'acétonitrile dans le BMIm-BF₄¹⁸³. Le couple E-F²⁺ présente aussi une courbe ayant un sommet à $X_L \approx 0,40$ mais avec un $(\ln(\eta))^E$ beaucoup plus grand ($\approx 1,5$ unité de logarithme) qui est indépendant du liquide ionique utilisé (EMI-TFSI ou N₁₂₂₃-TFSI).

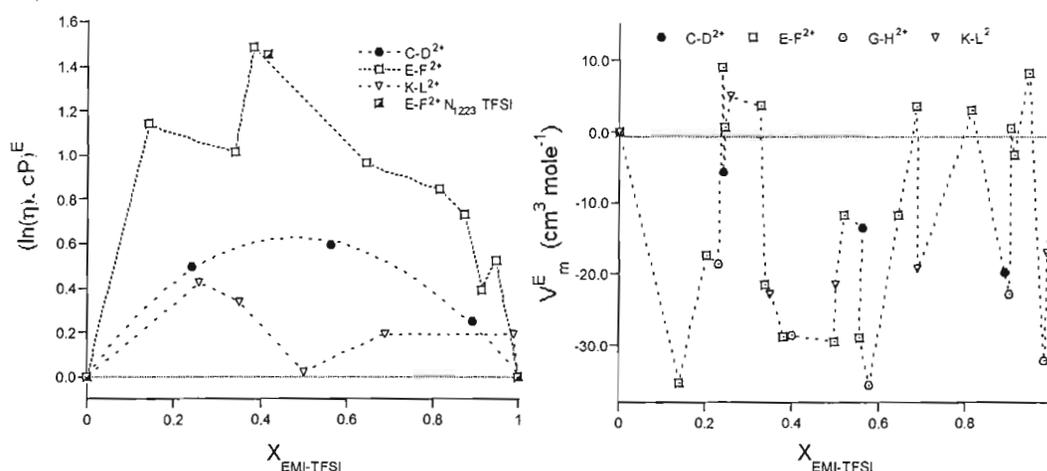


Figure 4.10 Excès du logarithme de la viscosité et excès du volume molaire à 25,0°C : C/D²⁺, E/F²⁺, G/H²⁺ et K/L²⁺ en fonction de la fraction molaire en EMI-TFSI ou de celle en N₁₂₂₃-TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M).

Le $(\ln(\eta))^E$ du couple K-L²⁺ présente un comportement particulier : un sommet à X_L de $\approx 0,25$ pour ensuite adopter un comportement idéal : $(\ln(\eta))^E=0$ à $X_L \approx 0,50$.

Une déviation négative du V_m^E à l'idéalité ($V_m^E=0$) indique un empilement plus efficace et des attractions intermoléculaires alors qu'une déviation positive est expliquée par le bris des interactions moléculaires chimiques et non-chimiques. Les travaux de Wang *et al.*¹⁸³ et de Heintz *et al.*¹⁸⁴ ont montré que la densité des mélanges binaires de liquide ionique et de solvant organique présente une relation linéaire (équation 4.4) et une déviation négative de V_m^E ayant un sommet à $X_L \approx 0,3$ correspondant à un V_m^E de $-0,8 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$.

La Figure 4.10 présente le V_m^E pour les systèmes électrolytiques étudiés qui sont considérés comme des systèmes binaires de liquide ionique et de solvant organique. Les déviations ne sont pas continues comme il serait attendu, et semblent indépendantes des couples rédox étudiés, ce qui pourrait être expliqué par la structure similaire des disulfures de TFSI (D^{2+} , F^{2+} , H^{2+} , L^{2+}) présentant un coeur structural identique (section 1.4.1). Les déviations négatives au V_m^E idéal observées, dues à des interactions intermoléculaires, sont 45 fois plus grandes en présence de 4,5% molaire de disulfures doublement chargés que celles des systèmes binaires liquide ionique/solvant organique. La présence de disulfure en solution rend possible des attractions intermoléculaires telle la formation de complexes de transfert de charge discutée à la section 1.3.7, qui expliquerait en partie les grands V_m^E négatifs. Il semble donc que la présence du disulfure soit responsable du V_m^E observé. V_m^E pourrait aussi être lié au processus de solvation des disulfures puisque les paramètres de solvation des macromolécules et petites molécules diffèrent. Kamlet *et al.*²⁹ (section 1.2.4) rapportent que la solvation des macromolécules, tels les disulfures étudiés, se réalise principalement via le facteur de cavité (δ_H^2) qui est l'énergie cohésive d'un solvant ou l'énergie pour créer une cavité pour y insérer un soluté, alors que celle des plus petites molécules, tels les solvants organiques (acétonitrile, thiourées), se réaliserait probablement via d'autres paramètres tels le terme dipolaire π^* (dipolarité-polarisabilité) et les deux termes pour les liaisons

hydrogène, α (acidité de la liaison hydrogène) et β (basicité de la liaison hydrogène ou "Hückel resonance integral"). La discontinuité des attractions (l'annulation de celles-ci), telle que entre $X_{\text{EMI-TFSI}} \approx 0,25$ et $0,35$, est difficile à interpréter compte tenu des données en main et le peu d'études réalisées considérant la totalité du système électrochimique utilisant des liquides ioniques.

Normalement, selon les équations 4.4 et 4.5, la densité (ρ_{sol}) et le $\ln(\eta_{\text{sol}})$ varient linéairement avec la fraction molaire ou massique pour les systèmes binaires liquide ionique / solvant organique avec un coefficient de corrélation de $\approx 0,98$. Leurs excès sont petits. Les systèmes électrolytiques, même pour le couple C/D^{2+} qui présente un $(\ln(\eta))^{\text{E}}$ comme celui des systèmes binaires et dont le V_{m}^{E} est au moins 20 fois plus grand que celui des systèmes binaires, ne suivent pas cette tendance. Ainsi, la relation de Doolittle modifiée [$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + bV_{\text{m}}/v_f$, équation 1.70] semble ne pas s'appliquer aux systèmes électrolytiques étudiés.

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES MÉLANGES - ANALYSE DES SPECTRES UV-VISIBLE

Les thiourées 1-diéthyl-3-diméthyl-2-thiourée (C), 1,3-bis(éthylméthyl)-2-thiourée (E) et 1,3-bis(méthoxypropyl)-2-thiourée (K), ainsi que leur disulfure présentent une couleur jaune à brun. Cette couleur est peut-être due à des complexes de transfert de charge avec un solvant, tel que discuté plus loin dans le texte. La 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione (I) est un solide blanc et son disulfure (J^{2+}), un liquide jaune présentant des particules en suspension. L'hexaméthylphosphorothioïque triamide (G) est transparente et liquide au moment de la synthèse et devient solide après trois mois; son disulfure est aussi transparent. Lors d'un chauffage à 75°C, l'intensité des couleurs augmente dans le jaune-brun pour les thiourées et dans le rouge pour la thiophosphine tertiaire. À la section 1.3.2, nous avons vu que les thiourées ne montrent aucune bande d'absorption dans le visible, entre 400 nm (3,1 eV) et 700 nm (1,77 eV), tandis que l'absorption forte des disulfures de formamidine formés de bases amphiprotiques, telle que de la thiourée, de la 1,3-diméthylthiourée et de l'imidazolidine-2-thione, est observée à une longueur d'onde d'environ 230 nm (5,39 eV) située dans l'ultraviolet.¹¹⁰

Pour l'étude de l'absorbance des solutions contenant les couples rédox synthétisés dans ce travail, le solvant EMI-TFSI, un liquide visqueux transparent et sans couleur, a été ajouté uniquement au disulfure J^{2+} , tel que présenté au Tableau 5.1. En deçà de 50% molaire en EMI-TFSI, le EMI-TFSI ne dissout plus les particules de J^{2+} en suspension. Le maximum de solubilité de l'espèce réduite I est de 15% molaire dans du EMI-TFSI. N'ayant plus de l'espèce réduite I solide pour préparer la solution du

Tableau 5.1 Contenu en pourcentage molaire des solutions analysées

LS $I / (LSSL)^{2+}(TFSI)_2^-$	LS	$(LSSL)^{2+}(TFSI)_2^-$	EMI-TFSI	TEA-TFSI
C / D ²⁺ ^a	93,3%	4,3%	-	2,4%
E / F ²⁺ ^b	93,6%	4,7%	-	1,7%
G / H ²⁺ ^c	93,6%	4,7%	-	1,7%
K / L ²⁺ ^d	93,3%	4,2%	-	2,5%
J ²⁺ ^e	-	55,8%	44,2%	-

LS et $(LSSL)^{2+}(TFSI)_2^-$: espèces réduite et oxydée d'un couple rédox. Conversion en molarité et estimation des volumes par la densité des espèces liquides : a : 5,12 M, 0,28 M et 0,16 M; b: 5,43 M, 0,27 M et 0,10 M; c: 5,13 M, 0,26 M et 0,09 M; d: 3,90 M, 0,18 M et 0,10 M. Volumes estimés par les densités des espèces J²⁺ et EMI-TFSI : e : 1,27 M et 1,00 M.

plus petit pourcentage molaire en EMI-TFSI, une solution sans l'espèce réduite I a été réalisée. Les quatre autres solutions contiennent en pourcentage molaire ≈93% de l'espèce réduite, ≈5% du disulfure de bisTFSI et ≈2% du sel support TEA-TFSI.

La Figure 5.1 montre que ces mélanges absorbent majoritairement dans l'ultraviolet à des longueurs d'onde inférieures à 400 nm ($h\nu > 3,1$ eV). À la Figure 5.2, le mélange liquide G/H²⁺, qui paraissait le plus transparent visuellement, présente dans le visible la plus grande absorption des cinq couples. Les mélanges C/D²⁺ et K/L²⁺ présentent une absorption presque nulle dans le visible tandis que les mélanges E/F²⁺ et G/H²⁺ présentent une bande d'absorption (épaulement) qui commence à environ 2,3 eV (550 nm), qui s'étend jusqu'à environ 2,7 eV (456 nm) et qui n'est pas identifiée aux bandes d'absorption des thiourées, tel que présenté au Tableau 1.5.

La présence de complexes de transfert de charge 1:1 dissociés pourrait être à l'origine de la couleur jaune des thiourées suivant la condition de concentrations initiales $[D_0] \gg [A_0]$, ces paramètres étant définis ci-bas.⁷² Des complexes formés de donneurs d'électrons (D), telles les dialkylthiourées (diéthylpropylthiourée, diisobutylthiourée, dicyclohexylthiourée, dibenzylthiourée), et d'accepteurs d'électrons (A) de type π , tels le tétracyanoéthylène, le chloranil ou le 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone⁷², et le complexe de tétraméthylthiourée (D) avec l'iode

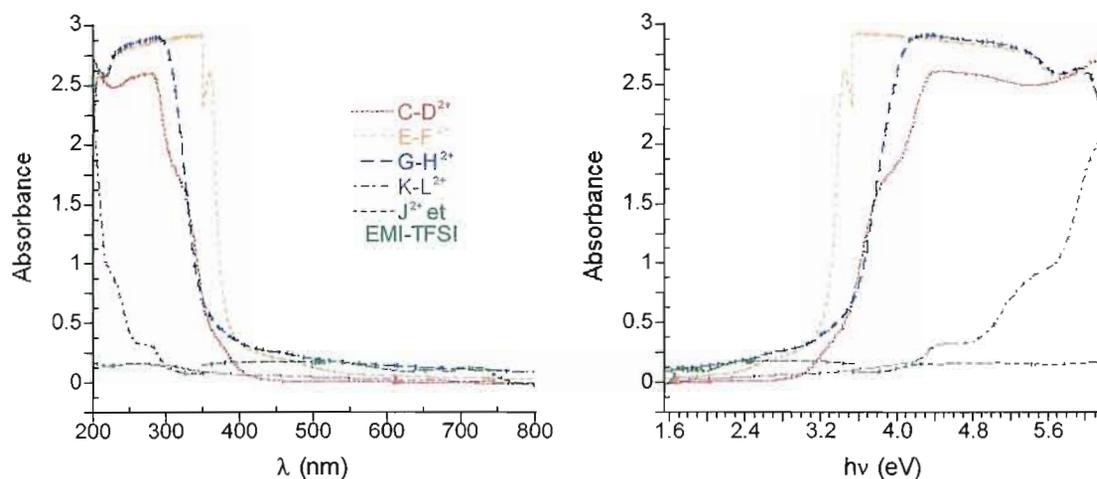


Figure 5.1 Spectres d'absorption des mélanges dont les compositions sont présentées au Tableau 5.1. Les spectres présentent l'absorbance en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie de la source lumineuse.

(A)⁸², présentent une absorption à 550 nm (2,3 eV). Pour ces complexes, lorsque les espèces D et A sont mélangées, mais ne sont pas encore liées, l'ajout d'un agent accepteur (A) fait apparaître une couleur bleue. Ensuite apparaît une couleur rouge-brun pour la structure où D donne un électron à A pour former D^+-A^- , puis la

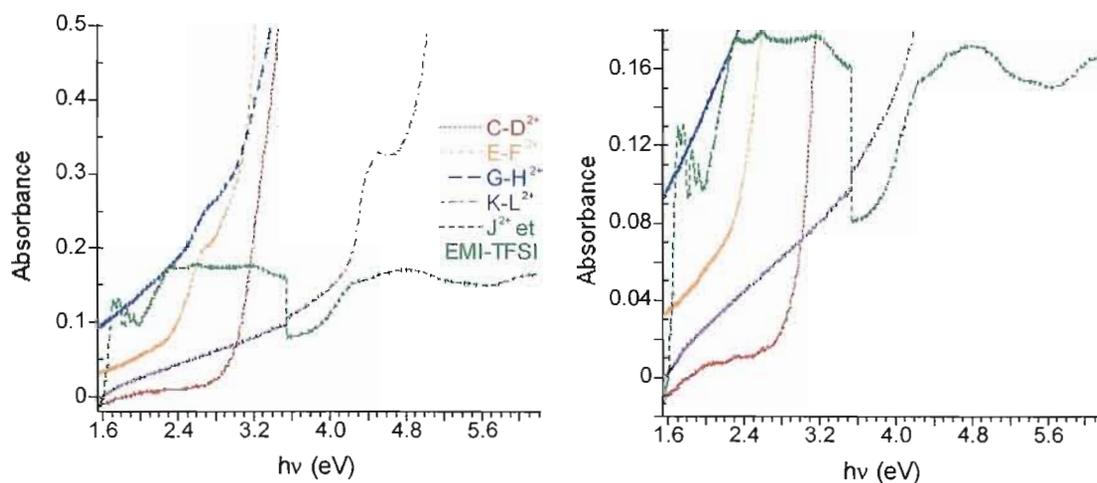


Figure 5.2 Agrandissement des spectres d'absorption des mélanges dont les compositions sont présentées au Tableau 5.1. Les spectres présentent l'absorbance en fonction de l'énergie de la source lumineuse.

structure se dissocie en radicaux ions $D^{*\cdot}$ et $A^{*\cdot}$ donnant une couleur jaune au mélange. Une couleur entre le rouge-brun et le jaune se maintient pour l'équilibre des deux dernières étapes $D^+ - A^- \rightleftharpoons D^{*\cdot}$ et $A^{*\cdot}$ (radicaux ions). Tout comme la couleur du mélange iode et iodure est due à la formation d'un complexe polyiodure coloré (Figure 1.2), la couleur jaune de nos mélanges serait due à la dissociation des complexes de donneurs D et d'accepteurs d'électrons (A), comme l'exemple d'une tétraalkylthiourée (D) et son disulfure de formamidinium (A), tel que suggéré à la section 1.3.7.

Le couple K/L^{2+} absorbe très peu dans la plage de complexation dans le visible, définie ci-haut. Ceci peut être dû au fait que le dithiobis(méthoxypropyl)formamidium bisTFSI (L^{2+}) présente deux protons labiles, étant l'espèce oxydée d'une thiourée amphiprotique. Il n'y aurait pas déprotonation en présence du TFSI, la base la moins basique connue, le disulfure doublement chargé de TFSI formant un liquide ionique visqueux¹⁸⁵. Mais à l'ajout de la thiourée K, une espèce non-ionisée mais fortement solvatante et de grand moment dipolaire, la déprotonation est possible selon l'équation 1.24, pour former la dithiobis(méthoxypropyl)formamidine (L), le disulfure non-chargé. Il est probable que la formation du complexe de transfert de charge entre la thiourée K, donneur en excès (D), et le disulfure non-chargé L (A), ne soit pas favorisée, L n'étant pas un aussi bon groupe accepteur d'électrons que L^{2+} .

Le spectre de l'espèce oxydée J^{2+} dans EMI-TFSI montre très peu d'absorption. Son absorbance correspond à environ 6 % (sauf pour le couple K/L^{2+}) des autres couples rédox en présence de l'espèce réduite. Dans le visible, pour des énergies inférieures à 3,6 eV, il semble que l'absorbance soit celle de EMI-TFSI puisqu'elle ne peut être attribuée à J^{2+} à cause du profil très différent dans le visible par rapport aux autres thiourées.

Tableau 5.2 Bandes d'absorption des solutions de compositions décrites au Tableau 5.1 comparées à des valeurs tirées de la littérature de thiourées très diluées

	Bande type I hν (eV)	Bande type II hν (eV)	Bande type III hν (eV)	Bande type IV hν (eV)
E (MeEtN) ₂ C=S / F ²⁺	3,4			5,8
G (Me ₂ N) ₃ P=S / H ²⁺				5,8
C Me ₂ NC=SCNEt ₂ / D ²⁺	3,8	4,3		6,1
A ((CH ₃) ₂ N) ₂ C=S ⁴⁹	3,76	4,73	5,12	5,64
K ((MeOPr)HN) ₂ C=S / L ²⁺	4,3	5,3		6,0
(CH ₃ HN) ₂ C=S ⁵³	4,28	5,00		
J ²⁺ [(CH ₂) ₂ (EtN) ₂ C-S-] ₂ (TFSI) ₂	4,3	4,8	5,5	6,1
(CH ₂) ₂ (MeN)C=S ⁵¹	4,31	5,02	5,44	5,82

Note: Les bandes peuvent varier de 0,20 eV selon le solvant utilisé pour la mesure. Ne sont considérés que les épaulements qui peuvent être associés aux bandes et épaulements décrits au Tableau 1.4 et au Tableau 1.5.

Tirée de la Figure 5.1 et de la Figure 5.2, la position des bandes et des épaulements d'absorption pour les cinq couples est mise au Tableau 5.2. La position des bandes (épaulements) de ces cinq couples est comparée à celle des thiourées diluées sans agent accepteur d'électrons : C/D²⁺, E/F²⁺ et G/H²⁺ sont comparées à la tétraméthylthiourée (A), K/L²⁺ à la diméthylthiourée et J²⁺ à la diméthylimidazolidine-2-thione. Il semble que la position des bandes ne soit pas affectée par la présence du disulfure et du sel support TEA-TFSI puisque les bandes ont des énergies similaires. Il semble que la formation de complexes de transfert de charge modifie l'intensité des bandes I et II en ultraviolet mais n'affecte que légèrement leur position, tel que montré par Hamed *et al.*⁷² pour la 1,3- di-cyclohexylthiourée.

Le produit J²⁺, le 1,3-dithiobis(diéthylimidazolidine)bisTFSI, dans le co-solvant EMI-TFSI, montre la présence de bandes dont la position est caractéristique de la diéthylimidazolinine-2-thione (I), comme le montre les absorptions de la 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione qui est de structure semblable : ceci est sans doute dû à l'utilisation d'un excès de I lors de la synthèse du disulfure. Si tel est le cas,

l'absorbance pourrait s'avérer une méthode assez précise de dosage de l'excès de l'espèce réduite présente dans l'espèce oxydée synthétisée.

Les radiations du Soleil vers la Terre ayant traversé l'atmosphère ne dépassent pas la limite en UV située entre 4,0 eV (310 nm)¹⁸⁶ et 4,5 eV (292 nm).²³ L'intensité des rayons varie selon une distribution ayant son maximum vers 1,5 eV. Cinquante pourcent du rayonnement lumineux se situent entre 0 et 1,5 eV; les photons ayant une énergie inférieure à la bande interdite des semi-conducteurs (1,4 à 1,7 eV) ne pourront promouvoir un électron de la bande de valence à la bande de conduction. De l'autre cinquante pourcent de l'intensité lumineuse, l'absorbance des couples rédox montrent que ces derniers en laissent passer la majeure partie. La Figure 5.1 montre qu'entre 2,4 et 3,2 eV, les solutions absorbent un peu à cause des complexes formés avec les thiourées. À partir de 3,6 eV, les solutions absorbent fortement là où de toute façon l'intensité du rayonnement solaire est négligeable.¹⁸⁶ Comparé aux polyiodures présentés à la Figure 1.2, employés dans les piles de type Grätzel, qui absorbent totalement la lumière et obligent de capter la lumière par l'arrière de la pile, les propriétés optiques des couples rédox étudiés dans ce travail et le EMI-TFSI sont tout à fait adéquats pour une utilisation dans les cellules photovoltaïques électrochimiques de type Marsan.

CHAPITRE VI

PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES

Une CPE de type Marsan est un dispositif qui vise à capter une partie de l'énergie du spectre lumineux grâce à un semi-conducteur et la transmettre sous forme électrique par un circuit extérieur à une cathode transparente (Figure 1.3). Un système électrolytique sert de séparateur entre les électrodes et par des réactions d'oxydoréduction, le circuit électrique de la pile solaire est complété. La performance des différents systèmes électrolytiques dépend de leur fluidité, de leur conductivité ionique et de la minimisation des pertes d'énergie en surtensions anodique et cathodique des réactions, et des pertes dues aux chutes ohmiques causées par la résistance de la solution et la résistivité des matériaux d'électrodes. Afin d'évaluer et de comparer les cinq différents couples rédox dissous dans des liquides ioniques (EMI-TFSI et N₁₂₂₃-TFSI), entre eux et avec les deux couples témoins en solvant organique et aqueux, les propriétés électrochimiques de ces systèmes électrolytiques seront déterminées.

6.1 Reproductibilité - L'effet de l'humidité

Une étude comparative des propriétés de couples rédox implique que chacune des mesures obtenues soit reproductible et non influencée par un paramètre extérieur non contrôlé. Ceci, bien que ne faisant pas partie des problématiques attendues, nécessita bien des efforts : par exemple, les voltampérogrammes d'une solution donnée différaient significativement en profil et en position des vagues de réduction et d'oxydation d'un jour à l'autre, et parfois même de trois heures en trois heures. Comme le montrent les voltampérogrammes de la Figure 6.1a, les ΔE_p du couple rédox E/F²⁺ (93,6% molaire en E / 4,7% molaire en F²⁺ / 1,7% molaire en TEA-TFSI) varient de 3,2 à 4,5 V. Après avoir investigué tous les éléments du système, soit le

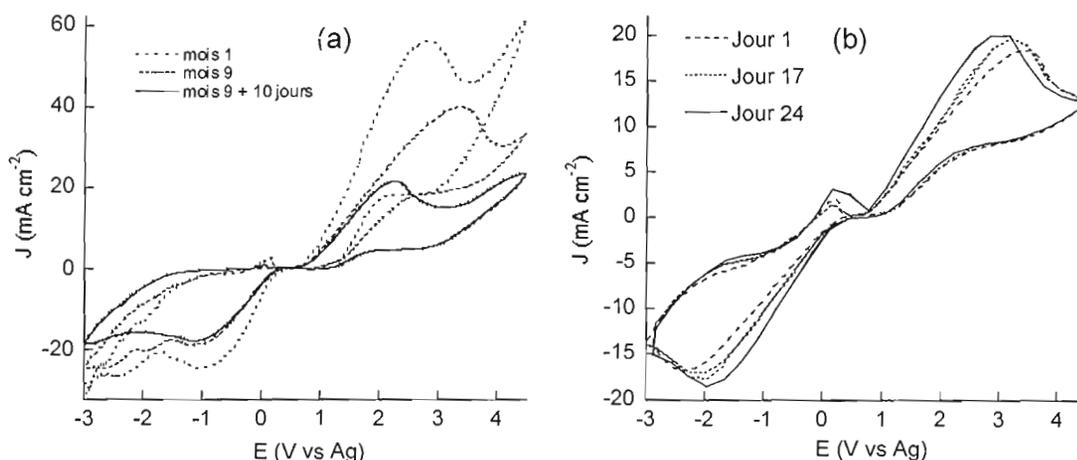


Figure 6.1 Effet de l'humidité sur le ΔE_p en fonction du temps: voltampérométries à une électrode de platine ($0,025 \text{ cm}^2$) du couple $E-F^{2+}$ (1,3-bis(éthylméthyl)-2-thiourée) et dithiobis(1,3-bis(éthylméthyl)formamidinium)bisTFSI) pour la solution de même composition en pourcentage molaire 93,6% E, 4,7% F^{2+} et 1,7% TEA-TFSI%. a : même protocole de polissage, sans contrôle de l'humidité; b : même protocole de polissage, avec protocole de 24 h de séchage à l'air sec des solutions.

polissage des électrodes de platine, l'étude des métaux nobles en solution acide et alcaline (pour nettoyer les surfaces de platine des impuretés, s'assurer de leur propreté par voltampérométrie cyclique et développer des méthodes de nettoyage) et des essais de reproductibilité des voltampérométries des couples rédox témoins de CsT/T₂ en solution DMF/DMSO 60/40 contenant TEAP 0,1 M et de Ferricyanure/Ferrocyanure aqueux, l'épineux problème de non-reproductibilité des mesures a trouvé sa solution dans un élément de l'environnement qui variait de jour en jour, d'heure en heure : l'humidité relative de l'atmosphère.

En fait, les couples rédox et les liquides ioniques sont hygroscopiques mais peuvent être séchés facilement, tel le EMI-TFSI qui ne contient que 1,4% en masse d'eau à saturation à 20°C²⁶. Le Tableau 6.1 présente le contenu en eau de la 1,3-bis(éthylméthyl)thiourée (E) avant séchage à 60% d'humidité relative (HR) et après séchage à l'air sec. L'espèce réduite E non-chargée contient 3525 ppm d'eau au taux d'humidité relative de 60%, soit 3,0% molaire en eau pour 97,0% molaire en espèce E. Le mélange E / F^{2+} / TEA-TFSI contient théoriquement et respectivement en pourcentage molaire 93,6%, 4,7% et 1,7%. Le mélange hydraté à 60 % HR

Tableau 6.1 Effet du séchage à l'air sec de l'espèce E et d'un mélange E / F²⁺ / TEA-TFSI sur leur contenu en eau

Composé ^a (% molaire)	Avant séchage (ppm H ₂ O)	Après séchage (ppm H ₂ O)	Durée de la déshydratation
100% E	3525	285	12 h
100% E	3525	173	18 h
93,6% E, 4,7%F ²⁺ , 1,7%TEA-TFSI	6821	645	12 h

a : E: 1,3-bis(éthylméthyl)-2-thiourée; F²⁺: dithio(1,3-bis(éthylméthyl)formamidinium bisTFSI; TEA-TFSI : tétraéthylammonium de TFSI⁻.

contient respectivement, en pourcentage molaire E / F²⁺ / TEA-TFSI / eau, 88,4%, 4,4%, 1,6% et 5,6%. Donc, à l'air ambiant, il y a autant de molécules d'eau que de molécules du disulfure doublement chargé, F²⁺. Bien que ne formant théoriquement que 6,4% du total molaire du mélange, l'espèce oxydée F²⁺ et le sel support TEA-TFSI, tous deux accompagnés d'anions TFSI⁻, sont responsables de l'apport de la moitié de l'eau de la solution, soit 3522 ppm. Le disulfure doublement chargé (F²⁺) aurait ainsi une énergie de complexation avec l'eau qui lui serait favorable.

Le séchage à l'air sec comprimé à 0% HR des systèmes électrolytiques pendant plus de 12 heures permet de déshydrater les solutions d'au moins 90% de leur contenu en eau. La quantité d'eau excédentaire se compare au contenu en eau des solvants anhydres conventionnels, soit de 280 ppm pour le toluène et 38 ppm pour l'acétonitrile. Le séchage à l'air sec (0% d'humidité mesuré) est donc une bonne méthode de déshydratation. La Figure 6.1b montre, pour la déshydratation de la solution E/F²⁺/TEA-TFSI pendant au moins 24 heures, une bonne reproductibilité des voltampérogrammes obtenus à une électrode de platine à plus de 23 jours d'intervalle. Comme Wilkes et Zaworotko³⁷ le mentionnent, le séchage pendant 24 heures est suffisant pour déshydrater des produits composés d'anions formant les liquides ioniques tels le TFSI⁻. Ce n'est cependant pas le cas de produits formés

d'hydrates d'halogénure, tel le EMI-Cl ou EMI-Br, qui sont plus difficiles à déshydrater en raison de la grande stabilité thermodynamique des hydrates.

La déshydratation des solutions mène à des voltampérogrammes possédant de grands ΔE_p (≈ 5 V), mais qui sont reproductibles, ce qui permet d'obtenir des densités de courant anodique (J_a) et cathodique (J_c) qui sont égales et présente l'avantage de préserver les thiourées de leur transformation en urées (équation 1.37). Cette méthode de préparation et de maintien des conditions anhydres permet de comparer les résultats pour différents mélanges et pour différents couples rédox. La réhydratation des solutions, par l'exposition d'une minute à l'air, n'affecte pas le voltampérogramme mesuré immédiatement après. Les solutions déshydratées, plus visqueuses (observables lors du transfert des solutions à la seringue), ont été diluées avec un liquide ionique à la température ambiante afin de diminuer les ΔE_p .

6.2 Choix du pourcentage de disulfures doublement chargés pour les études comparatives

L'étude des couples rédox C/D²⁺ et E/F²⁺ nous a servi à fixer le pourcentage de l'espèce oxydée doublement chargée utilisée dans les mélanges. Les couples C/D²⁺ et E/F²⁺, des isomères de structure, peuvent servir de modèles de comparaison puisqu'ils présentent un comportement similaire de conductivité ionique pour tous les pourcentages molaires en EMI-TFSI (Figure 4.4).

Au Tableau 6.2, les mélanges avec le couple C/D²⁺ montrent qu'en absence de co-solvant, la conductivité ionique des solutions à 17% molaire et plus en D²⁺ diminue. Un optimum est possible entre 0 et 17% molaire. Le couple étant hydraté⁴¹, il devait être moins visqueux et plus conducteur que s'il avait été déhydraté tel que décrit à la section 6.1. À ces pourcentages, il n'y a aucun avantage d'ajouter plus de l'espèce oxydée puisque les solutions à 17 et 25% molaire en D²⁺ présenteraient alors une conductivité ionique égale (17% molaire en D²⁺) et inférieure (25% molaire en D²⁺) à celle de l'espèce non-chargée C.

Tableau 6.2 Conductivité ionique des mélanges avec et sans ajout de EMI-TFSI

LS /(LSSL)(TFSI) ₂ ^a	LS ^b	(LSSL)(TFSI) ₂ ^b	EMI-TFSI ^b	TEA-TFSI ^p	σ (mS.cm ⁻¹) (25,0°C)
C / D ^{2+ 149}	100%		-		0,88
C / D ^{2+ 149}	93,3%	4,2%	-	2,4%	1,94
C / D ^{2+ 41}	83,3%	16,7%	-		1,00
C / D ^{2+ 41}	75,0%	25,0%	-		0,52
E / F ^{2+ 149}	27,2%	6,7%	64,0%	2,1%	4,64
E / F ^{2+ 149}	24,1%	12,1%	61,8%	2,0%	9,24

a : C : 1-diéthyl-3-diméthyl-2-thiourée et E : 1,3- bis(éthylméthyl)-2-thiourée; b : pourcentage molaire.

À environ 63% molaire en EMI-TFSI pour le couple E/F²⁺, l'ajout du double de l'espèce oxydée double la conductivité ionique.

L'objectif de la recherche est de comparer les différents couples rédox à divers pourcentages de co-solvant afin de déterminer les couples les plus performants. Le pourcentage molaire choisi de 4,5% pour les disulfures doublement chargés est un compromis entre les solutions à faible et fort pourcentage molaire en EMI-TFSI pour toutes les proportions de co-solvant. Une optimisation pour un pourcentage molaire donné en EMI-TFSI pourra se faire dans les travaux futurs du laboratoire.

6.3 Présence de sel support

Pour les solutions n'ayant que l'espèce réduite comme solvant, qui est peu conductrice (Tableau 6.3), le sel support s'avère nécessaire pour diminuer le ΔE_p des voltampérogrammes cycliques. Les solutions utilisant comme sel support le solide tétraéthylammonium-TFSI (TEA-TFSI) ou le liquide diéthylméthylpropylammonium-TFSI (N₁₂₂₃-TFSI) fournissent des ΔE_p semblables. Avec l'ajout de EMI-TFSI, le sel support n'est plus nécessaire pour augmenter la conductivité de la solution : l'ajout de 2,4 à 2,9 % molaire de sel support à EMI-TFSI

Tableau 6.3 Conductivité ionique des espèces réduites comparée à celle des couples rédox à $\approx 93\%$ en espèce réduite, $\approx 5\%$ en disulfure de bisTFSI et $\approx 2\%$ en TEA-TFSI à $25,0^\circ\text{C}$

Espèce réduite	Espèce réduite σ (mS cm ⁻¹)	Couple rédox	Mélange σ (mS cm ⁻¹)
C	0,88	C/D²⁺	1,94
E	0,32	E/F²⁺	1,61
G	-	G/H²⁺	2,35
K	$1,3 \times 10^{-3}$	K/L²⁺	0,13

($\sigma(\text{EMI-TFSI})$: $9,2 \text{ mS cm}^{-1}$, Appendice 2), induisant une diminution du pourcentage molaire en EMI-TFSI, en diminue la conductivité ionique à $8,8 \text{ mS cm}^{-1}$. Ceci est expliqué par la plus faible conductivité ionique de ces deux sels supports ($\sigma(\text{N}_{1223}\text{-TFSI}) = 2,2 \text{ mS cm}^{-1}$) comparée à celle du EMI-TFSI. La stabilité électrochimique du TEA-TFSI dissous dans l'acétonitrile, présenté à l'Appendice 15, se situe probablement entre -1 et 3 V vs ENH^3 .

6.4 Processus électrochimiques d'intérêt et processus indépendants

Les voltampérogrammes cycliques (VC) des couples rédox étudiés ne montrent pas de profil simple à analyser tel que la présente section tend à le montrer. Les pics de réduction et d'oxydation pour les couples de composés thiocarbonyles, tels que présentés au Tableau 1.12, sont toujours, par définition, situés de part et d'autre du potentiel d'équilibre du système ($\approx E_{1/2}$). À l'analyse de VC pour les processus d'oxydoréduction d'intérêt pour les composés thiocarbonyles et thiolates, on note l'existence de processus indépendants non-décrits par le modèle ECE qui a été développé par plusieurs auteurs (section 1.5.2). Trois processus sont identifiés dont la nature exacte des réactions est non élucidée, tels que montrés pour les couples rédox C/D²⁺ et E/F²⁺. Pour le couple C/D²⁺, la Figure 6.2b ($95,2\% / 4,8\%$ molaire en

³ Le potentiel de l'électrode utilisée par Desjardins (Appendice 15) peut être évaluée grâce au potentiel standard du couple A/B²⁺ aqueux de $0,44 \text{ V vs ENH}$ (Tableau 1.11). Selon Gritzner et Kůta¹³⁶, l'espèce manquante d'un couple rédox est générée à l'électrode lors du balayage en voltampérométrie.

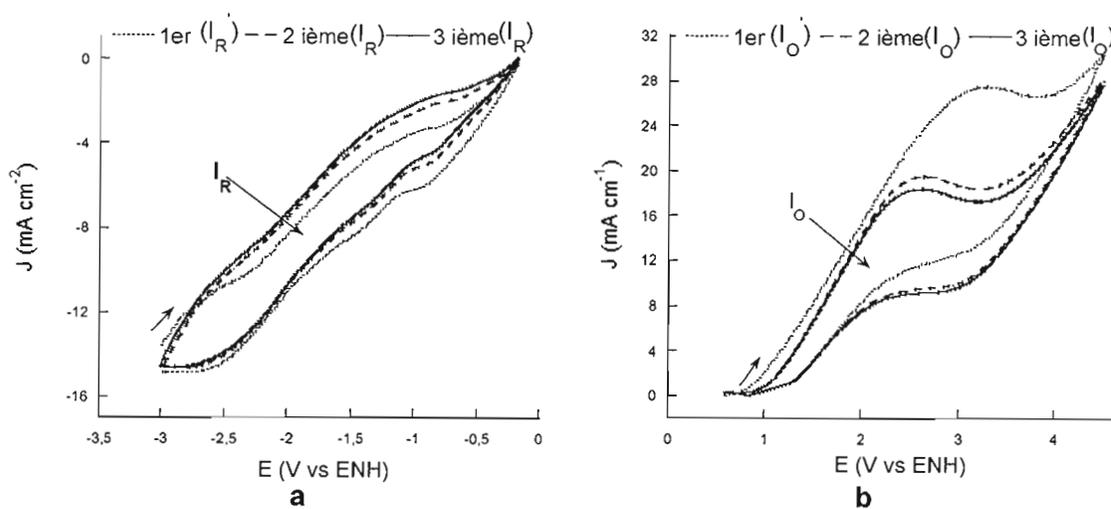


Figure 6.2 Pour le couple rédox C/D^{2+} (95,2% / 4,8% molaire) sans co-solvant : a : VC, à des potentiels plus négatifs que le potentiel en circuit ouvert, d'un processus indépendant en réduction, I_R ; b : VC, des potentiels plus positifs que le potentiel en circuit ouvert, d'un processus indépendant d'oxydation, I_O , pour les trois premiers cycles. L'ordre de présentation de la figure (a à gauche pour la réduction et b à droite pour l'oxydation) est choisi pour visualiser le VC complet. Les balayages successifs de potentiel sont notés 1^{er}, 2^{ième} et 3^{ième}.

solution sans EMI-TFSI pour éviter son interférence) illustre une boucle d'oxydoréduction I_O , caractéristique de toutes les thiourées étudiées, qui est indépendante du processus rédox étudié. Il est intéressant de noter que la réduction se réalise à un potentiel plus positif que le potentiel d'équilibre pour ce processus.

Les charges ($mC\ cm^{-2}$) associées aux processus électrochimiques peuvent être obtenues par l'intégration de la surface de la densité de courant par le temps. L'axe temps de réaction est obtenu en divisant les potentiels de réactions par la vitesse de balayage de potentiels. Ainsi une même vitesse de balayage de potentiels ($100\ mV\ s^{-1}$) permet de comparer qualitativement les densités de charge directement sur les VC. À la Figure 6.3, aux VC complets des couples rédox C/D^{2+} et E/F^{2+} (95% / 5% molaire), sont insérées en hachuré la charge I_O et la charge excédentaire ($I_O' - I_O$) entre le premier cycle I_O' du CV et les subséquents I_O , laissant au VC complet une bande non-hachurée (montré seulement pour C/D^{2+} , Figure 6.3a), attribuable possiblement à O_1 , et $I_O' - I_O$ à O_2 (voir équations 1.14 à 1.16 et 1.29 à 1.31). Les charges associées aux processus électrochimiques O_1 et O_2 , pour lesquelles une

déconvolution de la courbe excluant le processus I_o est effectuée, montrent les deux processus qui se superposent (Figure 6.4). Ces profils sont attendus pour un processus électrochimique ECE, à plusieurs étapes de transfert de charge, tel que montré par Bard et Faulkner.¹⁰³

Il semble que le premier processus, O_1 ($R_2 \rightarrow O_1 + e^-$), soit plus difficile à accomplir et présente une distribution plus étendue que le processus O_2 ($R_1 \rightarrow O_2 + e^-$) qui présente une distribution normale. Comme il sera vu à la section 6.6, en l'absence de EMI-TFSI, il y a augmentation des surtensions anodique et cathodique. En oxydation des espèces réduites, l'accroissement de la surtension anodique est attribué à un plus grand espacement entre leurs niveaux d'énergie, tandis qu'en réduction des espèces oxydées, il y a accroissement de l'espacement des niveaux d'énergie d'état vide des espèces oxydées qui limite la réduction. Notons que la surtension d'activation $|\eta|$ peut être attribuée au besoin d'ajuster le potentiel des électrons sur l'électrode pour permettre un transfert d'électron isoénergétique.¹⁰³ Avec un plus grand espacement des niveaux d'énergie, la distribution voltampérométrique est plus évasée.

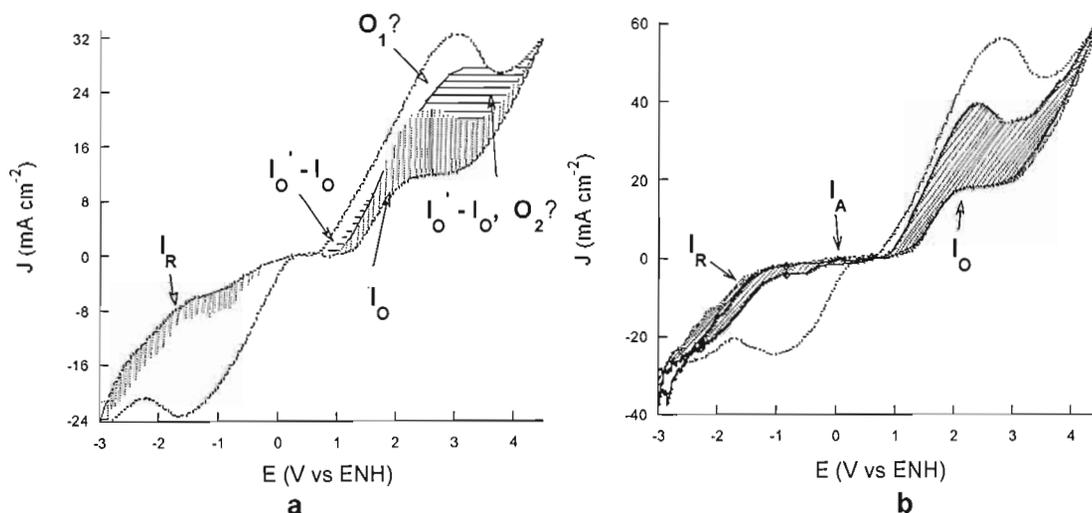


Figure 6.3 VC complet des couples rédox : a : C/D^{2+} et b : E/F^{2+} (95% / 5% molaire), 0% molaire en EMI-TFSI. Les zones hachurées I_R , I_O et I_A représentent des processus indépendants des mêmes solutions dont la charge a été insérée au VC complet. $I_O - I_O'$ représente probablement une charge comme pour le processus électrochimique O_2 , des mécanismes ECE. Vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} et électrode de platine de $0,025 \text{ cm}^2$.

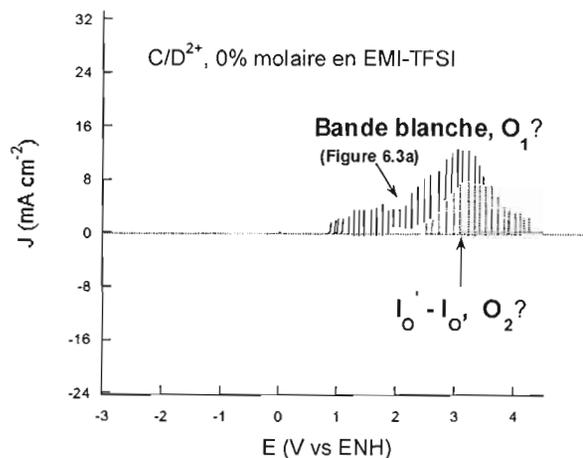


Figure 6.4 Distribution, après déconvolution sans I_o , spécifique à l'oxydoréduction du couple rédox C/D^{2+} , 0% molaire en EMI-TFSI, d'après la Figure 6.3a.

Les exemples choisis pour démonstration à 0% molaire en EMI-TFSI avec humidité sont ceux qui présentent le plus court laps de temps entre les mesures, car l'humidité fait varier la forme et le ΔE_p des VC. De plus, les couples C/D^{2+} et E/F^{2+} , qui sont des isomères de structure et qui sont équivalents électrochimiquement (vu plus loin dans le texte, section 6.6), sont utilisés pour démonstration. Un autre phénomène indépendant (I_A), à la Figure 6.5, est situé dans la zone d'inactivité des couples rédox C/D^{2+} et E/F^{2+} , à 0% molaire en EMI-TFSI, entre $\approx -0,2$ V et $\approx 0,6$ V vs ENH. Il est observé un potentiel qui varie légèrement en comparant à 0% molaire en EMI-TFSI ($\approx 0,4$ V) et à 93% molaire en EMI-TFSI ($\approx 0,0$ V) (Tableau 6.4), et ce même si les surtensions anodique η_a et cathodique $|\eta_c|$ des couples rédox varient de 1 à 2 V entre 0 et 94% en EMI-TFSI (vu plus loin dans le texte au Tableau 6.6).

Ce phénomène est parfois très visible (Figure 6.5b) ou apparemment absent à l'échelle du VC complet, mais visible en agrandissant l'échelle densité de courant (Figure 6.5a, agrandi 20 fois), parce que présentant des densités de courant beaucoup plus faibles que celle du couple rédox. Sur une électrode de petite surface, $9,76 \times 10^{-5}$ cm², I_A fournit parfois des densités de courant aussi importantes que la vague d'oxydation, à cause des plus faibles densités de courant du couple

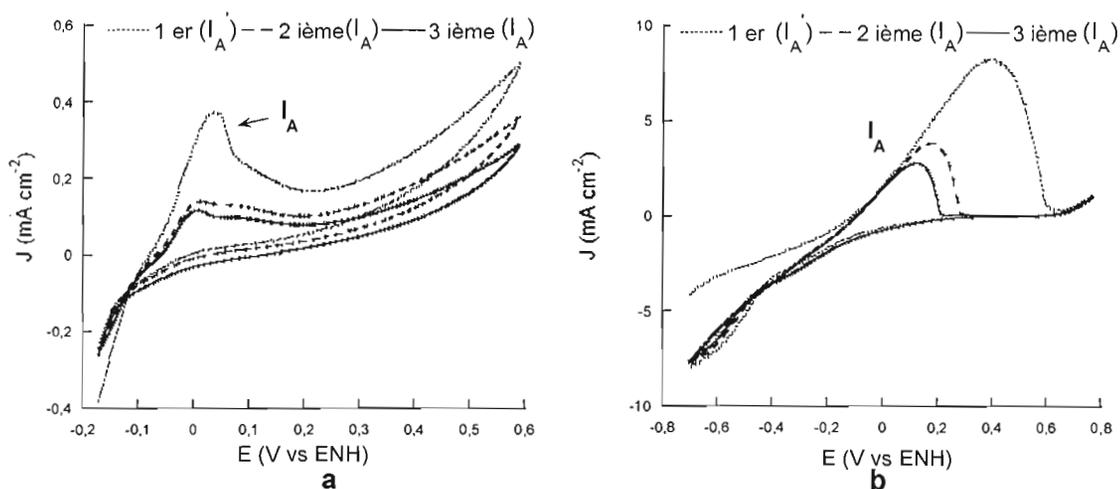


Figure 6.5 Processus indépendant I_A pour le couple rédox C/D^{2+} en modifiant les bornes de balayage de potentiel : a : dans la zone d'inactivité des couples rédox à 0% molaire en EMI-TFSI; b : plus large que la zone d'inactivité. Pour les CV complets, I_A est parfois présent (b) et parfois non-apparent (a). Les balayages successifs de potentiels sont notés 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème}.

rédox, montrant bien l'indépendance du processus. I_A pourrait être dû à de l'adsorption des sulfures (thiourées) sur le platine. Notons que I_A a aussi été noté pour le couple rédox témoin CsT/T_2 (thiolate et son disulfure), par exemple sur une électrode de travail d'ITO.¹⁸⁷

Tableau 6.4 Potentiel du pic de la boucle I_A en fonction du % molaire en EMI-TFSI pour des VC complets

Exemples de mélanges de couples rédox de thiourées, du solvant et du sel support (% molaire)	Boucle I_A
	Potentiel du pic (V vs ENH)
95,2% C, 4,8% D^{2+} , 0% EMI-TFSI	0,37
95,1% E, 4,9% F^{2+} , 0% EMI-TFSI	0,38
49,2% K, 2,4% L^{2+} , 48,4% EMI-TFSI	0,46
27,2% E, 6,7% F^{2+} , 64,0% EMI-TFSI; 2,1% TEA-TFSI	0,19
3,2% E, 3,1% F^{2+} , 91,3% EMI-TFSI, 2,4% TEA-TFSI	-0,04
1,2% I, 2,9% J^{2+} , 93,2% EMI-TFSI, 2,6% TEA-TFSI	-0,01

Les VC à des potentiels plus négatifs (de -0,2 V à -3 V vs ENH, plus négatifs que la zone d'inactivité) montrent aussi, entre autres pour les couples rédox C/D^{2+} et E/F^{2+} à 0% en EMI-TFSI, un processus indépendant pour la réduction I_R (Figure 6.2a) dont la charge a été hachurée à la Figure 6.3a.

À la Figure 6.6a, pour la solution diluée du couple rédox E/F^{2+} (85% molaire en EMI-TFSI), le balayage de potentiel se situe à l'intérieur de la fenêtre de stabilité électrochimique de EMI-TFSI. Le VC complet d'oxydoréduction montre une différence entre le premier cycle de réduction et les cycles subséquents, balayage commencé en réduction au potentiel en circuit ouvert. La charge du premier cycle en réduction, insérée en hachuré à la Figure 6.6b, contient I_R et probablement une partie de la charge de réduction des espèces oxydées R_1 et R_2 , des équations 1.14 à 1.16. La différence de charge entre les cycles subséquents et le premier cycle ne contient que la charge due à la réduction des espèces oxydées, soit la partie non-hachurée de la même figure. Cette charge, après avoir effectué une déconvolution en excluant Q_1 , présentée à la Figure 6.7, présente une forme similaire mais moins évasée que celle obtenue en oxydation à 0% molaire en EMI-TFSI, C/D^{2+}

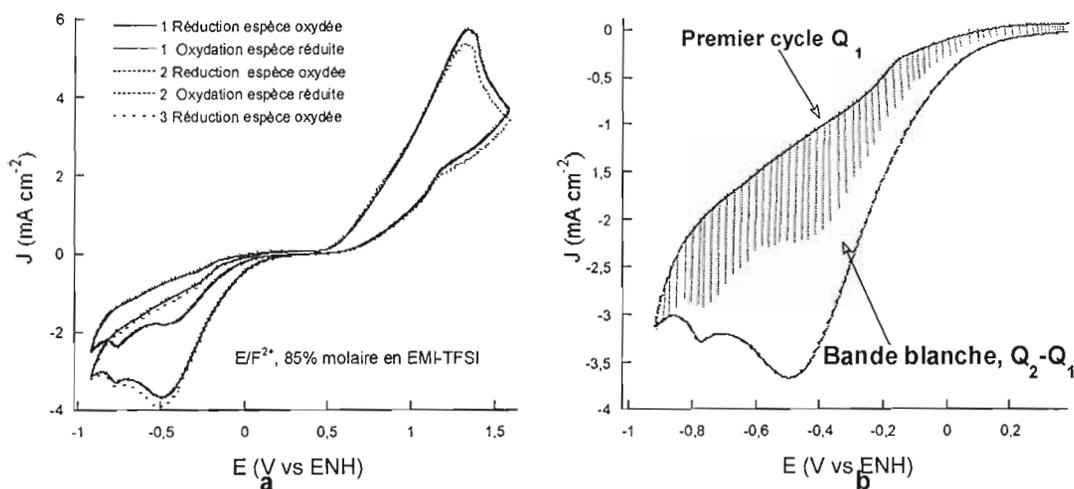


Figure 6.6 VC du couple rédox E/F^{2+} très dilué, dans 85% molaire en EMI-TFSI. Entre le premier cycle et les subséquents, seule la réduction se modifie : a : VC complet; b : agrandissement en réduction où la charge du premier cycle est insérée en hachuré aux cycles 2 et 3. La charge en blanc, après déconvolution, est présentée à la Figure 6.7. Vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} et électrode de platine de $0,025 \text{ cm}^2$. Les balayages successifs de potentiel sont notés 1^{er}, 2^{ième} et 3^{ième}.

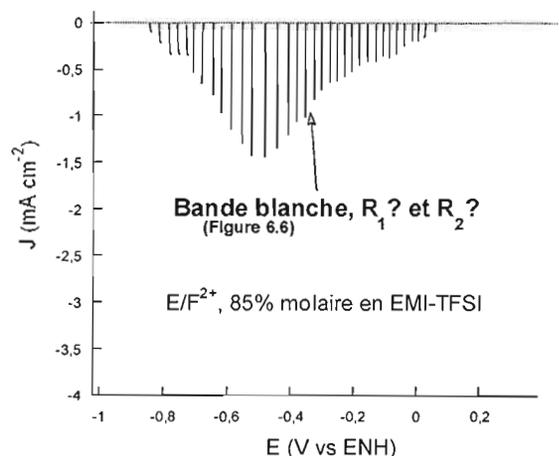


Figure 6.7 Distribution, après déconvolution sans Q_1 , spécifique à l'oxydoréduction du couple rédox E/F^{2+} , 85% molaire en EMI-TFSI, d'après la Figure 6.6b.

(Figure 6.4). Cette solution très diluée (85% molaire en EMI-TFSI) présente moins de surtensions anodique et cathodique, tel qu'il sera vu à la section 6.6 — les niveaux d'énergie d'état vide sont moins espacés —, ce qui explique la forme moins évasée de la distribution d'énergie. Pour le couple rédox E/F^{2+} dans 19% en EMI-TFSI, en reprenant le raisonnement utilisé à la Figure 6.6, la Figure 6.8, montre, pour une charge obtenue en réduction après déconvolution, la présence de deux

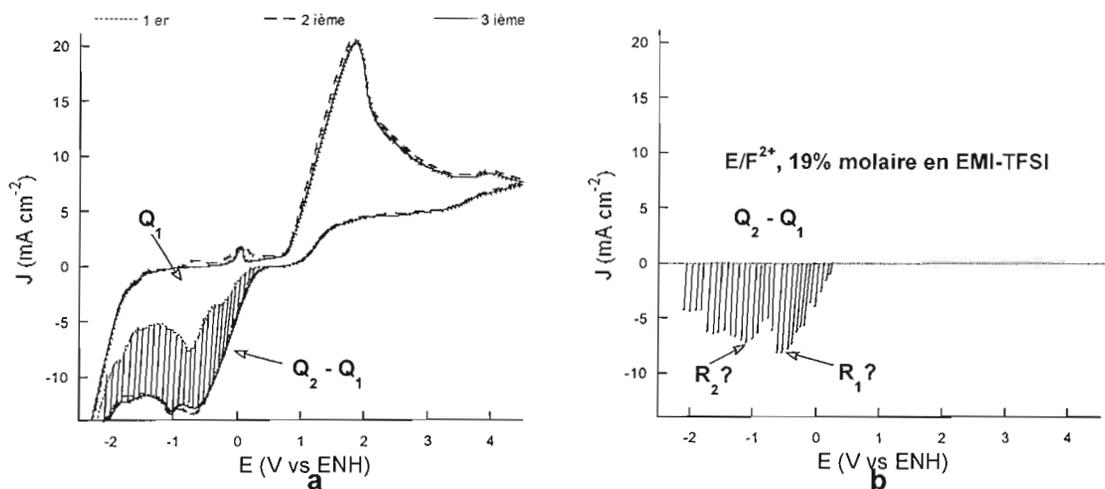


Figure 6.8 VC du couple rédox E/F^{2+} dans 19% molaire en EMI-TFSI à 100 mV s^{-1} et sur une électrode de platine de $0,025 \text{ cm}^2$: a: CV complet pour les cycles 1 à 3. En hachuré, charge entre les cycles subséquents et le premier cycle; b : charge de la zone hachurée après déconvolution sans Q_1 . Les balayages successifs de potentiel sont notés 1^{er}, 2^{ième} et 3^{ième}.

pics de réduction qui sont attribués au couple rédox étudié. Comme deux pics d'oxydation et de réduction sont présents à cause du processus électrochimique ECE, pour la détermination du potentiel d'oxydation et de réduction, le deuxième pic pour la réduction (R_2) et l'oxydation (O_2) complètes est choisi. Parfois les deux pics de réduction ou d'oxydation sont confondus. Dans ces cas, la position du deuxième pic d'oxydation et de réduction est évaluée en prenant pour exemple la distribution des deux pics tel que présenté à la Figure 6.4.

6.5 Densité de courant

Les densités de courant anodique et cathodique augmentent avec le pourcentage du couple rédox en solution, tel que montré par les solutions contenant 85%, 19% et 0% molaire en EMI-TFSI (Figure 6.6, Figure 6.8 et Figure 6.3b) pour un pourcentage constant de 4,5% molaire en F^{2+} mais les η_a et $|\eta_c|$ augmentent aussi. Les augmentations de η_a et $|\eta_c|$ impliquent que la distance entre les niveaux d'énergie des espèces réduites et de ceux des espèces oxydées s'accroît à mesure que la densité de courant (J) augmente. Ainsi, les charges des processus reliés aux espèces O_1 , O_2 , R_1 et R_2 seront distribuées sur une plus grande plage de potentiels. Les mesures par la hauteur des pics sous-estiment en conséquence la charge des processus des solutions présentant de grandes η_a et $|\eta_c|$, à des pourcentages molaires faibles en EMI-TFSI. En chimie analytique instrumentale, la mesure de la surface des pics est préférée à celle de la hauteur du pic pour contourner l'effet d'élargissement de la distribution pour les différentes méthodes de dosage utilisées. La méthode conventionnelle utilisée en électrochimie, employant la hauteur des pics après soustraction de la ligne de base, est probablement choisie pour sa facilité et parce que la plupart des analyses comparées se font à grandes dilutions dans un solvant ($\approx 84\%$ à $\approx 97\%$ molaire en solvant, Appendice 7), ce qui n'est pas le cas de la présente étude. De plus, à partir de l'équation 1.15, il peut y avoir compétition entre le processus de seconde oxydation (équation 1.14) et un processus de couplage radicalaire (équation 1.23 qui suit l'équation 1.22). Le couplage radicalaire est plus probable à cause des grandes surtensions η_a et $|\eta_c|$ présentes à plus faible

pourcentage molaire en EMI-TFSI, et réduit possiblement la charge mesurée électrochimiquement. L'étude de la densité de courant cathodique (Figure 6.9) à partir de la hauteur du pic de réduction, après soustraction de la ligne de base, a tout de même été effectuée, sachant très bien la limite de cette étude. De manière générale, les densités de courant cathodique diminuent avec le remplacement de l'espèce réduite par EMI-TFSI. Seul le couple K/L^{2+} échappe à cette tendance, peut-être à cause de la déprotonation et de la formation d'un disulfure non-chargé, tel que suggéré pour les disulfures de thiourées amphiprotiques en présence de base (équation 1.24 et Chapitre V). Entre 0% et 50% molaire en EMI-TFSI, les densités de courant ne suivent pas une tendance linéaire, peut-être à cause d'une réaction de couplage de radicaux O_1 tel que décrit à l'équation 1.23. Le mécanisme ECCC (mécanisme à un électron évoqué aux équations 1.16, 1.15, 1.22 et 1.23) peut avoir lieu à la place du processus ECE (mécanisme à deux électrons présenté aux équations 1.29 à 1.31). Cette relation concurrente à un électron diminue probablement la densité de courant qui ne suit plus la tendance linéaire. Avec l'ajout progressif du couple rédox entre 93% et 50% molaire en EMI-TFSI, il semble que EMI-TFSI, majoritairement en plus grand nombre que l'espèce réduite, permette une meilleure densité de courant qui suit la relation linéaire maximale. Pour les couples rédox C/D^{2+} et E/F^{2+} (Figure 6.10), les études de la densité de courant

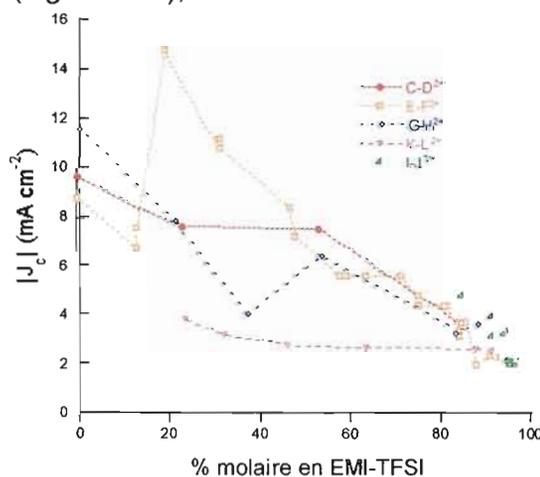


Figure 6.9 Densité de courant cathodique à une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} et une électrode de platine de $0,025 \text{ cm}^2$ pour les cinq couples rédox à $25,0^\circ\text{C}$: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M).

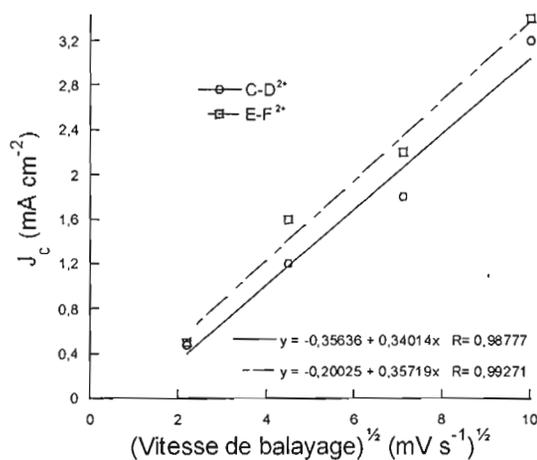


Figure 6.10 Variation de la densité de courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage entre 5 et 100 mV s⁻¹ pour deux systèmes, C/D²⁺ et E/F²⁺, de composition : 8,5% en espèce réduite (0,36 M), 4,2% en espèce oxydée (0,18 M), 84,8% en EMI-TFSI et 2,5% en TEA-TFSI (0,10 M). L'électrode de travail est en platine de surface 0,025 cm².

cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels montrent un comportement linéaire qui ne passe pas par zéro, comme c'est le cas pour les mécanismes non-réversibles¹⁶, démontrant que les processus électrochimiques de ces deux couples rédox sont contrôlés par la diffusion.

6.6 Analyse des potentiels des voltampérogrammes

La séparation des pics ΔE_p est une mesure de la réversibilité des systèmes électrochimiques étudiés, effectuée par voltampérométrie cyclique. Les VC réalisés sur un total de 118 solutions à humidité contrôlée pour les cinq couples rédox sont analysés pour deux électrodes de platine, de surface de 0,025 cm² et de $9,76 \times 10^{-5}$ cm², en utilisant un fil d'argent comme pseudo-référence et une électrode de platine de surface recto de 1 cm² comme électrode auxiliaire, à une vitesse de balayage de 100 mV s⁻¹. Malgré le fait que le pourcentage molaire de l'espèce chargée soit constant (4,5% molaire), les densités de courant des VC en oxydation et en réduction augmentent avec le pourcentage molaire de l'espèce réduite, peut-être à cause d'un processus de formation *in situ*, à la surface de l'électrode, de l'une ou l'autre des espèces réduite ou oxydée du couple rédox, comme Gritzner et Kůta¹³⁶ le suggèrent. C'est pourquoi, en complément du pourcentage molaire en EMI-TFSI,

le pourcentage molaire contient celui de l'espèce réduite et 4,5% molaire de l'espèce oxydée (disulfure dichargé de bis TFSI).

La Figure 6.11 et la Figure 6.12 présentent le ΔE_p ainsi que les potentiels anodique et cathodique qui le composent en fonction du pourcentage molaire en EMI-TFSI. Les ΔE_p plus petits, pour tous les pourcentages molaires en EMI-TFSI et avec la plus petite électrode de travail de platine de $9,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ (Figure 6.11), que ceux avec l'électrode de travail de $0,025 \text{ cm}^2$ (Figure 6.12), relient l'augmentation du ΔE_p à un phénomène limité par la diffusion des espèces à l'électrode de travail pour tous les couples rédox, tel que démontré à la section précédente, sans toutefois que la diffusion affecte le $E_{1/2}$ (Figure 6.13).

Le ΔE_p peut être défini comme étant la somme des surtensions anodique η_a et cathodique $|\eta_c|$, selon l'équation 1.13. Pour connaître les surtensions qui composent ΔE_p , le potentiel d'équilibre doit être déterminé, comme le stipule l'équation $\eta = E_{app} - E_{eq}$. Il pourrait être évalué par comparaison, pour toutes ces solutions, du potentiel en circuit ouvert E_{co} après 30 secondes et du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ obtenu par voltampérométrie cyclique. À la Figure 6.13 sont présentés les potentiels E_{co} et $E_{1/2}$ en fonction du pourcentage molaire en EMI-TFSI. Le potentiel en circuit ouvert E_{co} est obtenu par la mesure du potentiel du système étudié en fonction du temps, lorsqu'aucun potentiel n'est appliqué au système (potentiel au repos). Cette mesure pourrait être à l'équilibre. Le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) est défini à l'équation 1.11 comme étant la somme du potentiel du pic cathodique (E_{pc}) et de la moitié de la séparation de pic ($\Delta E_p/2$). $E_{1/2}$ serait une mesure d'équilibre seulement si η_a égale $|\eta_c|$. À la Figure 6.13, les deux graphiques pour E_{co} et $E_{1/2}$ montrent la même tendance, indiquant un potentiel d'équilibre moyen (E_{eq}) se situant à $\approx 0,5 \text{ V}$ versus ENH. Premièrement, ceci montre que le potentiel du fil d'argent est stable dans tous les mélanges de thiourée / EMI-TFSI. Deuxièmement, un même comportement pour E_{co} et $E_{1/2}$ montre que le potentiel mesuré en circuit ouvert correspond bien aux couples rédox, que les phénomènes indépendants, I_o , I_R et I_A , ne semblent pas faire partie du E_{co} , et que η_a et $|\eta_c|$ sont généralement égales. Le E_{co} semble donc être

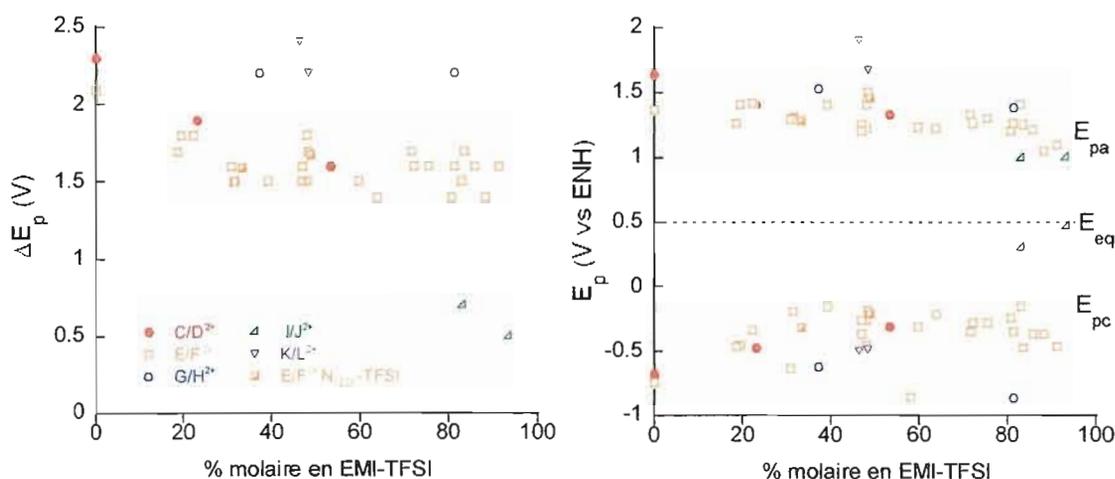


Figure 6.11 ΔE_p et position des potentiels E_{pa} et E_{pc} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI. Le pourcentage de sel support a été retiré du calcul du pourcentage total molaire de la solution. Une électrode de travail de platine de surface $9,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ est utilisée pour une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} . Le potentiel moyen d'équilibre E_{eq} est ajouté au graphique des potentiels E_{pa} et E_{pc} . Évaluation du potentiel de l'Ag à l'Appendice 17

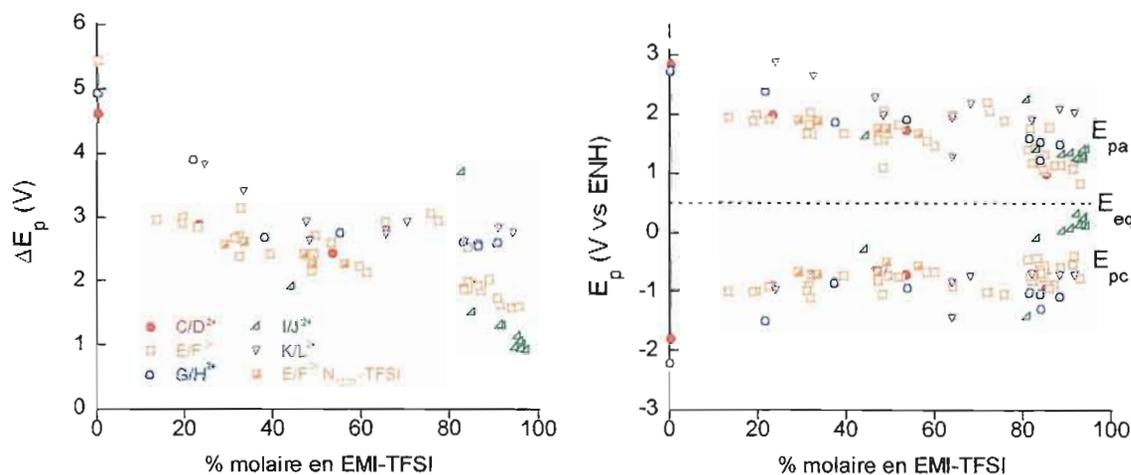


Figure 6.12 ΔE_p et position des potentiels E_{pa} et E_{pc} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI. Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55,8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI. Le pourcentage de sel support a été retiré du calcul du pourcentage total molaire de la solution. Une électrode de travail de platine de surface de $0,025 \text{ cm}^2$ est utilisée pour une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} . Le potentiel moyen d'équilibre E_{eq} est ajouté au graphique des potentiels E_{pa} et E_{pc} . Évaluation du potentiel de l'Ag à l'Appendice 17

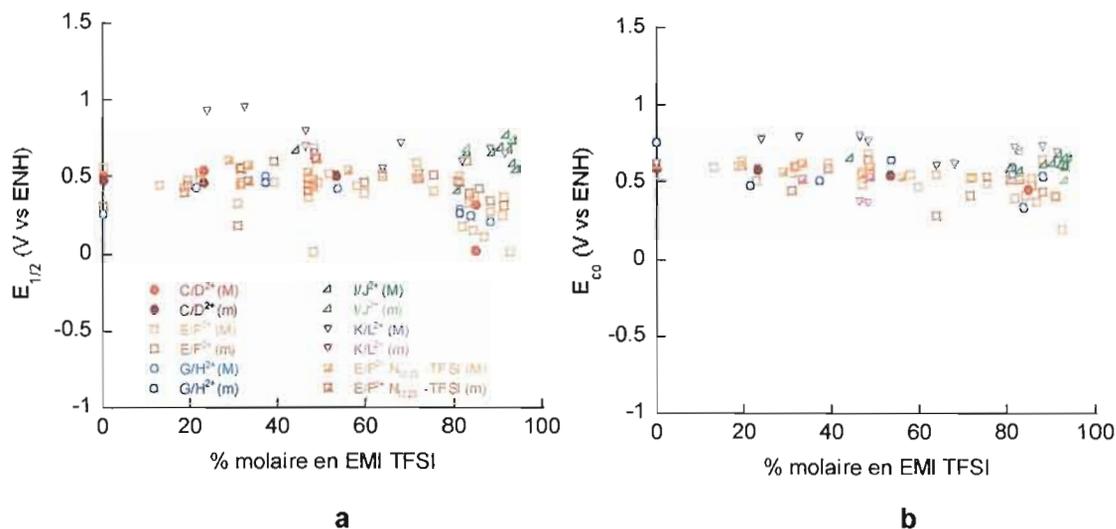


Figure 6.13 Potentiels a : $E_{1/2}$ (à une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1}) et b : E_{co} (en circuit ouvert) en fonction du pourcentage molaire en EMI-TFSI pour les cinq couples rédox à $25,0^\circ\text{C}$: C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+} en fonction du % molaire en EMI-TFSI et du % molaire en N_{1223} -TFSI, lorsque spécifié, pour des solutions à 4,5% molaire en l'espèce doublement chargée de disulfure de bis TFSI et 2,5% molaire en sel support TEA-TFSI (0,1 M). Pour le couple I/J^{2+} à 44,2% en EMI-TFSI, seul 55,8% en J^{2+} est présent car I est insoluble à partir de $\approx 15\%$ en EMI-TFSI. Des électrodes de travail de platine de surface de $9,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ (m) et $0,025 \text{ cm}^2$ (M) sont utilisées pour comparaison. Évaluation du potentiel de l'Ag à l'Appendice 17

une bonne estimation du potentiel à l'équilibre, E_{eq} . À la Figure 6.11 et la Figure 6.12, le potentiel d'équilibre moyen de $\approx 0,5 \text{ V}$ est ajouté pour l'estimation des surtensions η_a et $|\eta_c|$, pour fin d'analyse comparative des couples rédox.

Le remplacement de l'espèce réduite par le co-solvant EMI-TFSI (Tableau 6.5 et Tableau 6.6) réduit les η_a et $|\eta_c|$ apparentes pour tous les couples rédox. Pour tous les pourcentages molaires en EMI-TFSI, les couples C/D^{2+} et E/F^{2+} , isomères de structure, présentent les mêmes valeurs de η_a et $|\eta_c|$ apparentes. Ainsi, les deux isomères semblent équivalents du point de vue électrochimique.

À la Figure 6.11 et à la Figure 6.12, quatre zones peuvent être distinguées pour les graphiques de ΔE_p et de E_p en fonction du pourcentage molaire en EMI-TFSI. À 0% molaire en EMI-TFSI, les cinq couples rédox présentent des surtensions anodique et

Tableau 6.5 Surtensions estimées pour fin d'analyse pour les cinq couples rédox étudiés, à partir du E_{eq} moyen de $\approx 0,5$ V vs ENH et des résultats obtenus à une électrode de platine de $9,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$

Couples rédox	% molaire en EMI-TFSI							
	De 0% à 13%		De 13% à 65%		De 65% à 84%		De 84% à 94%	
	η_a (V)	$ \eta_c $ (V)	η_a (V)	$ \eta_c $ (V)	η_a (V)	$ \eta_c $ (V)	η_a (V)	$ \eta_c $ (V)
C/D ²⁺	1,3 à 0,8	1,3 à 1,0	0,8	1,0 à 0,8	-	-	-	-
E/F ²⁺	1,3 à 0,8	1,3 à 1,0	0,8	1,0 à 0,8	0,8	0,8	0,8 à 0,5	1,0
G/H ²⁺	-	-	1,0	1,3			-	-
I/J ²⁺	-	-	-	-	-	-	0,5 à 0,5	0,3 à 0,0
K/L ²⁺	-	-	1,5	1,0	-	-	-	-

Tableau 6.6 Surtensions estimées pour fin d'analyse pour les cinq couples rédox étudiés à partir du E_{eq} moyen de $\approx 0,5$ V vs ENH et des résultats obtenus à une électrode de platine de $0,025 \text{ cm}^2$

Couples rédox	% molaire en EMI-TFSI							
	De 0% à 13%		De 13% à 65%		De 65% à 84%		De 84% à 94%	
	η_a (V)	$ \eta_c $ (V)	η_a (V)	$ \eta_c $ (V)	η_a (V)	$ \eta_c $ (V)	η_a (V)	$ \eta_c $ (V)
C/D ²⁺	2,5 à 1,5	2,5 à 1,5	1,5 à 1,3	1,5 à 1,3	-	-	0,5 à - ^a	1,5 à - ^a
E/F ²⁺	2,5 à 1,5	2,5 à 1,5	1,5 à 1,3	1,5 à 1,3	1,5	1,5	0,5	1,5 à 1,0
G/H ²⁺	2,5 à 2,0	2,5 à 2,0	2,0 à 1,5	2,0 à 1,5	-	-	1,3	1,5
I/J ²⁺	-	-	1,0	1,0	1,8	2,0	0,5	0,5
K/L ²⁺	* à 2,5	* à 1,5	2,5 à 1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

* $\Delta E_p > 7$ V à 0% molaire en EMI-TFSI; a : Données manquantes à 94% molaire en EMI-TFSI.

cathodique apparentes de $\approx 2,5$ V (Figure 6.12), à l'exception du couple K/L^{2+} qui présente un ΔE_p supérieur à 7 V (électrode de platine de $0,025$ cm²). Pour le couple E/F^{2+} , à 0% molaire en EMI-TFSI, le VC à une électrode de carbone vitreux de $0,062$ cm², comparé au VC de l'électrode de platine de $0,025$ cm², présente les mêmes valeurs η_a et $|\eta_c|$ de l'ordre de 2,5 V. À la première zone, de 0 à 13% molaire en EMI-TFSI, tous les couples rédox présentent des comportements très similaires et une baisse rapide des surtensions anodique et cathodique est notée. Entre 0% et 13% molaire en EMI-TFSI - les comparaisons entre les couples sont possibles avec les résultats des VC pour les couples G/H^{2+} , I/J^{2+} , K/L^{2+} disponibles sur l'électrode $0,025$ cm² - les surtensions η_a et $|\eta_c|$ apparentes diminuent de 1,0 V pour les couples C/D^{2+} et E/F^{2+} , et de 0,5 V pour G/H^{2+} . À 13% molaire en EMI-TFSI, la $|\eta_c|$ apparente est de même valeur pour les couples C/D^{2+} et E/F^{2+} (1,5 V), alors que le couple K/L^{2+} a une η_a apparente de 2,5 V. Tout comme pour le couple E/F^{2+} , qui en présence de 6% d'eau de solvation à 60 % d'humidité relative (Figure 6.1a) voit diminuer son ΔE_p jusqu'à 3,2 V, pour les couples C/D^{2+} et E/F^{2+} (isomères de structure et de comportement électrochimique similaire), il semble que la présence de EMI-TFSI, à 13% molaire ou moins, diminue le ΔE_p de $\approx 5,0$ V à $\approx 3,0$ V (Figure 6.12). La très grande η_a apparente du couple K/L^{2+} , de 0% jusqu'à 50% molaire en EMI-TFSI (Tableau 6.5 et Tableau 6.6, respectivement, pour les électrodes $9,76 \times 10^{-6}$ cm² et $0,025$ cm²) n'est pas imputable à de moins bonnes conductivité et fluidité. Cela s'explique par le fait que le couple E/F^{2+} dans N_{1223} -TFSI, de conductivité ionique (Figure 4.4) et de viscosité (Figure 4.3) comparables à celles du couple rédox K/L^{2+} dans EMI-TFSI, se comporte en voltampérométrie cyclique comme le couple E/F^{2+} dans EMI-TFSI. L'augmentation de la η_a apparente serait probablement due à une propriété intrinsèque au couple rédox, comme la possibilité de déprotonation du disulfure L^{2+} par l'espèce réduite K pour former le dithiobis(1,3-(bisméthoxypropyl)formamidine (L), tel que suggéré pour les disulfures de thiourées amphiprotiques en présence de base (équation 1.24 et Chapitre V).

Sur la surface de $0,025$ cm² de platine (Tableau 6.6 et Figure 6.12) - les comparaisons entre les couples sont possibles avec les résultats des VC pour les

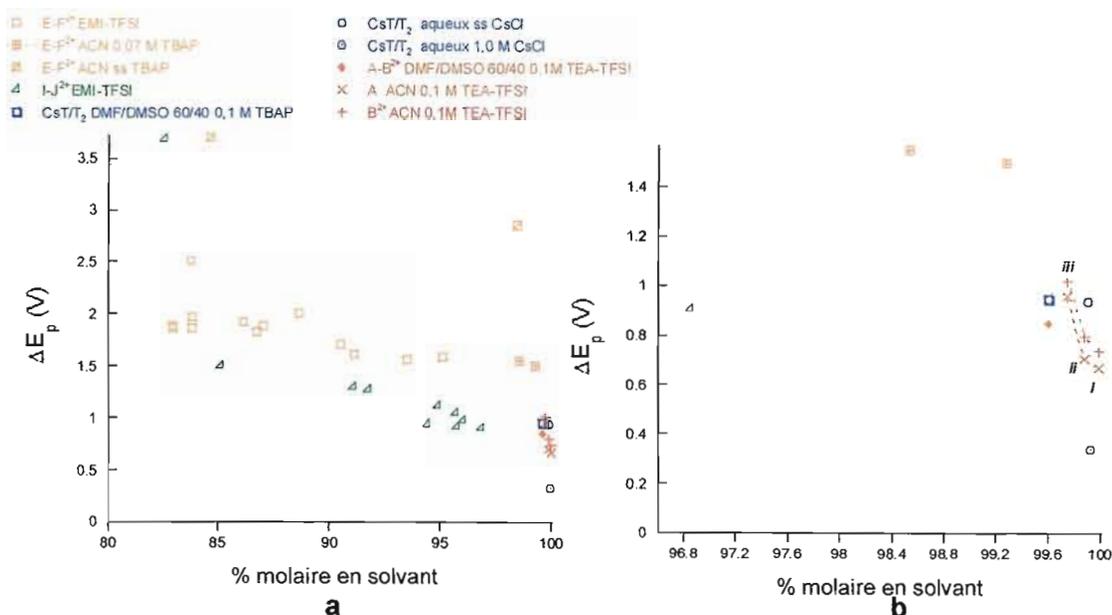
couples G/H^{2+} , I/J^{2+} , K/L^{2+} disponibles sur l'électrode $0,025 \text{ cm}^2$ entre 0 et 94% en EMI-TFSI - dans la zone entre 13% et 65% molaire en EMI-TFSI, la baisse du ΔE_p se poursuit pour se stabiliser à partir de 44%. Dans la zone comprise entre 13 et 65% molaire en EMI-TFSI, les η_a et $|\eta_c|$ apparentes diminuent pour atteindre des valeurs inférieures à 1,5 V sauf pour les couples K/L^{2+} et G/H^{2+} . C'est dans la zone de 84 à 94% molaire en EMI-TFSI que les couples rédox présentent les surtensions les plus différentes.

Le couple rédox de hexaméthylphosphorothioque triamide et son disulfure (G/H^{2+}) présente un moins bon comportement électrochimique que les thiourées tétrasubstituées pour presque tous les pourcentages molaires en EMI-TFSI. En général, le couple de thiourée amphiprotique K/L^{2+} présente la moins bonne performance électrochimique de tous les couples rédox. Le couple rédox I/J^{2+} fournit, dans les zones 13% à 65% molaire en EMI-TFSI et 84 à 94% molaire en EMI-TFSI, les valeurs de η_a et $|\eta_c|$ apparentes les plus faibles. Le couple rédox I/J^{2+} , bien que présentant une η_a apparente semblable à celle des couples tétrasubstitués non-cycliques C/D^{2+} et E/F^{2+} , est avantagé dans la plage 84% à 94% molaire en EMI-TFSI grâce une $|\eta_c|$ apparente plus faible. Le couple I/J^{2+} est donc le moins irréversible et le plus intéressant du point de vue électrochimique. L'optimisation du pourcentage de l'espèce oxydée du couple I/J^{2+} dans la plage de 90 à 94% molaire en EMI-TFSI montre que la diminution du pourcentage de 4,2% à 3,0% molaire en J^{2+} diminue le ΔE_p de 100 mV.

Afin de délimiter l'effet du solvant et du couple rédox, nos travaux pour le couple rédox E/F^{2+} dans l'acétonitrile et le EMI-TFSI, et le couple I/J^{2+} dans EMI-TFSI¹⁴⁹, sont comparés (Figure 6.14) à ceux du couple rédox CsT/T_2 en milieu organique, DMF/DMSO 60/40^{16,18}, et aqueux¹⁶⁰, et du couple rédox A/B^{2+} en milieu organique, acétonitrile (Appendice 15)¹³⁵ et DMF/DMSO 60/40¹⁷.

La conductivité ionique ne peut expliquer toutes les différences entre les ΔE_p : les couples rédox I/J^{2+} et E/F^{2+} présentent des conductivités ioniques semblables

(Figure 4.4), mais à 94% molaire en EMI-TFSI, une différence de $\Delta E_p \approx 750$ mV en faveur de I/J^{2+} est mesurée (Figure 6.11 et Figure 6.12), due probablement à un paramètre intrinsèque à I/J^{2+} . Le ΔE_p du couple E/F^{2+} , pour 90% et plus molaire en solvant et 4,5% molaire en F^{2+} dans EMI-TFSI, ou pour 1,5% molaire en F^{2+} dans l'acétonitrile, semble montrer peu de différence significative de ΔE_p malgré la viscosité plus grande de deux ordres de grandeur de EMI-TFSI par rapport à l'acétonitrile. Pour le couple E/F^{2+} , dans la plage située entre 84% et 99% molaire en acétonitrile, et pour 1,5% molaire en F^{2+} , l'ajout de 0,4% molaire de sel support, (0,7 M TBAP) diminue le ΔE_p d'environ 1,5 V à 2 V. La conductivité ionique de la solution a donc une certaine importance pour un même couple rédox sur le ΔE_p . Pourtant, tel que discuté plus haut, pour une conductivité ionique semblable (Tableau 6.7), le couple rédox I/J^{2+} présente un bien meilleur ΔE_p (Figure 6.14) que les couples rédox C/D^{2+} et E/F^{2+} (non-présenté au tableau), de comportement électrochimique et de conductivité similaires. À la Figure 6.14b, le couple rédox I/J^{2+} en liquide ionique présente un ΔE_p similaire à celui des couples témoins CsT/T_2 et A/B^{2+} en milieu organique, du même ordre de grandeur de conductivité ionique, pour



un pourcentage molaire en EMI-TFSI significativement plus faible, situé entre 94 et 97%. Le ΔE_p similaire de A ou B^{2+} (50 mM) dans l'acétonitrile, qui ressemble à celui de A/B^{2+} (50 mM/10 mM) dans DMF/DMSO 60/40, semble donner raison à Gritzner et Kůta¹³⁶ à l'effet que l'espèce manquante d'un couple rédox est générée à l'électrode lors du balayage en voltampérométrie. Les couples témoins A/B^{2+} décrits ci-haut, et CsT/T_2 (50 mM / 5 mM) dans le DMF/DMSO 60/40 et dans l'eau sans sel support, de conductivité ionique similaire (Tableau 6.7), présentent des ΔE_p semblables. L'ajout du sel support CsCl 1 M ($103,6 \text{ mS cm}^{-1}$ ¹⁶⁰), au couple CsT/T_2 aqueux, augmente la conductivité ionique de la solution de $4,8 \text{ mS cm}^{-1}$ à $107,3 \text{ mS cm}^{-1}$ ¹⁶⁰ et diminue significativement le ΔE_p à 320 mV.

Encore une fois, il serait tentant d'imputer entièrement la diminution du ΔE_p à l'augmentation de la conductivité ionique de la solution alors que c'est peut-être dû à une propriété intrinsèque à l'eau (Tableau 4.1). Des tests pour les couples rédox

Tableau 6.7 Conductivités comparées de quelques couples rédox étudié

Espèce réduite (%)	Espèce oxydée (%)	Solvant (%)	Sel support (%)	σ (mS cm^{-1})
A	B^{2+}	DMF		$\approx 23^\circ\text{C}$
12,6	1,3	86,1		8,0 ¹⁷
C	D^{2+}	EMI-TFSI	TEA-TFSI	$25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$
8,2	4,3	85,1	2,3	7,7
I	J^{2+}	EMI-TFSI	TEA-TFSI	$25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$
12,7	1,9	83,0	2,4	7,7
CsT*	T_2^*	DMF/DMSO 60/40	TBAP, 0,1M	$\approx 23^\circ\text{C}$
0,37	0,04	98,86%	0,74	≈ 4 ^{16,18}
CsT*	T_2^*	Eau		$\approx 22^\circ\text{C}$
0,09	$2,45 \times 10^{-5}$	98,9		4,8 ¹⁶⁰
CsT*	T_2^*	Eau	CsCl, 1 M	$\approx 22^\circ\text{C}$
0,09	$2,45 \times 10^{-5}$	98,2	1,8	107,3 ¹⁶⁰

* CsT, 50 mM / T_2 , 5 mM.

étudiés dans EMI-F 2,3HF seront nécessaires pour le confirmer ou infirmer l'influence sur le ΔE_p de l'augmentation de la conductivité ionique de $9,2 \text{ mS cm}^{-1}$ (EMI-TFSI) à 120 mS cm^{-1} (EMI-F 2,3HF).

L'étude comparée du couple K/L^{2+} dans EMI-TFSI a montré que la viscosité et la conductivité ionique des solutions n'ont pas un effet direct sur le ΔE_p , bien qu'il semble suivre parfois la tendance de la conductivité ionique. Le couple rédox I/J^{2+} est le plus intéressant du point de vue électrochimique en solutions diluées (84 à 94% molaire en EMI-TFSI). Cependant, en faisant le choix d'un plus petit ΔE_p en solution plus diluée, la densité de courant est $\approx 3-4$ fois plus faible (93% molaire en EMI-TFSI) qu'en solution concentrée en couple rédox (20% molaire en EMI-TFSI) (Figure 6.9).

6.7 Couples plus performants et contrôle des réactions par la diffusion

La Figure 6.14 et la Figure 6.12 montrent que les couples I/J^{2+} , A/B^{2+} et CsT/T_2 ont en commun de plus faibles ΔE_p que les couples C/D^{2+} , E/F^{2+} et G/H^{2+} . Qu'est-ce qui différencie ces deux groupes de couples?

Pour un même couple, la viscosité n'a pas de rôle direct sur la valeur du ΔE_p . La densité de courant est limitée par un phénomène de diffusion (Figure 6.10) et le ΔE_p pour deux dimensions différentes d'électrode (Figure 6.11 et Figure 6.12), probablement aussi. Il est possible que le comportement différent des deux groupes de couples soit dû à des phénomènes qui se produisent à l'interface électrode de travail | électrolyte : le couple rédox I/J^{2+} (Figure 6.11 et Figure 6.12), entre 84% et 94% en EMI-TFSI, montre une réduction plus facile de l'espèce oxydée tandis que l'oxydation de l'espèce réduite semble se produire sensiblement aux mêmes potentiels pour les couples I/J^{2+} , C/D^{2+} , E/F^{2+} et G/H^{2+} , alors que la réduction est plus difficile pour le couple K/L^{2+} amphiprotique (Figure 6.9). Peut-être que la diffusion de l'espèce oxydée à l'électrode de travail est en cause. Le disulfure J^{2+} présente un coeur structurel identique à celui de D^{2+} et F^{2+} , la cause d'une plus grande $|\eta_c|$

apparente devant venir de la périphérie du disulfure : les substituants ou la possibilité de rotation des groupes aminos pour les disulfures à base de thiourées non-cycliques. À la Figure 3.2, J^{2+} ayant un volume molaire deux fois plus grand que ceux de B^{2+} et de D^{2+} , bien que présentant une $|\eta_c|$ apparente plus faible, montre que le volume molaire n'est pas en cause, tout comme la viscosité. Les disulfures J^{2+} et T_2 ont tous deux un cycle empêchant la rotation des groupes aminos. Des couples rédox formés de tétraalkylthiourées, le couple A/B^{2+} fournit un ΔE_p similaire à celui des couples I/J^{2+} et CsT/T_2 . Cela suggère que la rotation des groupes diméthylaminos de B^{2+} a peu d'effet : les quatre méthyles de A^{60} ont montré un effet structural similaire à deux méthyles de la 1,3-diméthylthiourée (4) sur la T_f , (Figure 3.2) alors que la présence de groupement 1,1-diéthyl et 1,3-diéthyl pour C et E ont permis d'abaisser les T_g et T_f sur la droite 1. En conséquence, il est possible que la rotation des groupements éthyles des disulfures D^{2+} et F^{2+} ait un rôle dans l'augmentation de la $|\eta_c|$ apparente. Les mesures électrochimiques n'ont pas été réalisées pour les couples A/B^{2+} et CsT/T_2 entre 84% et 94% molaire en EMI-TFSI, dont l'électrochimie du dernier est aussi contrôlée par la diffusion (à plus de 99% molaire en solvant)¹⁶. Il serait intéressant de réaliser ces études et de les comparer à celles des autres couples rédox présentées dans ce mémoire (Figure 6.11 et Figure 6.12). Ces travaux permettraient de confirmer que la diminution du ΔE_p est bien due à une diminution de la $|\eta_c|$ apparente.

6.8 Potentiels d'équilibre des différents couples rédox étudiés

Un des objectifs de la recherche est de pouvoir identifier lequel des couples rédox présente le potentiel standard le plus positif. Pour augmenter la puissance de la CPE (cellule photovoltaïque électrochimique), le photovoltage maximal doit être optimisé. Dans une CPE, il y a trois niveaux de Fermi, en circuit ouvert et sous illumination intense: celui du semi-conducteur équivaut au potentiel de bandes plates (V_{BP}), tandis que ceux du verre conducteur (électrode auxiliaire) et de l'électrolyte sont égaux. Le photovoltage maximal est donné par la différence entre les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte. Le niveau de Fermi de l'électrolyte peut

être évalué par le potentiel standard du couple rédox et la différence de potentiel interfaciale (équation 1.18). Le niveau de Fermi du semi-conducteur (V_{BP}), par exemple CdSe, a déjà été évalué à $-0,72$ V vs ENH¹⁸⁸.

Dans notre étude, les potentiels d'équilibre sont disponibles et ils ont été estimés par les E_{co} et $E_{1/2}$. Tous les mélanges contiennent 4,5% de l'espèce oxydée à moins d'autres spécifications. Le maintien du pourcentage de l'espèce oxydée dans les solutions permet de comparer les couples rédox pour différents pourcentages en espèce réduite.

Au Tableau 6.8, on peut voir que la concentration en espèce réduite cesse rapidement d'avoir un effet sur le potentiel d'équilibre. Entre 0% et 84% molaire en EMI-TFSI, les couples rédox C/D^{2+} , E/F^{2+} et G/H^{2+} ont le même potentiel d'équilibre pour 4,5% molaire en espèce oxydée, et entre 11,5% et 94% molaire en espèce réduite. La relation de différence de potentiel interfaciale (équation 1.18) ne s'applique donc pas. Le potentiel d'équilibre est probablement gouverné par un terme pour l'équilibre chimique (C) et par un terme pour l'équilibre électrochimique (E), tel que suggéré par le groupe Southampton pour un mécanisme ECE¹⁰⁵.

La partie oxydée (J^{2+}) du couple liquide à température ambiante a été utilisée sans la partie réduite pour le pourcentage de 44% EMI-TFSI. Ce remplacement n'amène

Tableau 6.8 Potentiels d'équilibre E_{eq} moyens estimés pour les couples rédox étudiés, tirés de la Figure 6.13b

Couples rédox	% molaire en EMI-TFSI - E_{eq} (V vs ENH)			
	0% à 13%	13% à 65%	65% à 84%	84% à 94%
C/D^{2+}	0,60	0,50	0,50	0,45
E/F^{2+}	0,60	0,50	0,50	0,40
G/H^{2+}	0,60	0,50	0,50	0,50
I/J^{2+}	-	0,60	-	0,60
K/L^{2+}	0,60	0,75	0,60	0,70

pas de déplacement significatif du E_{co} . Les potentiels d'équilibre plus faibles des couples C/D^{2+} , E/F^{2+} et G/H^{2+} comparés à celui du couple I/J^{2+} seraient attribuables à la $|\eta_c|$ plus grande de ces premiers puisque la η_a est similaire pour tous ces quatre couples. Le E_{eq} du couple rédox I/J^{2+} est peu sensible à la concentration de l'espèce réduite pour les pourcentages molaires en EMI-TFSI étudiés, le potentiel d'équilibre se maintenant à 0,6 V vs ENH. L'absence de l'espèce réduite peut faire chuter le E_{eq} , comme c'est le cas pour le couple E/F^{2+} de 0,40 V à 0,20 V, dans 91 à 93% molaire en EMI-TFSI, 4,5% molaire en F^{2+} et 2,5% molaire en TEA-TFSI.

Le couple rédox qui fournit le potentiel d'équilibre le plus élevé est le 1,3-méthoxypropyl-2-thiourée K et son disulfure L^{2+} , à 0,70 V vs ENH entre 84 et 94% en EMI-TFSI. À cause des grandes surtensions η_a et $|\eta_c|$ que présente ce couple, il n'est pas intéressant. Vient ensuite le couple I/J^{2+} , de E_{eq} de $\approx 0,60$ V vs ENH, présentant le plus faible ΔE_p (900 mV pour 3% en J^{2+} à forte dilution). La CPE aurait un photovoltage maximal théorique de 1,32 V calculé par la différence entre un niveau de Fermi $\approx 0,60$ V vs ENH et le potentiel de bandes plates pour un semi-conducteur tel que CdSe ($V_{BP} = -0,72$ V vs ENH¹⁸⁸), ce qui est prometteur: le photovoltage maximum pour la pile Grätzel est substantiellement plus faible, de 0,6 à 0,7 V,⁵ et est en partie limité par le niveau de Fermi du semi-conducteur situé à $\approx -0,44$ V vs ENH pour TiO_2 .¹⁸⁹

CHAPITRE VII

CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS

Les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE) sont des dispositifs qui, soumis aux intempéries des lieux d'utilisation, doivent être performants et fonctionnels pour les usages pour lesquels ils ont été prévus. Les CPE ont besoin d'un milieu électrolytique transparent à la lumière, qui ne montre pas de fuite de solvant et qui présente de bonnes propriétés électrochimiques dans la plage de température d'utilisation d'un climat nordique. Les mélanges des cinq couples rédox étudiés dans ce mémoire (C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} , I/J^{2+} et K/L^{2+}) avec le liquide ionique EMI-TFSI laissent passer les photons jusqu'à 3,2 eV (388 nm), là où de toute façon le rayonnement solaire devient négligeable. Ces couples rédox et les couples témoins (A/B^{2+} [$A/(A-A)^{2+}$] et CsT/T_2 [T/T_2]) sont transparents, alors que les polyiodures utilisés dans les piles Grätzel ne le sont pas et présentent un courant cathodique de retour. Ces couples rédox pourraient donc être utilisés dans des CPE comprenant une anode semi-conductrice de bande interdite comprise entre 1,4 eV et 1,7 eV, sachant qu'une bande interdite de $\approx 1,5$ V fournit le rendement de conversion maximal pour une CPE.

Seules les thiourées non-cycliques C et E se sont avérées liquides à température ambiante, permettant de solvater sur de longues périodes les espèces oxydées D^{2+} et F^{2+} , alors que les espèces K et J^{2+} sont des liquides surfondus. Les T_f et T_g déterminent les espèces liquides à température ambiante. À température réduite (T_g/T), le même ratio T_g/T_f de $\approx 2/3$ (Tableau 3.9) ne permet pas de distinguer la différence de fluidité des thiourées C, E et K de celles des liquides ioniques (N_{1223} -TFSI, EMI-TFSI et EMI-F 2,3HF) et des solvants organiques (DMF, DMSO et acétonitrile). La fragilité, c'est-à-dire, la rapidité de dislocation des structures pour une faible augmentation de la température à la T_g , les distingue : les courbes de fragilité (Figure 1.16 et Figure 3.1) progressent du moins fragile au plus fragile dans

l'ordre : EMI-F 2,3HF < EMI-TFSI \approx N₁₂₂₃-TFSI < K < E \approx C < DMF < DMSO < ACN. Ainsi, la plus grande fluidité, comparée aux thiourées étudiées, des solvants organiques tels le DMF, DMSO et l'acétonitrile, est due à la plus grande fragilité de ces derniers.

Cependant, les diagrammes de Walden ont montré que les thiourées C, E et K présentent de fortes pressions de vapeur, comme tous les liquides organiques faiblement ioniques. Ceci est corrélé par l'odeur des thiourées C et E, semblable à celle de l'huile à moteur. Ainsi, les thiourées ne sont pas de bonnes candidates comme solvant pour une CPE. Par ailleurs, les diagrammes de Walden montrent que les liquides ioniques tel le EMI-TFSI présentent de faibles pressions de vapeur et semblent être le type de solvant idéal pour les CPE, considérant en plus leur transparence.

Les valeurs de T_g et de T_f des thiourées montrent que ces transitions de phases diminuent avec l'augmentation de leur volume équivalent et qu'à un volume équivalent situé entre 120 et 130 cm³ éq⁻¹, deux tendances se dessinent, soit la continuation de la diminution proportionnelle de T_g et T_f de l'ordre de -1,4 à -1,6°C cm⁻³ éq (droite 1) pour les tétraalkylthiourées dissymétriques C et E, ou une diminution moins rapide (entre -0,12 et -0,13°C cm⁻³ éq, droite 2) pour les thiourées symétriques. Dans ce cas, il y aurait probablement un meilleur empilement des molécules, et alors plus de liaisons intermoléculaires à briser. Pour d'autres molécules dissymétriques, pour un V_{eq} vraisemblablement plus grand que celui des thiourées C et E (Figure 3.2), la T_f de la 1,1-diéthyl-3,3-diphényl-2-thiourée (75,5°C¹⁶⁹, Tableau 3.2) n'est pas diminuée par la dissymétrie à cause des gros substituants et les interactions entre eux. La T_f de la thiourée E (-7°C) est la plus basse valeur de T_f répertoriée et peut-être la plus faible que l'on puisse obtenir pour une tétraalkylthiourée. La T_f des 1,3-dialkylthiourées symétriques diminue avec l'augmentation du volume équivalent propre à chaque thiourée. La T_f des dialkylimidazolidine-2-thiones pourrait probablement diminuer grâce à la présence de substituants dissymétriques méthyle et éthyle, ou en augmentant le nombre de

groupes méthylènes endocycliques de 2 à 3 ou 4, par exemple, ce qui aurait aussi l'avantage de réduire significativement le pouvoir tératogène des imidazolidine-2-thiones.

Les couples rédox pouvant s'autosolvater sont d'intérêt puisqu'ils pourraient augmenter la proportion du couple rédox en solution et ainsi augmenter le photocourant (J_{ph}). Les disulfures doublement chargés ont été associés à un anion volumineux (TFSI⁻) et de charge délocalisée dans le but de diminuer la T_f de ces disulfures. Normalement, les sels sont caractérisés par de grandes T_f causées par de fortes liaisons ioniques dans le réseau cristallin. La formation de sels à faible T_f est favorisée par les conditions suivantes: (i) le cation et l'anion ont une charge de un seulement; (ii) le cation et l'anion sont volumineux, et (iii) la charge est délocalisée sur de grands ions ou des ligands lui servent d'écran.¹³ Cependant, l'utilisation de l'anion TFSI⁻, plastifiant connu pour les cations volumineux monochargés, avec des cations doublement chargés et volumineux, n'a pas eu l'effet escompté. En effet, la T_f des disulfures de thiourées est égale ou plus élevée que celle de la thiourée correspondante et un rapport molaire V_{LS}/V_{LSSL2+} similaire de $\approx 0,55$ pour le couple K / L^{2+} [(K-K)(TFSI)₂] et pour le couple $A / [(A-A)(Cl)_2]$ semble montrer que les deux gros anions TFSI⁻ peuvent s'insérer entre les disulfures comme les bromures, les chlorures et les iodures le font entre les disulfures (A-A)²⁺, tel que montré par diffraction des rayons X^{86,190}.

Les sels des couples témoins CsT/T₂ et A/B²⁺ très dilués (84 à 97% molaire en solvant organique étudié antérieurement au laboratoire Marsan) semblent équivalents pour un même solvant en conductance équivalente (Λ_{eq}) et en produit de Walden ($\Lambda_{eq}\eta^\gamma$). Il ressort, pour les sels CsT et B²⁺ très dilués, qu'à viscosité égale des solvants une augmentation de la constante diélectrique de ces derniers augmente proportionnellement le produit de Walden, et aussi qu'à constante diélectrique égale des solvants, une plus grande viscosité augmente aussi le produit de Walden. L'étude des couples rédox C/D²⁺, E/F²⁺, G/H²⁺, I/J²⁺ et K/L²⁺ montre que le solvant le plus visqueux (thiourée ou le liquide ionique) contrôle la fluidité du

système et sa conductance équivalente. Il semble que l'espèce chargée joue un rôle marginal. Les études pour le couple C/D^{2+} de l'excédent de la viscosité $((\ln(\eta))^E)$, qui est associé à un écart à l'idéalité, des mélanges de quatre composantes, montrent un comportement similaire à celui des mélanges binaires liquide ionique / solvant organique. L'effet ne serait dû qu'au couple rédox et à sa plus grande dissymétrie, tel que l'illustre le couple E/F^{2+} qui présente un même $((\ln(\eta))^E)$ dans deux liquides ioniques de viscosités forts différentes (9,2 cP et 185 cP), mais plus grand que celui du couple C/D^{2+} .

Le volume molaire excédentaire d'un liquide ionique et d'un solvant organique présente normalement une courbe continue dont les valeurs sont négatives ayant un sommet à $X_{\text{liquide ionique}} \approx 0,3$ et à un V_m^E négatif d'amplitude $\approx -0,8 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$.^{183,184} L'ajout de la macromolécule de l'espèce oxydée et du sel support au liquide ionique et à l'espèce réduite présente un V_m^E discontinu et négatif (attractions intermoléculaires) dont la valeur est indépendante de celle du couple rédox étudié et a une amplitude 45 fois plus grande que celle des systèmes binaires. Cela indiquerait un empilement plus efficace des molécules et de fortes attractions intermoléculaires, probablement dus à la formation de complexes de transfert de charge entre les espèces réduite et oxydée, discuté à la section 1.3.7, qui expliquerait en partie les grands V_m^E négatifs. Il semble donc que la présence du disulfure soit responsable du V_m^E observé. Les valeurs similaires de V_m^E pour les systèmes électrolytiques étudiés pourraient être expliquées par la structure similaire des disulfures de TFSI (D^{2+} , F^{2+} , H^{2+} , J^{2+} , L^{2+}) présentant un coeur structural identique (section 1.4.1). Les V_m^E plus grands des systèmes électrolytiques comparativement à ceux des systèmes binaires liquide ionique / solvant organique pourraient aussi être liés au processus de solvation différent pour les disulfures puisque la solvation des macromolécules se réalise principalement via le facteur de cavité (δ_H^2) (l'énergie pour créer une cavité et y insérer un soluté)²⁹, alors que la solvation des petites molécules, tels les solvants organiques (acétonitrile, thiourées), procède via les liaisons hydrogène et la polarité des solvants²⁹ (section 1.2.4). La discontinuité des attractions (l'annulation de celles-ci), telle que celle

observée entre $X_{\text{EMI-TFSI}} \approx 0,25$ et $0,35$, est difficile à interpréter compte tenu des données en main et le peu d'études réalisées considérant la totalité du système électrochimique et utilisant des liquides ioniques.

Normalement, selon les équations 4.4 et 4.5, la densité (ρ_{sol}) et le $\ln(\eta_{\text{sol}})$ varient linéairement avec la fraction molaire ou massique pour les systèmes binaires liquides ionique / solvant organique avec un coefficient de corrélation de $\approx 0,98$ et leurs écarts à l'idéalité sont petits.^{183,184} Les systèmes électrolytiques, même le couple C/D^{2+} qui présente un $(\ln(\eta))^E$ comme les systèmes binaires et pour qui V_m^E est au moins 20 fois plus grand que celui des systèmes binaires, ne suivent pas cette tendance. Ainsi, la relation de Doolittle modifiée [$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + bV_m/v_f$, équation 1.70] semble ne pas s'appliquer aux systèmes électrolytiques étudiés.

La performance des CPE dépend de la minimisation des pertes d'énergie en surtensions anodique et cathodique, des réactions et des pertes dues à la chute ohmique en raison de la résistance du milieu électrolytique, tandis qu'une plus grande densité de courant assurerait une puissance plus élevée de la pile. Pour des densités de courant de réduction et d'oxydation similaires et un pourcentage molaire constant de l'espèce oxydée doublement chargée pour les couples rédox C/D^{2+} , E/F^{2+} , G/H^{2+} et I/J^{2+} , l'augmentation progressive du pourcentage molaire de l'espèce réduite non-chargée fait augmenter les densités de courant cathodique et anodique, impliquant que l'espèce oxydée est formée *in situ* à la cathode lors du premier cycle voltampérométrique. À l'opposé, l'augmentation du pourcentage molaire de l'espèce réduite augmente la valeur du ΔE_p et augmente ainsi les pertes de voltage de la CPE. Le pourcentage molaire choisi de co-solvant (EMI-TFSI) sera en conséquence un compromis entre une plus grande densité de courant et un plus faible ΔE_p .

Un mécanisme ECE a bien été identifié par une analyse fine, en plus de quelques processus indépendants. La mesure de la densité de courant pour comparer les réactions faradiques par la méthode conventionnelle ne semble pas s'appliquer adéquatement à cause des grandes surtensions et de l'élargissement des pics pour

les solutions concentrées en l'espèce liquide du couple rédox. Une méthode de mesure de la charge, basée sur l'évaluation de la surface sous le pic au lieu de la hauteur du pic, devra être élaborée afin de tenir compte de la présence des processus électrochimiques indépendants.

Il semble que peu importe le co-solvant choisi, l'effet de la substitution de l'espèce réduite par l'eau (5,6% molaire) ou par le EMI-TFSI (13 % molaire) diminue le ΔE_p de ≈ 5 V à ≈ 3 V par rapport à la solution déshydratée (en pourcentage molaire, E / F²⁺ / TEA-TFSI ou C / D²⁺ / TEA-TFSI : 93,6%, 4,7%, 1,7%). Les couples rédox et les liquides ioniques sont hygroscopiques, mais peuvent être séchés facilement. Le mélange hydraté à 60% d'humidité relative contient respectivement, en pourcentage molaire, E / F²⁺ / TEA-TFSI / eau, 88,4%, 4,4%, 1,6% et 5,6%, dont la moitié de l'eau est associée à l'espèce réduite E et l'autre moitié à F²⁺ ou TEA-TFSI. Il est probable que le disulfure doublement chargé F²⁺ possède une énergie de complexation avec l'eau qui lui serait favorable.

Au-delà d'une certaine force ionique minimale, les différences de viscosité n'induisent aucune variation de ΔE_p , tel qu'observé pour le couple rédox E/F²⁺ dans les solvants tels que l'acétonitrile (0,347 cP), le EMI-TFSI (30,75 cP) ou le N₁₂₂₃-TFSI (90 cP) (Figure 6.14 et Figure 6.12). La conductivité ionique joue un rôle pour diminuer le ΔE_p en solvant organique. Mais elle n'est pas le facteur qui différencie le ΔE_p des couples rédox au-delà d'un seuil de force ionique minimale. Le plus faible ΔE_p des couples témoins CsT/T₂ et A/B²⁺ en solvant organique comparé à celui du couple E/F²⁺ dans l'acétonitrile de conductivité ionique similaire le montre (Figure 6.14).

À l'analyse des résultats, le couple rédox K/L²⁺ présente, par une propriété intrinsèque au couple, la moins bonne performance électrochimique et la plus grande η_a apparente de tous les couples étudiés et pour tous les pourcentages en EMI-TFSI, et ce même comparé à E/F²⁺ dans N₁₂₂₃-TFSI, de conductivité ionique et de fluidité comparables. Ensuite, le couple G/H²⁺ présente de plus grands ΔE_p et est

un moins bon candidat (un faible ΔE_p est désiré) que les couples rédox C / D²⁺ et E / F²⁺. Ces derniers, formés d'isomères de structure, sont équivalents électrochimiquement pour tous les pourcentages molaires en EMI-TFSI. Des couples rédox étudiés, c'est le couple I / J²⁺ qui présente le plus faible ΔE_p grâce à une plus faible surtension cathodique. Ce couple rédox est très intéressant puisqu'il présente un ΔE_p similaire à celui des couples témoins CsT/T₂ et A/B²⁺ en solvant organique, mais avec un pourcentage molaire en solvant beaucoup plus grand. Il serait intéressant de comparer les couples témoins CsT/T₂ et A/B²⁺, pour des pourcentages molaires de 84 à 97% en EMI-TFSI, aux résultats obtenus pour les couples rédox étudiés dans ce mémoire, et de constater si le ΔE_p de $\approx 0,9$ à $\approx 1,0$ V se maintient, comme c'est le cas pour le couple I/J²⁺. Il serait aussi intéressant de vérifier avec le couple I/J²⁺, dissous dans un liquide ionique de conductivité similaire à celle d'une solution aqueuse de KCl 0,1 M (≈ 100 mS cm⁻¹), tel le EMI-F 2,3HF, si la conductivité ionique plus grande diminue le ΔE_p . Si la réponse est négative, alors le ΔE_p est probablement relié à un paramètre intrinsèque au solvant, comme une telle propriété semble avoir une influence sur le produit de Walden pour des solutions diluées.

À la Figure 3.2, J²⁺ ayant un volume molaire deux fois plus grand que ceux de B²⁺ et de D²⁺, bien que présentant une $|\eta_c|$ apparente plus faible, montre que le volume molaire n'est pas en cause tout comme la viscosité. La densité de courant est limitée par un phénomène de diffusion (Figure 6.10) et le ΔE_p pour deux dimensions différentes d'électrode (Figure 6.11 et Figure 6.12) probablement aussi. Il est possible que le phénomène qui augmente le ΔE_p se produise à l'interface électrode de travail | électrolyte : le couple rédox I/J²⁺ (Figure 6.11 et Figure 6.12), entre 84% et 94% en EMI-TFSI, montre une réduction plus facile de l'espèce oxydée tandis que l'oxydation de l'espèce réduite semble se produire dans les mêmes conditions pour les couples I/J²⁺, C/D²⁺, E/F²⁺ et G/H²⁺, alors que la réduction est plus difficile pour le couple K/L²⁺ amphiprotique. Peut-être que l'accès de l'espèce oxydée à l'électrode de travail est la cause du problème de diffusion. Les disulfures de thiourées (D²⁺, F²⁺ et J²⁺) présentent un coeur structural identique jusqu'aux

azotes. La différence structurelle expliquant la plus grande $|\eta_c|$ apparente des disulfures D^{2+} et F^{2+} vient de la périphérie du disulfure, de leurs substituants et/ou de la possibilité de rotation des groupes dialkylamino qui pourraient bloquer l'accès à la surface de l'électrode. Les disulfures J^{2+} et T_2 ont tous deux un cycle empêchant la rotation des groupes dialkylamino. Des couples rédox formés de tétraalkylthiourées, le couple A/B^{2+} fournit un ΔE_p similaire à celui des couples I/J^{2+} et CsT/T_2 . Cela suggère que la rotation des groupes diméthylaminos de B^{2+} a peu d'effet : les quatre méthyles de A^{60} ont montré un effet structurel similaire à celui de deux méthyles de la diméthylthiourée sur la T_f (Figure 3.2), alors que la présence de groupement 1,1-diéthyl et 1,3-diéthyl pour C et E ont permis d'abaisser les T_g et T_f sur la droite 1. En conséquence, il est possible que la rotation des groupements éthyle des disulfures D^{2+} et F^{2+} ait un rôle dans l'augmentation de la $|\eta_c|$ apparente. Les mesures électrochimiques n'ont pas été réalisées pour les couples A/B^{2+} et CsT/T_2 entre 84% et 94% molaire en EMI-TFSI. Il serait intéressant de réaliser ces études et de les comparer à celles des autres couples rédox présentées dans ce mémoire (Figure 6.11 et Figure 6.12). Ces travaux permettraient de confirmer que la diminution du ΔE_p est bien due à une diminution de la $|\eta_c|$ apparente.

Il semble que de plus faibles valeurs de ΔE_p soient obtenues entre 84% et 97% molaire en liquide ionique. Une optimisation du pourcentage de l'espèce oxydée dans cette plage de concentration devra être effectuée pour le couple I/J^{2+} . Il serait aussi intéressant d'étudier les propriétés physiques (T_g , T_f et densité des solutions) et électrochimiques de la série $(CH_2)_n(MeN)(EtN)C=S$ (où n est le nombre de groupes méthylènes endocycliques pour les thiourées cycliques) et leur disulfure, qui semble prometteur.

Après que les optimisations suggérées auront permis d'améliorer les couples rédox et le solvant composant les milieux électrolytiques et d'identifier les paramètres qui influencent les ΔE_p , tel que suggéré plus haut, le système électrolytique optimal pourra servir à la détermination des caractéristiques photovoltaïques (photocourant, photovoltage, efficacité de conversion d'énergie et stabilité) de la CPE de

configuration $n\text{-CuInS}_2$ | électrolyte gel | verre conducteur.⁴ Des électrolytes gels seront préparés en incorporant le milieu électrolytique contenant le couple redox le plus prometteur dans du PVdF. La réalisation d'une CPE nécessite au préalable la préparation du semi-conducteur $n\text{-CuInS}_2$ par la méthode de déposition galvanostatique sur un substrat de titane (méthode présentement en développement au laboratoire Marsan^{191, 192}).

À partir de l'électrolyte I/J^{2+} très dilué dans EMI-TFSI, le photovoltage maximal théorique de la CPE est estimé à 1,32 V (ΔE_p de 900 mV pour 3% en J^{2+} à forte dilution dans EMI-TFSI) en circuit ouvert et sous illumination intense, calculé par la différence entre un niveau de Fermi $\approx 0,60$ V vs ENH (potentiel d'équilibre, E_{eq}) et le potentiel de bandes plates pour un semi-conducteur tel que CdSe ($V_{BP} = -0,72$ V vs ENH¹⁸⁸). Ce photovoltage est prometteur: le photovoltage maximum pour la pile Grätzel est substantiellement plus faible, de 0,6 à 0,7 V,⁵ et est en partie limité par le niveau de Fermi du semi-conducteur estimé à $\approx -0,44$ V vs ENH pour TiO_2 ¹⁸⁹. Ces valeurs calculées devront être validées expérimentalement.

L'analyse des résultats pour les différents électrolytes, appuyée de ceux d'autres chercheurs pour des composés similaires et de théories appropriées, a permis de dégager des tentances pour des paramètres influençant la performance d'un électrolyte dans une CPE.

⁴ Le $n\text{-CuInS}_2$ représente un candidat intéressant pour les applications photovoltaïques. Il est membre de la famille de composés de type chalcopyrite I-III-VI₂ (matériaux ternaires) qui semblent prometteurs en tant que photoélectrodes puisque leur type de conductivité et leur concentration de porteurs de charge peuvent être contrôlés en fonction des écarts à la stoechiométrie. Sa valeur de bande interdite d'environ 1,5 eV est optimale pour un bon recouvrement avec le spectre solaire et son coefficient d'absorption élevé ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) est un indicateur que 99% de la lumière est absorbée dans le premier nanomètre. Le $n\text{-CuInS}_2$ devrait présenter une toxicité réduite.^{191, 192}

APPENDICES

Électrolytes de polyiodures pour les CPE de type Grätzel	Appendice 1
Liquides ioniques - Propriétés physiques et électriques	Appendices 2 à 4
Structures de thiourées et de disulfures	Appendices 5 et 6
Conversion des pourcentages molaires en molalité pour des solutions aqueuses, organiques et de EMI-TFSI	Appendice 7
DSC des composantes des électrolytes étudiés	Appendice 8
Température de fusion et d'ébullition d'urées et de thiourées, d'amides et de thioamides, et de leur disulfure (L'Appendice 10 inclut l'Appendice 9)	Appendices 9 à 12
Densité et volume molaire des thiourées et disulfures	Appendice 13
Quelques propriétés de solutions aqueuses de KCl et CsCl	Appendice 14
Études voltampérométriques et de conductivité ionique impliquant le couple A/B ²⁺ (Travaux de Desjardins (1999))	Appendices 15 et 16
Évaluation du potentiel de l'Ag dans EMI-TFSI	Appendice 17

APPENDICE 1

Conductivités ioniques et énergies d'activation de polyiodures qui s'auto-solventent

Tableau 1.1 Conductivité ionique (σ) et énergie d'activation (E_a) de polyiodures d'ammonium servant de couple rédox dans les piles de type Grätzel¹³

Polyiodure d'ammonium*	σ (25°C) (mS cm ⁻¹)	σ (50°C) (mS cm ⁻¹)	E_a (kJ mole ⁻¹)
N ₈₈₈₈ I ₅	0,15	0,58	43
N ₈₈₈₈ I ₇	0,97	2,8	35
N ₈₈₈₈ I ₉	2,8	6,7	27
N ₄₄₄₄ I ₅		7,0	27
N ₄₄₄₄ I ₉		19,0	26
N ₁₂₂₂ I ₅	22,0	38,0	17
N ₁₂₂₂ I ₇		55,0	15
N ₁₂₂₂ I ₉	35,0	64,0	21

*N₈₈₈₈I_x: OC₄Nl_x; N₄₄₄₄I_x: Bu₄Nl_x; N₁₂₂₂I_x: MeEt₃Nl_x; Ces solutions s'auto-solventent et sont de composition R₄Nl_(s) + 1/2(x-1)I_{2(s)} → R₄Nl_x où x=3, 5, 7, 9.

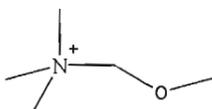
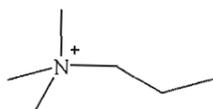
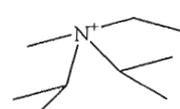
APPENDICE 2

Propriétés physiques et électriques des sels composés d'éthylméthylimidazolium (EMI⁺)

Sel de EMI ⁺	PM (g mole ⁻¹)	T _g (°C)	T _f (°C)	T _{déc} ^b (°C)	ρ (g cm ⁻³)	η 25°C (cP)	σ 25°C (mS cm ⁻¹)	Λ _{eq} ^a (S cm ² mol ⁻¹)	Λ _{eq} η ^a (S cm ² mol ⁻¹ P)	E _{aη} (kJ mole ⁻¹)	E _{aσ} (kJ mole ⁻¹)
Cl ⁻	148,00 ¹⁹³		87 ^{194,195}	285 ²⁸	1,157 ¹⁹³	Solide					
Br ⁻		sans Tg ¹⁹⁶	80 ¹⁹⁶			Solide	1,8 ¹⁹⁶				
I ⁻		sans Tg ¹⁹⁶	79 ¹⁹⁶	303 ²⁸		Solide	2,1 ¹⁹⁶				
SO ₄ ²⁻ •H ₂ O			70 ³⁷			Solide					
PF ₆ ⁻			58-60 ²⁸	375 ²⁸		Solide					
NO ₂ ⁻			55 ³⁷			Solide					
NO ₃ ⁻			38 ^{194,37}			Solide					
CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ ⁻			28 ²⁶			Solide					
AlCl ₄ ⁻			7 ¹⁹⁴								
CF ₃ (CF ₂) ₂ CO ₂ ⁻	323,2				1,45 ^{26,n}	105 ^{26,n}	2,7 ^{26,n}	0,6	0,63		
BF ₄ ⁻	169,8		6 ¹⁸¹ , 12 ¹⁵⁰ 15 ³⁷	300 ¹⁸¹ 412 ²⁸	1,24- 1,28 ¹⁸¹	23-24 ^{181,197}	13- 14 ^{181,197}	1,7	0,74	29,7 ¹⁹⁷ 25,7 ¹⁵⁰	17,5 ¹⁹⁷ 18,2 ¹⁵⁰
(CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₂) ₂ N ⁺				400 ²⁸							
TaF ₆ ⁻²⁰⁷			2		2,17	51	7,1				
NbF ₆ ⁻²⁰⁷		-92 ³¹	-1		1,67	49	8,5				
TFSI ⁻ (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	390,3	-94 ¹⁷⁸ -98 ²⁸	-3 ^{179,194} -12 ¹⁸⁰	400 ^{31,26} 455 ²⁸	1,51 ^{180,} 179	34 ^{26,n}	8,8 ^{26,n} 9,2 ¹⁸⁰	2,4	0,81	21 ²⁶	21,7 ²⁶
CF ₃ SO ₃ ⁻	259,1		-9 ^{194,26}	150 ²⁶	1,39 ^{27,26,n}	45 ^{27,26,n}	8,6 ^{26,n} , 10 ¹	1,86	0,84	21 ²⁶	21 ²⁶
TCM C(CN) ₃ ⁻	200,18		-10 ¹⁹⁸				20 ¹⁹⁸				
CF ₃ CO ₂ ⁻	223,19		-14 ^{194,26}	400 ²⁶	1,29 ^{26,n}	35 ^{26,n}	9,6 ^{26,n}	1,7	0,58		
DCA ⁻ N(CN) ₂ ⁻	176,18	-104 ³¹	-21 ¹⁹⁸	275 ³¹	1,06 ¹⁹⁸	21 ¹⁹⁸	22 ¹⁹⁸	3,6	0,76		
CH ₃ CO ₂ ⁻	169,18		-45 ³⁷		1,45 ^{26,n}	162 ^{26,n}	2,8 ^{26,n}	0,33	0,53		
F 2,3(HF) ⁻	174 ¹⁹⁷ 176 ¹⁷⁶	-150 ¹⁷⁶	-90 ¹⁸⁰ -65 ¹⁷⁶	300 ¹⁹⁷	1,13 ¹⁷⁶	4,9 ¹⁷⁶	100 ¹⁷⁶ 120 ¹⁸⁰	15,6	0,76	12 ¹⁹⁷ 12,7 ¹⁷⁶	10 ¹⁹⁷ 10,1 ¹⁷⁶

a : valeur non corrigée; b : T_{déc} : température de décomposition; n : données à 20°C.

APPENDICE 3

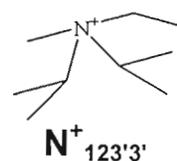
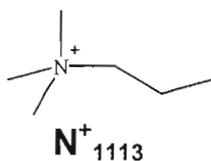
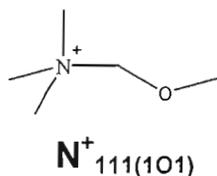
Propriétés physiques et électriques des sels composés d'ammonium quaternaire de TFSI⁻**N⁺₁₁₁₍₁₀₁₎****N⁺₁₁₁₃****N⁺_{123'3'}**

Sel de (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	T _g (°C)	T _f (°C)	ρ (g cm ⁻³)	η (cP)	σ (mS cm ⁻¹)	Λ _{eq} (S cm ² mol ⁻¹)	Λ _{eq} η ^a (S cm ² mol ⁻¹ P)
N ⁺ _{223'3'}		148 ¹⁹⁹		Solide			
N ⁺ _{123'3'}		140 ¹⁹⁹		Solide			
N ⁺ ₁₁₁₁		130 ²⁰⁰ 133 ¹⁰²		Solide			
N ⁺ ₂₂₂₂		105 ²⁰¹ 109 ¹⁹⁹		Solide			
N ⁺ ₃₃₃₃		105 ^{199,201}		Solide			
N ⁺ ₄₄₄₄		91 ²⁰¹ 96 ¹⁹⁹		Solide			
N ⁺ ₄₄₄₆	-68 ¹⁰²	26 ¹⁹⁹	1,14 ¹⁰²	595 ¹⁰²	0,16 ¹⁹⁹	0,08 ¹⁰²	0,48
N ⁺ ₄₄₄₇	-67 ¹⁰²	-	1,17 ¹⁰²	606 ¹⁰²	0,16 ¹⁹⁹	0,08 ¹⁰²	0,48
N ⁺ ₄₄₄₈	-63 ¹⁰²	-	1,12 ¹⁰²	574	0,13 ¹⁹⁹	0,07 ¹⁰²	0,40
N ⁺ ₅₅₅₅		25 ²⁰¹	1,16 ²⁰¹	430 ²⁰¹	0,15 ²⁰¹	0,076 ²⁰¹	0,33
N ⁺ ₂₂₂₆	-81 ¹⁰²	20 ¹⁹⁹	1,27 ¹⁰²	167 ¹⁰²	0,67 ¹⁹⁹	0,25 ¹⁰²	0,42
N ⁺ ₂₂₂₇	-79 ¹⁰²	-	1,26 ¹⁰²	75,5 ¹⁰²	0,51 ¹⁹⁹	0,19 ¹⁰²	0,14
N ⁺ ₂₂₂₈	-74 ¹⁰²	-	1,25 ¹⁰²	202 ¹⁰²	0,33 ¹⁹⁹	0,13 ¹⁰²	0,26
N ⁺ _{723'3'}	-82 ¹⁰²	-	1,27 ¹⁰²	362 ¹⁰²	0,31 ¹⁹⁹	0,12 ¹⁰²	0,43
N ⁺ ₈₈₈₈ ²⁰²		31,2	1,06	>500	0,044	0,031	-
N ⁺ _{10,10,10,10} ²⁰²		30,8	1,04	>500	0,018	0,015	-
N ⁺ ₁₁₁₃ ^{203,204}		17 ²⁰³ 22 ²⁰⁴	1,44	69 ¹⁷⁹ 72 ²⁰³	3,3	0,88	0,63
N ⁺ ₁₁₁₄ ¹⁰²	-81	7	1,41	116	1,4	0,39	0,45
N ⁺ ₁₁₁₍₁₀₁₎ ²⁰⁵		4,5	1,51	50	4,7	1,2	0,60
N ⁺ ₁₁₁₆	-74 ¹⁰²	-	1,33 ¹⁰²	153 ¹⁰²	0,43 ¹⁹⁹	0,14 ¹⁰²	0,23
N ⁺ ₁₁₁₇	-73 ¹⁰²	-	1,28 ¹⁰²	153 ¹⁰²	0,40 ¹⁹⁹	0,14 ¹⁰²	0,21
N ⁺ ₁₁₁₈	-73 ¹⁰²	5 ¹⁷⁹	1,33 ¹⁰²	181 ¹⁰²	0,35 ^{203,102}	0,13 ¹⁰²	0,24
N ⁺ ₁₂₂₃	-62,2 ¹⁴⁹	-1,5 ¹⁴⁹	1,17 ¹⁴⁹	90 ¹⁷⁷	2,1 ¹⁴⁹	0,74	0,65
N ⁺ ₆₆₆₆ ²⁰¹		-7	1,11	435	0,096	0,061	0,26
N ⁺ ₁₁₂₄ ¹⁰²	-92 ¹⁰²	-8	1,37	110	1,2	0,38	0,41
N ⁺ ₁₁₂₃ ¹⁰²	-95 ¹⁰²	-14	1,41	83	1,2	0,33	0,27
N ⁺ ₁₁₂₍₁₀₁₎ ^{179,205}		-29					

a : valeur non corrigée

APPENDICE 4

Données pour la Figure 1.15

Tableau 4.1 Variation de la conductivité ionique et de la viscosité en fonction du volume molaire des ammonium quaternaires de TFSI⁻

Sel de (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	ρ (g cm ⁻³)	η (cP)	σ (mS cm ⁻¹)	PM (g mole ⁻¹)	V _m (cm ³ mole ⁻¹)
$N^{+}_{111(101)}$ ²⁰⁵	1,51	50	4,7	384,32	255
N^{+}_{1113} ^{206,204}	1,44	69 ¹⁷⁹ 72 ²⁰³	3,3	382,34	266
N^{+}_{1123} ¹⁰²	1,41	83	1,2	396,37	281
N^{+}_{1114} ¹⁰²	1,41	116	1,4	396,37	281
N^{+}_{1124} ¹⁰²	1,37	110	1,2	410,40	300
N^{+}_{1118} ^{203,179}	1,33 ¹⁰²	181 ¹⁰²	0,35 ^{203,102}	452,48	340
N^{+}_{1223}	1,17 ¹⁴⁹	90 ¹⁷⁷	2,1 ¹⁴⁹	410,40	351
N^{+}_{5555} ²⁰¹	1,16	430	0,15	574,72	495
N^{+}_{6666} ²⁰¹	1,11	435	0,096	634,82	572

Tableau 4.2 Variation de la conductivité ionique et de la viscosité en fonction du volume molaire d'alkylméthylimidazolium de F 2,3HF⁻

Sel de F 2,3HF	ρ (g cm ⁻³)	η (cP)	σ (mS cm ⁻¹)	PM (g mole ⁻¹)	V _m (cm ³ mole ⁻¹)
MeMelimidazolium ¹⁹⁷	1,17	5,1	110	162	138
EtMelimidazolium ³⁶	1,13	4,85	100	174	154
PrMelimidazolium ³⁶	1,11	7,0	61	190	171
BuMelimidazolium ¹⁹⁷	1,08	19,6	33	204	189
PeMelimidazolium ³⁶	1,05	26,7	27	218	208
HeMelimidazolium ¹⁹⁷	1,00	25,8	16	232	232

Tableau 4.3 Variation de la conductivité ionique et de la viscosité en fonction du volume molaire des sels de EMI⁺ à 25°C

Sel de EMI ⁺	ρ (g cm ⁻³)	η (cP)	σ (mS cm ⁻¹)	PM (g mole ⁻¹)	V _m (cm ³ mole ⁻¹)
CH ₃ CO ₂ ⁻	1,45 ^{26,n}	162 ^{26,n}	2,8 ^{26,n}	170,21	117
Cl ⁻	1,157 ^{193,a}	-	-	146,6	127
BF ₄ ⁻	1,24- 1,28 ¹⁸¹	34,1 ¹⁵⁰	13,8 ¹⁵⁰ 13- 14 ^{181,197}	169,8	135
F 2,3HF ⁻	1,13 ¹⁷⁶	4,9 ¹⁷⁶	100 ¹⁷⁶ , 120 ¹⁸⁰	174 ¹⁹⁷	154
DCA ⁻ N(CN) ₂ ⁻	1,06 ¹⁹⁸	21 ¹⁹⁸	22 ¹⁹⁸	177,20	167
CF ₃ SO ₃ ⁻	1,39 ^{27,26,n}	45 ^{27,26,n}	8,6 ^{26,n} , 10 ⁷	260,23	187
TaF ₆ ⁻²⁰⁷	2,17	51	7,1	406,10	187
NbF ₆ ⁻²⁰⁷	1,67	49	8,5	318,06	190
CF ₃ CO ₂ ⁻	1,29 ^{26,n}	35 ^{26,n}	9,6 ^{26,n}	224,18	224
CF ₃ (CF ₂) ₂ CO ₂ ⁻	1,45 ^{26,n}	105 ^{26,n}	2,7 ^{26,n}	324,07	224
TFSI ⁻ (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	1,51 ^{180, 179}	34 ^{26,n}	8,8 ^{26,n} , 9,2 ¹⁸⁰	391,32	259

a : mesurées à 85°C; n : mesurées à 20°C.

APPENDICE 5

Longueurs de liens et angles pour des disulfures

Disulfures non-cycliques	Longueur du lien (Å)				Angle (°)				
	S-S	C-S	SC-N ₁	SC-N ₂	S-S-C	S-C-N ₁	S-C-N ₂	N ₁ -C-N ₂	dièdre CSS/SSC
[HS-] ₂ ^{9/a}	2,05±0,02								
[PhS-] ₂ ²⁰⁸	2,15				103°				
[MeS-] ₂ ^{9/b}	2,04±0,03	1,78±0,03			107±3				
((Me ₂ N) ₂ C-S-) ₂ ²⁺ + 2Cl ⁻⁸⁶	2,044								
((Me ₂ N) ₂ C-S-) ₂ ²⁺ + 2Br ⁻ H ₂ O ^{86,190}	2,044	1,78	1,33	1,33	104,0°	121,2°	118,3°	119,0°	89,2°
((Me ₂ N) ₂ C-S-) ₂ ²⁺ + 2I ⁻ H ₂ O ^{86,190}	2,044	1,75	1,33	1,36	104,8°	121,9°	113,1°	116,3°	98,9°
[Me ₂ NC=SS-] ₂ ²²¹	2,00				104°	planaire			88°

Longueurs des liens a : S-H: 1,33 Å; b: SC-H: 1,09 Å.

Disulfures cycliques	Longueur du lien	Angle
	S-S (Å)	dièdre CSS/SSC (°)
S ₂ (C:NH) ₂ NH + HI ⁹⁵	2,05	0°
S ₂ (C:NH) (C:S) NH ⁹⁵		0°
S ₂ (C:NH) (C:O) NH ⁹⁵		0°
S ₂ (C:NH) ₂ NH + HCl + 0,5 H ₂ O ⁹⁵		0°

APPENDICE 6

Données cristallographiques de thioamides, thiourées, disulfures et diséléniures

Thiourées et disulfures	Sp.gr. ^a	p.g.s ^b	β	Z ^c	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$(C_6H_5SO_2S)_2$ ⁹⁴	C ₂ h ⁵ -P2 ₁ /c	m.	109°	4	12,30	6,09	20,72
$(C_6H_5SO_2Se)_2$ ⁹⁴	C ₂ h ⁵ -P2 ₁ /c	m.	108°	4	5,54	14,25	23,18
H ₂ NC=SMe ⁸⁸	C ₂ h ⁵ -P2 ₁ /a	m.	99°5'	2	11,062	10,005	7,170
(Me ₂ N) ₂ C=S ⁵⁸ (A)	C _{2v} A2/a	m.	95°30'	4	11,27	12,06	5,55
$((Me_2N)_2C-S)_2^{2+} + 2Cl$ ^{86,190}	D ₂ h ¹⁵ -Pbca	o.b.p.		8	10,54	19,75	8,85
$((Me_2N)_2C-S)_2^{2+} + 2Br \cdot H_2O$ ^{86,190}	C ₂ h ⁴ -P2/c	m.	99.5°	2	8,61	5,12	12,40
$((Me_2N)_2C-S)_2^{2+} + 2I \cdot H_2O$ ^{86,190}	D ₂ h ¹⁰ -Pccn	o.b.p.		4	5,15	16,52	13,39
(CH ₂) ₂ (HN) ₂ C=S ²⁰⁹	C ₂ h ⁵ -P2 ₁ /a	m.	101°18'	4	5,774	14,540	5,801
$((CH)_2(MeN)_2C-S)_2^{2+} + 2Br$ ⁻¹¹⁸	C-P2 ₁ /c	m.		8			
[Me ₂ NC=SS-] ₂ ²²¹	C2/c no 15	m.	99.5°	4	9,66	9,95	11,85
S ₂ (C:NH) (C:S) NH ⁹⁵	C ₂ h ⁵ -P2 ₁ /c	m.	97°	4	4,05	10,59	12,78
S ₂ (C:NH) (C:O) NH ⁹⁵	C ₂ h ⁵ -C2/c ou C _s ⁴ -C/c	m.	95.5°	8	12,50	5,24	14,67
S ₂ (C:NH) ₂ NH + HCl + 0,5 H ₂ O ⁹⁵	C ₂ h ⁵ -C2/c ou C _s ⁴ -C/c	m.	114.5°	8	19,58	5,47	14,34
S ₂ (C:NH) ₂ NH + HI ⁹⁵	D ₂ h ¹⁶ -Pnma	o.b.p.		4	5,38	9,24	13,98

Interprétation des diagrammes de diffraction expliquée par Donnay et *al.*²¹⁰, légende: m., monoclinique; o.b.p.; orthorhombique bipyramidal; a : «space group»; b : p.g.s, point-groupe de symétrie du cristal, c : nombre de coordination.

APPENDICE 7

Conversion des pourcentages molaires en molalité

Espèce oxydée	Espèce réduite	Solvant	Molalité du couple rédox selon les solvants				
			Eau ^a	ACN ^b	DMF ^c	DMSO ^d	EMI-TFSI ^e
(% molaire)			(mole kg ⁻¹)				
4,5	94,5	1	5495,42	2411,69	1354,49	1267,12	253,65
4,5	90,5	5	1054,68	462,85	259,95	243,18	48,68
4,5	85,5	10	499,58	219,24	123,14	115,19	23,06
4,5	80,5	15	314,55	138,04	77,53	72,53	14,52
4,5	75,5	20	222,04	97,44	54,73	51,20	10,25
4,5	70,5	25	166,53	73,08	41,05	38,40	7,69
4,5	65,5	30	129,52	56,84	31,92	29,86	5,98
4,5	60,5	35	103,09	45,24	25,41	23,77	4,76
4,5	55,5	40	83,26	36,54	20,52	19,20	3,84
4,5	50,5	45	67,84	29,77	16,72	15,64	3,13
4,5	45,5	50	55,51	24,36	13,68	12,80	2,56
4,5	40,5	55	45,42	19,93	11,19	10,47	2,10
4,5	35,5	60	37,01	16,24	9,12	8,53	1,71
4,5	30,5	65	29,89	13,12	7,37	6,89	1,38
4,5	25,5	70	23,79	10,44	5,86	5,49	1,10
4,5	20,5	75	18,50	8,12	4,56	4,27	0,85
4,5	15,5	80	13,88	6,09	3,42	3,20	0,64
4,5	10,5	85	9,80	4,30	2,41	2,26	0,45
4,5	5,5	90	6,17	2,71	1,52	1,42	0,28
4,5	0,5	95	2,92	1,28	0,72	0,67	0,13
4,5	0	95,5	2,62	1,15	0,64	0,60	0,12

PM : a : 18,02 g mol⁻¹; b : 41,05 g mol⁻¹; c : 73,09 g mol⁻¹; d : 78,13 g mol⁻¹; e : 390,3 g mol⁻¹.

APPENDICE 8

Diagramme des modifications endo-exothermiques mesurées par DSC pour déterminer les transitions de phases

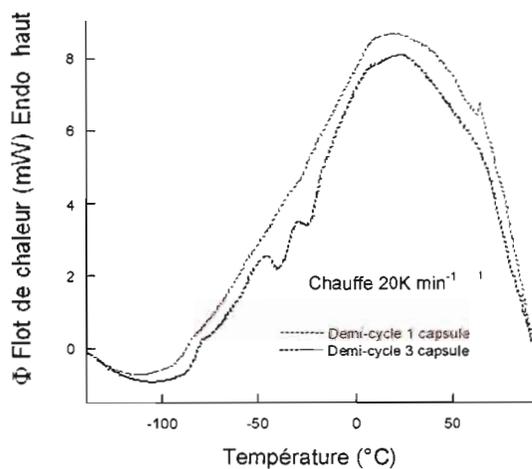


Figure 8.1 DSC d'une capsule d'aluminium vide à 18,5K min⁻¹.

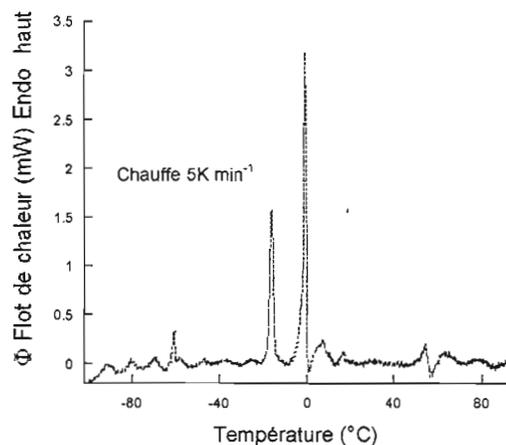


Figure 8.2 DSC pour le N₁₂₂₃-TFSI au premier cycle.

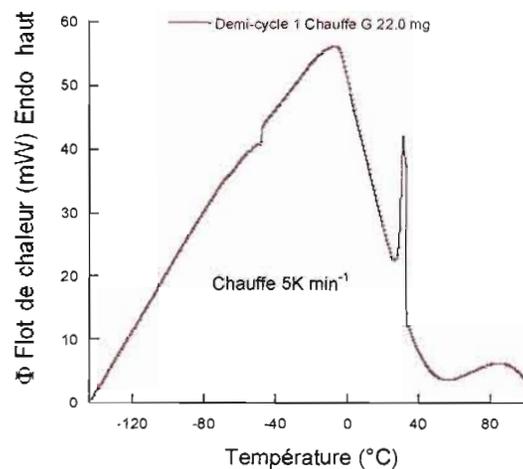


Figure 8.3 Hexaméthylphosphorothioque triamide (G) veilli. Demi-cycle 1 non-lissé.

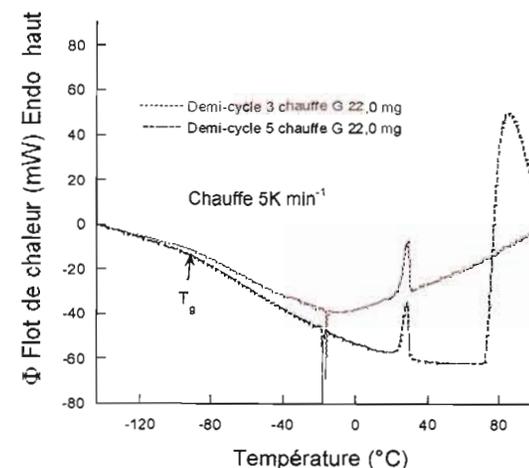


Figure 8.4 Hexaméthylphosphorothioque triamide (G). Demi-cycle 3 et 5 non-lissés.

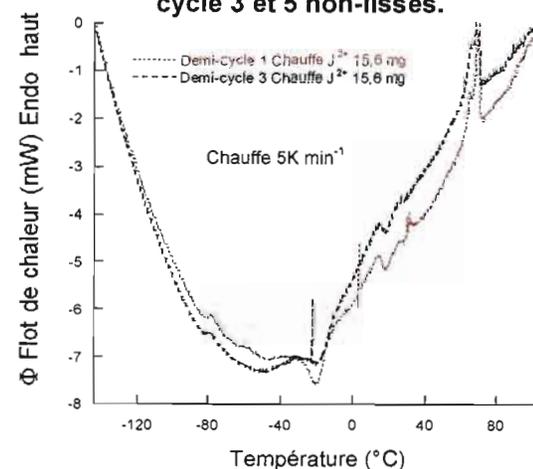


Figure 8.5 Dithiobis(diéthylimidazole-2-thione) bisTFSI (J²⁺).

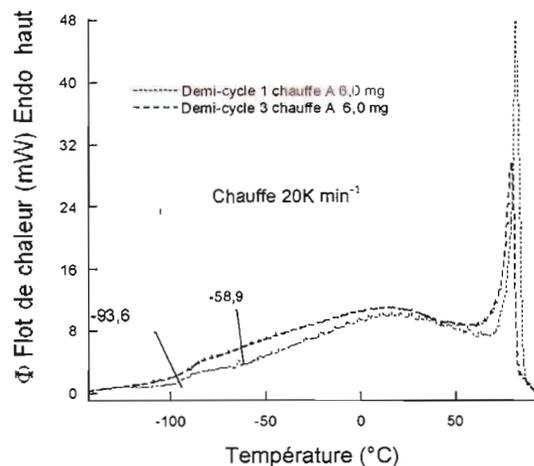


Figure 8.6 Tétraméthylthiourée (A).

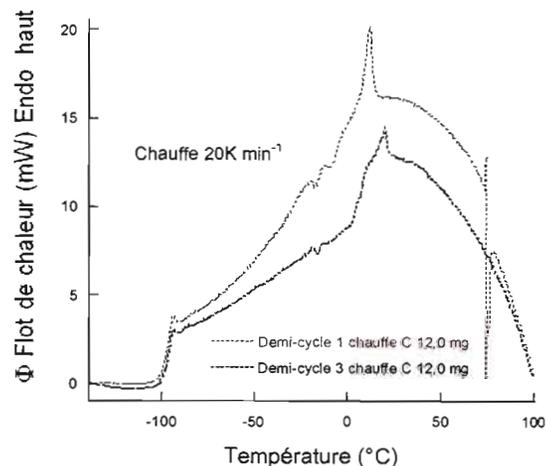


Figure 8.8 1-Diéthyl-3-diméthyl-2-thiourée (C).

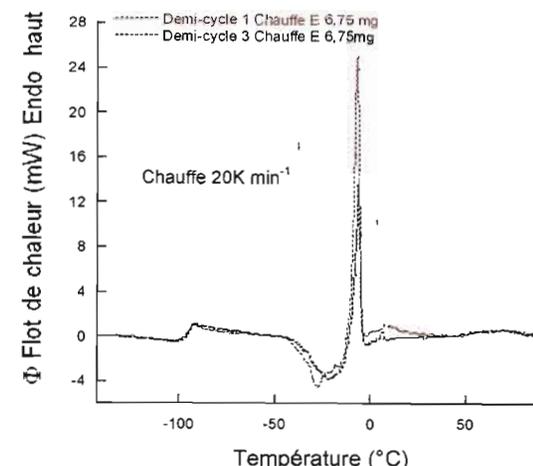
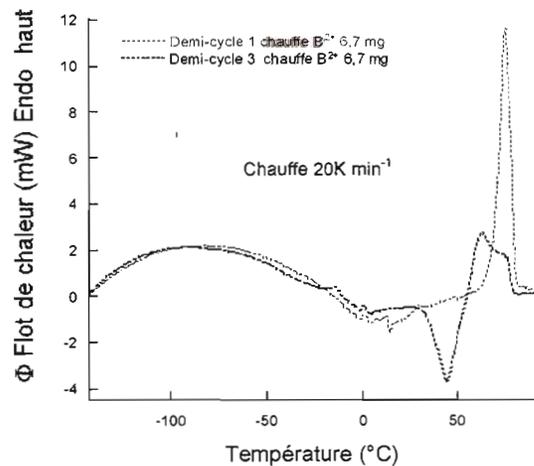
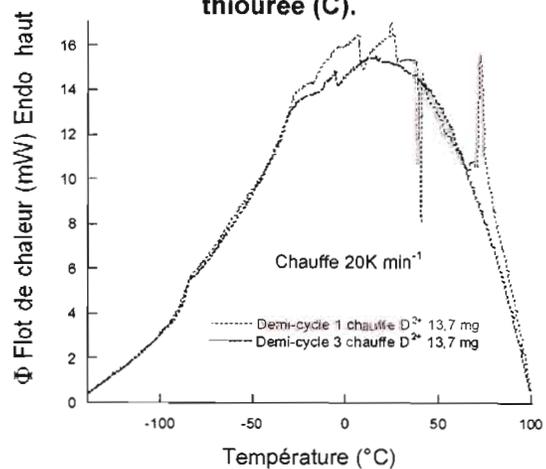
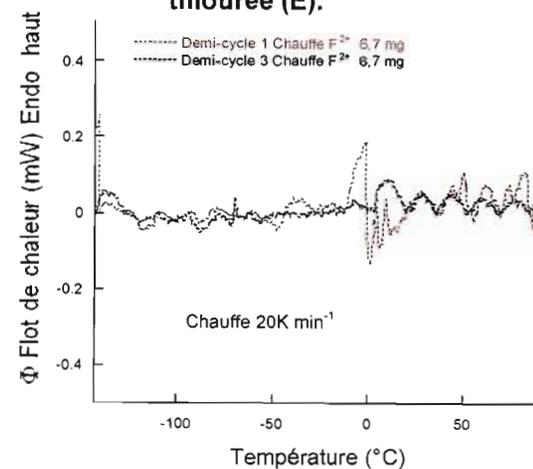


Figure 8.10 1,3-bis-(Éthylméthyl)-2-thiourée (E).

Figure 8.7 Dithiobis(tétraméthyl-formamidium) bisTFSI (B²⁺).Figure 8.9 Dithiobis(1-diéthyl-3-diméthylformamidinium) bis TFSI (D²⁺).Figure 8.11 Dithiobis(1,3-bis-éthylméthyl-formamidinium) bisTFSI (F²⁺).

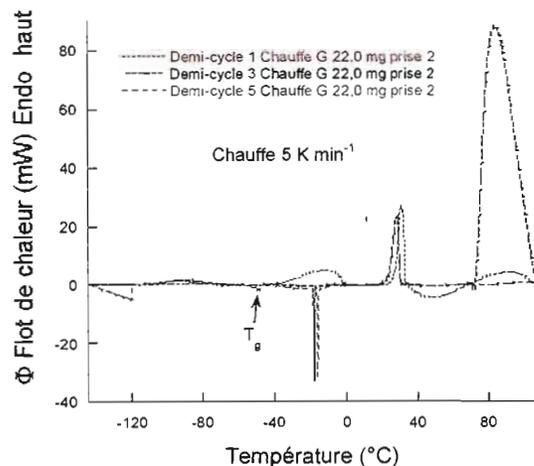


Figure 8.12 Hexaméthylphosphorothioïque triamide (G) (lissé).

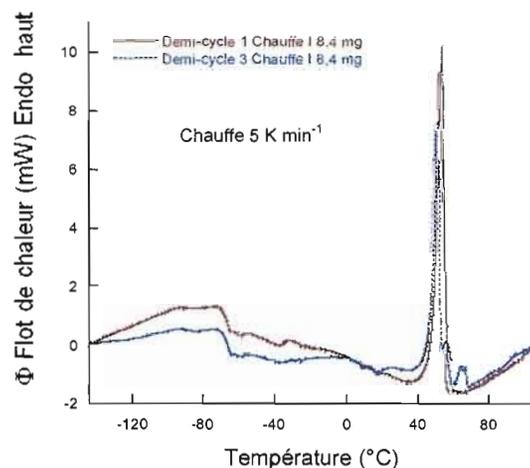


Figure 8.14 Diéthylimidazolidine-2-thione (I).

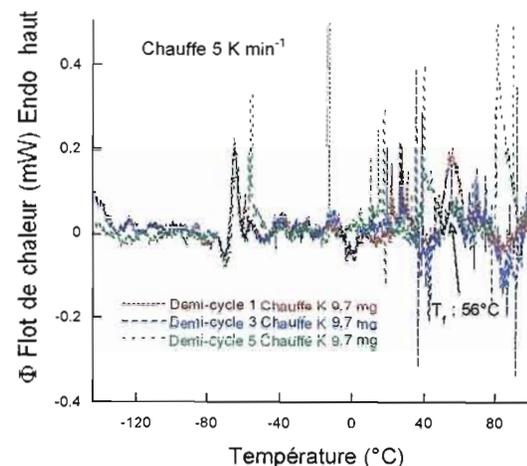


Figure 8.16 1,3-Méthoxypropyl-2-thiourée (K).

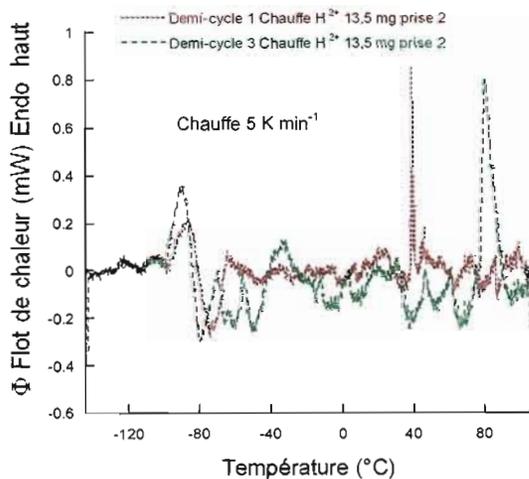


Figure 8.13 Dithiobis(hexaméthylphosphorothioïque triamidium) bis TFSI (H²⁺).

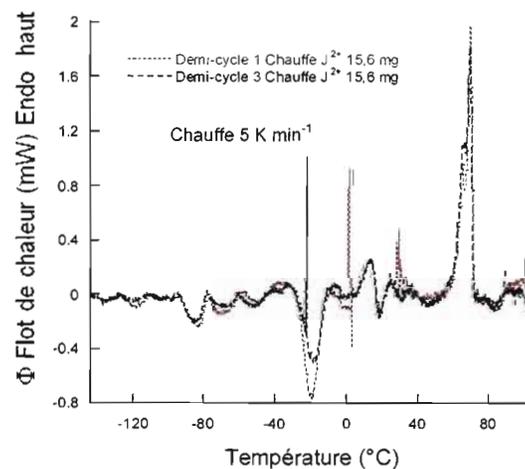


Figure 8.15 Dithiobis(diéthylimidazolidinium) bis TFSI (J²⁺).

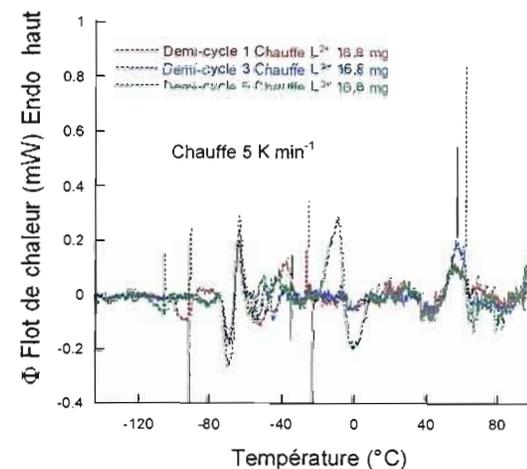
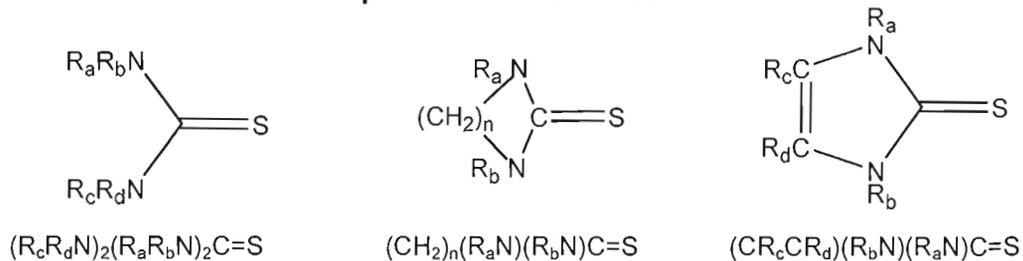


Figure 8.17 Dithiobis(1,3-méthoxypropyl-formamidinium) bis TFSI (L²⁺).

APPENDICE 9

Comparaison des thiourées



Légende:

R: H : Proton; Me : Methyl; Et : Ethyl; Pr-' : prop-1-enyl (-CH=CHCH₃); Pr-''' : prop-3-enyl (-CH₂CH=CH₂); Bu : n-butyl; i-Bu : iso-butyl, s-Bu'' : sec-butyl, t-Bu : ter-butyl; Hex° : cyclohexyl; Benz : Benzyl; Ph : phényl.

Tableau 9.1 Températures de fusion et d'ébullition des thiourées non-cycliques

Thiourées non-cycliques	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C)	
		1 atm ^a	
(Ph ₂ N) ₂ C=S;	194-195 ¹⁶⁹		
Me ₂ NC=SNMe(4-MePh)		310	158-160 ^{(6 mm)⁶⁹}
Me ₂ NC=SNHMe	83-84 ⁶⁶ 85-86 ¹³⁴ , 87-88 ^{172,23}		
(Me ₂ N) ₂ C=S (A)	76-77 ^{66,134} 78-79 ^{149,172}	245 ^{172,23}	
Me ₂ NC=SNMePh	76-77 ⁶⁹		
Et ₂ NC=SNPh ₂	75,5 ¹⁶⁹		
(EtPhN) ₂ C=S	75 ¹⁶⁹		
(Et ₂ N) ₂ C=S	liq. T.P. ¹⁷² visqueux ¹³⁴	264-266 ¹⁷²	
Et ₂ NC=SNMe ₂ (C)	11 ¹⁴⁹		
(EtMeN) ₂ C=S (E)	-7,3 ¹⁴⁹		

a : T_{éb} corrigées à 760 mm Hg à l'aide d'un nomographe pour des mesures à d'autres pressions (Handbook of fine chemicals and laboratory equipment, Aldrich, Canada (2000-2001)).

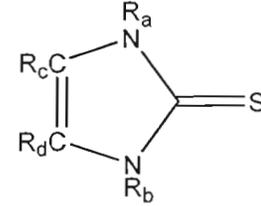
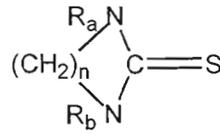
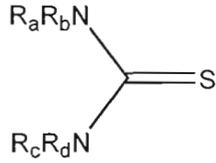
Tableau 9.2 Températures de fusion et d'ébullition de thiourées cycliques
(imidazolidine-2-thione et autres)

Thiourées cycliques	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C)	
		(1 atm) ^a	
(CH ₂) ₂ (Pr="N) ₂ C=S		330-340	140-150 (1,2 mm) ⁴⁵
(CH ₂) ₂ (BuN) ₂ C=S		301-305	141-144 (4 mm) ⁴⁵
(CH ₂) ₃ (PrN) ₂ C=S	204-208 ⁴⁵		
(CH ₂) ₃ (HN) ₂ C=S	207 ⁵² 210-211,5 ⁷⁵		
(CH ₂) ₂ (HN) ₂ C=S	195 ²⁰⁹ 197-200 ^{24,23,75} 196-198 ¹³⁴		
(CH ₂) ₂ (MeN)(HN)C=S	128-130 ⁴⁸		
(CH ₂) ₃ (MeN)(HN)C=S	121-122 ¹⁷³		
(CH ₂) ₂ (MeN) ₂ C=S	111-112 ¹⁷³ 110-113 ⁷⁵		
(CH ₂) ₃ (MeN) ₂ C=S	78,5-79,5 ⁷⁵ 79 ¹⁷³		
(CH ₂) ₄ (MeN) ₂ C=S	63-65 ¹⁷³ 61-63 ⁷⁵		
(CH ₂) ₂ (EtN) ₂ C=S (I)	62-63 ¹⁷³ 53 ^{45,149}		
(CH ₂) ₃ (EtN) ₂ C=S	49,5 ⁴⁵		

a :T_{éb} corrigées à 760 mm Hg à l'aide d'un nomographe pour des mesures à d'autres pressions (Handbook of fine chemicals and laboratory equipment, Aldrich, Canada (2000-2001)).

APPENDICE 10

Températures de fusion et d'ébullition d'urées et de thiourées



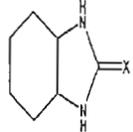
Légende:

X: O:Oxygène; S: Soufre

R: H: Proton; Me: Methyl; Et: Ethyl; Pr': prop-1-enyl (-CH=CHCH₃); Pr'': prop-3-enyl (-CH₂CH=CH₂); Bu: n-butyl; i-Bu: isobutyl; s-Bu'': sec-butyl; tBu: ter-butyl; Hex^o: cyclohexyl; Benz: Benzyl; Ph: phényl.

Urées et Thiourées	X = O			X = S		
	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)
	>300 ⁴⁵			>300 ⁴⁵		
	>300 ⁴⁵					
(CMe) ₂ (HN) ₂ C=X				>300 ²¹¹		

Urées et Thiourées	X = O			X = S		
	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)
(CH ₂) ₁₄ (HN) ₂ C=X	222 ⁵²			230 ⁵²		
(CH ₂) ₅ (HN) ₂ C=X	266 ⁵²			223 ⁵²		
(CH ₂) ₃ (Hex ^o N) ₂ C=X				221-222 ⁴⁵		
(CH ₂) ₆ (HN) ₂ C=X	185 (270) ⁵²			216 ⁵²		
(CMe) ₂ (HN)(MeN)C=X				214-217 ²¹¹		
(CH ₂) ₃ (PrN) ₂ C=X		340	145 (1 mm) ⁴⁵	204-208 ⁴⁵		
(CH ₂) ₃ (BuN) ₂ C=X		320	96-100 (0,1 mm) ⁴⁵			
(CH ₂) ₃ (HN) ₂ C=X	260 ^{52,75}			207 ⁵² 210-211.5 ⁷⁵		
((2-MePh)HN) ₂ C=X	250 ⁸⁰					
(PhHN) ₂ C=X	238.9 ²¹² , 238 ⁸⁰					
(CH ₂) ₂ (HN) ₂ C=X	131 ¹⁷² , 133-135 ²⁴ 130-133 ⁷⁵			195 ²¹¹ 197 ^{24,23,75} 196-198 ¹³⁴		
(Ph ₂ N) ₂ C=X				194-195 ¹⁶⁹		
(CH ₂) ₂ (Pr ^{'''} N) ₂ C=X					330-340	140-150 (1,2 mm) ⁴⁵
(Me) ₂ N[(4-MePh)Me]NC=X					310	158-160 (6 mm) ⁶⁹
(CH ₂) ₂ (BuN) ₂ C=X		305	120-1 (0,9 mm) ⁴⁵		301-305	141-144 (4 mm) ⁴⁵
(Bu ₂ N) ₂ C=X		300	163 (12 mm) ⁸⁰			
(CH ₂) ₄ (HN) ₂ C=X	172 ⁵² 175-177 ⁷⁵			175-177 ¹⁷³ 178 ^{52,173} 179-181 ⁷⁵		

Urées et Thiourées	X = O			X = S		
	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)
(H ₂ N) ₂ C=X	135 ²³ , 133.4 ¹⁶⁸			171-172 ⁶⁶ , 174-177 ²⁴ , 172-181 ¹⁶⁷		
((EtOPh)HN) ₂ C=X				171 ¹⁶⁹		
(CMe) ₂ (iPrN) ₂ C=X				170 ²¹³		
((MeOPh)HN) ₂ C=X				165-166 ¹⁶⁹	216-218 ¹⁶⁹ sub	
	222-223 ⁴⁵			162-163 ⁴⁵		
(Ph) ₂ N(H) ₂ NC=X	189 ⁸⁰					
[(2-MePh)H]N(H) ₂ NC=X	189 ⁸⁰					
[(4-MePh)H]N(H) ₂ NC=X	176 ⁸⁰					
(CH ₂) ₇ (HN) ₂ C=X	159 ⁵²			159 ⁵²		
(PhHN)(H) ₂ NC=X	147,5 ²¹² , 146 ⁸⁰			154 ¹⁶⁹		
(tBuHN) ₂ C=X				159 ^{(sub)66}		
(Me) ₂ N(H) ₂ NC=X	182 ²³ , 178-183 ²⁴ , 181,1 ²¹⁴	275 ²¹⁴		153-155 ¹³⁴ , 159 ¹⁶⁹		
(CH ₂) ₄ (EtN) ₂ C=X		270	81-86 ^{(0,5 mm)173}			
(tBuH)N(H) ₂ NC=X	176,6 ¹⁶⁸ , 171 ⁸⁰					
(sBuH)N(H) ₂ NC=X	166-169 ²³					

Urées et Thiourées	X = O			X = S		
	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)
(CH ₂) ₈ (HN) ₂ C=X	160 ⁵²			151-152 ⁵²		
(CMe) ₂ (MeN) ₂ C=X				147 ²¹³ , 148-149 ²¹¹		
(iPrHN) ₂ C=X				141 ^{23,169}		
(CH ₂) ₉ (HN) ₂ C=X	175-176 ⁵²			138-139 ⁵²		
(iPrH)N(H) ₂ NC=X	154,2 ¹⁶⁸ 108 ⁸⁰					
(iBuH)N(H) ₂ NC=X	141 ²³					
(CMe) ₂ (EtN) ₂ C=X				129 ²¹³		
(CH ₂) ₂ (HN)(MeN)C=X				128-130 ⁴⁸		
(PhMeN) ₂ C=X	124 ⁸⁰					
(PrH)N(H) ₂ NC=X	110 ²³ 107,8 ¹⁶⁸	290 ²¹⁴				
(MeH)N(H) ₂ NC=X	103 ²³ 100,6 ^{214,168} 101 ⁸⁰	301 ²¹⁴		119-121 ^{45,24,167} 119-120 ^{66,134} , 119,3 ¹⁷¹		
(BuH)N(H) ₂ NC=X	96 ²³					
(EtH)N(H) ₂ NC=X	92-93 ²³ 94,6 ²¹⁴ 92 ⁸⁰	305 ²¹⁴		108 ¹⁷² , 110-111 ¹³⁴		
(CH ₂) ₃ (HN)(MeN)C=X	91-92 ¹⁷³			121-122 ¹⁷³		
(CH ₂) ₂ (MeN) ₂ C=X		222, 220, 220	46-49 ^{(0,5 mm)173} (67-68 ^{(2 mm)75} 85 ^{(6 mm)215}	111-112 ¹⁷³ , 110-113 ⁷⁵		
(PhH)N(EtH)NC=X				111-113 ¹⁶⁹		
(tBuH)N(1H)NC=X				107-109 ⁶⁶		
(CMeCH)(HN) ₂ C=X				102-103 ⁴⁸		

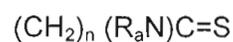
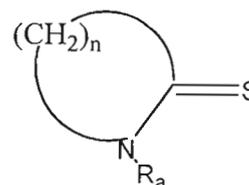
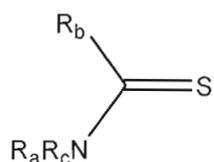
Urées et Thiourées	X = O			X = S		
	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)
(Et) ₂ N(H) ₂ NC=X	75 ²³ , 74 ⁸⁰ , 69,1 ¹⁶⁸	340	94-96 ^{(0,02 mm)23}	101-102 ¹³⁴ , 102 ¹⁷²		
(PhH)N(BuH)NC=X				85 ¹⁶⁹		
(Me) ₂ N(MeH)NC=X	75,5 ²³ , 71,2 ¹⁶⁸			85-86 ¹³⁴ , 87-88 ^{172,23} , 83-84 ⁶⁶		
(CH ₂) ₂ (Pr='N) ₂ C=X	83 ⁴⁵					
[(MeOPr)HN] ₂ C=X (K)				80 ¹⁴⁹		
(CH ₂) ₃ (MeN) ₂ C=X		260, 240, 235	60-61 ^{(0,05 mm)173} , 84-85 ^{(2 mm)75} , 93 ^{(5 mm)215}	78,5-79,5 ⁷⁵ , 79 ¹⁷³		
(Pr='''H)N(H) ₂ NC=X				71-78 ²³		
(Me ₂ N) ₂ C=X (A)	77,3 ¹⁷¹	220, 205	25 ^{(0,1 mm)216} , 91 ^{(18 mm)80}	78-79 ^{149,172} , 76-77 ^{66,134}	245 ^{172,23}	
(EtHN) ₂ C=X	112,5 ²³ , 110,4 ²¹⁴	263 ²³ , 244 ²¹⁴		77,5-77,8 ^{170,167,66} , 76- 77 ¹³⁴		
(PrHN) ₂ C=X	103-104 ²⁴			69,6 ^{170,167} , 71 ²³		
(BuHN) ₂ C=X	72-74 ²³ , 73,7 ¹⁶⁸			63,9 ¹⁷⁰ , 64-66 ¹⁶⁷		
(PhMe)N(Me) ₂ NC=X				76-77 ⁶⁹		
(Ph) ₂ N(Et) ₂ NC=X				75,5 ¹⁶⁹		
(PhEtN) ₂ C=X				75 ¹⁶⁹		
(Ph) ₂ N(Me) ₂ NC=X				72-75 ⁶⁸		
(Pr) ₂ N(H) ₂ NC=X				67 ^{23,169}		

Urées et Thiourées	X = O			X = S		
	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)
(CH ₂) ₄ (MeN) ₂ C=X		245; 233; 240	45-47 ¹⁷³ (0,1 mm) ⁷⁵ , 91-94 (6 mm) ⁷⁵ , 95 (4 mm) ²¹⁵	63-65 ¹⁷³ , 61-63 ⁷⁵		
(MeHN) ₂ C=X	108 ²³ , 101-104 ²⁴ 106,3 ^{214,168} , 107 ⁸⁰	268-270 ²³ 269 ²¹⁴		63,8 ¹⁷¹ , 63,85 ¹⁷⁰ , 62 ^{23,169} , 65 ¹⁶⁷ , 64-65 ⁶⁶		
(CH ₂) ₂ (EtN) ₂ C=X (I)		235, 270	84 (3 mm) ²¹⁵ , 66-67 (0,1 mm) ¹⁷³	62-63 ¹⁷³ , 53 ^{45,149}		
(EtHN)(MeHN)C=X	52-53 ¹⁷²	266-268 ¹⁷²		54 ¹⁷² , 52-54 ¹³⁴		
(CH ₂) ₃ (EtN) ₂ C=X		260; 260; 283 ²³	58-61 (0,1 mm) ¹⁷³ 90-91 (0,9 mm) ⁴⁵	49,5 ⁴⁵		
(EtH)N(Et) ₂ NC=X				46 ¹³⁴		
(Et ₂ N) ₂ C=X		255	123 (12 mm) ⁸⁰	liq. T.P. ¹⁷² visqueux ¹³⁴	264-266 ¹⁷²	
(Et ₂ N)(Me ₂ N)C=X (C)		240	124 (20 mm) ⁸⁰	11 ¹⁴⁹		
(EtMeN) ₂ C=X (E)				-7,3 ¹⁴⁹		

a : T_{éb} corrigées à 760 mm Hg à l'aide d'un nomographe pour des mesures à d'autres pressions (Handbook of fine chemicals and laboratory equipment, Aldrich, Canada (2000-2001)).

APPENDICE 11

Températures de fusion et d'ébullition des R-amides non-cycliques et cycliques



R-amides	X = O		X = S		
	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C) (1atm)	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C) (1atm) ^a	T _{eb} (°C)
(BuHN)C=X(Me)	229 ²³				
(H ₂ N)C=X(<i>t</i> Bu)	154-157 ²⁴				
(H ₂ N)C=X(<i>s</i> Bu)	127-9 ²³				
(H ₂ N)C=X(Me)	82,3 ²³		115-116 ²³		
(H ₂ N)C=X(Pr)					
(H ₂ N)C=X(Pentyl)	101 ²³				
(H ₂ N)C=X(Bu)			94-96		
(H ₂ N)C=X(Et)	80-83 ²⁴				
(EtHN)C=X(Et)				265	79-80 ^{(1 mm) 217}
(<i>t</i> BuHN)C=X(H)				265	67 ^{(1,5 mm) 217}
(MeHN)C=X(<i>i</i> Bu)				230	78,0-78,5 (2,5 mm) 217
(<i>i</i> PrHN)C=X(Me)				230	86,5-87,0 ^{(4 mm) 217}
(<i>i</i> PrHN)C=X(H)				225	70 ^{(1,5 mm) 217}
(MeHN)C=X(Me)	28 ²¹⁸	206 ²¹⁸			
(CH ₂) ₃ (HN)C=X	23-25 ^{23,24}				
(CH ₂) ₃ (EtN)C=X	liq à 25°C ²⁴				
(<i>i</i> PrHN)C=X(<i>i</i> Bu)				102 ²¹⁷	
(<i>t</i> BuHN)C=X(Me)				98,5- 98,82 ²¹⁷	

R-amides	X = O		X = S		
	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C) (1atm)	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C) (1atm) ^a	T _{eb} (°C)
(EtHN)C=X(<i>i</i> Bu)				69-71 ²¹⁷	
(Me ₂ N)=X(Me)	-20 ^{23,24}	164-165 ²¹⁸		70 ²¹⁸	
(Me ₂ N)C=X(Pr)	-40 ²³				
(MeHN)C=X(Et)	-43 ²⁴				

a : T_{eb} corrigées à 760 mm Hg à l'aide d'un nomographe pour des mesures à d'autres pressions (Handbook of fine chemicals and laboratory equipment, Aldrich, Canada (2000-2001)).

APPENDICE 12

Températures de fusion et d'ébullition de disulfures

Disulfure non-cyclique	T _f (°C)	T _{éb} (°C) (1 atm) ^a	T _{éb} (°C)	T _{éb} /T _f
[(MeOBu)S-] ₂	250 ¹⁶⁹			
(H ₂ N _H NC-S-) ₂ (HCl) ₂	173-175 ¹¹¹			
[(MeOPh)S-] ₂	88-90 ¹⁶⁹			
[BenzS-] ₂	71-72 ¹⁶⁹			
[PhS-] ₂	61-62 ¹⁶⁹ 61 ²⁰⁸			
[(4-MePh)S-] ₂	47-48 ¹⁶⁹	340	210-215 ^{(20 mm)¹⁶⁹}	1,91
[(2-MePh)S-] ₂	38-39 ¹⁶⁹			
[PentylS-] ₂		260	119 ^{(7 mm)¹⁶⁹}	
[BuS-] ₂		230	116-118 ^{(20 mm)¹⁶⁹}	
[AcétylS-] ₂	20 ¹⁶⁹	210	105-108 ^{(18 mm)¹⁶⁹}	1,65
[<i>ter</i> -BuS-] ₂	-5 ¹⁶⁹	195	88 ^{(21 mm)¹⁶⁹}	1,75
[PropylS-] ₂		193,5 ¹⁶⁹		
[<i>sec</i> -PropylS-] ₂		177 ¹⁶⁹		
[ÉtoxyS-] ₂		170	67-68 ^{(16 mm)¹⁶⁹}	
[(2-Ethylhexyl)S-] ₂		120-123 ¹⁶⁹		
[MeS-] ₂	-84,7 ¹⁶⁹	240	109,7 ^{(10 mm)¹⁶⁹}	1,91
[HS-] ₂	-89 ⁹⁷			
[EtS-] ₂	-101,5 ¹⁶⁹	154 ¹⁶⁹		2,45

a : T_{éb} corrigées à 760 mm Hg à l'aide d'un nomographe pour des mesures à d'autres pressions (Handbook of fine chemicals and laboratory equipment, Aldrich, Canada (2000-2001)).

APPENDICE 13

Densité et volume molaire ou équivalent de thiourées et disulfures

Tableau 13.1 Densité et volume molaire ou équivalent des thiourées étudiées

Thiourées	$\rho \approx 20-22^\circ\text{C}$ (g cm ⁻³)	PM (g mole ⁻¹)	V_m ou V_{eq} (cm ³ mole ⁻¹)
A (Me ₂ N) ₂ CS	1,17 ^{219,a}	132,23	113
C Me ₂ NCSNET ₂	1,00 ^b	160,28	160
E (MeEtN) ₂ CS	0,87 ^b	160,28	184
G (Me ₂ N) ₃ PS	1,04 ^b	196,27	189
K ((MeOPr)HN) ₂ CS	0,86 ^b	220,33	256

a : à l'état solide; b : travaux de ce mémoire.

Tableau 13.2 Densité et volume équivalent ou molaire d'autres thiourées et thioamides

Composés thiocarbonyles	ρ (g cm ⁻³)		PM (g mole ⁻¹)	V_m ou V_{eq} (cm ³ mole ⁻¹)
	X=O	X=S		
(H ₂ N) ₂ C=X	1,323 ²³	1,335 ²⁴ 1,405 ²³	60,06/ 76,12	45,40/ 57,02;54,18
H ₂ NC=XCH ₃		1,273 ²¹⁹ 1,269	/75,13	/59,02; 59,20
(H ₂ N)C=X(NMe ₂)	1,255 ²³		88,11/104,2	70,21/83,1 ^a
(MeHN) ₂ C=X	1,142 ²³		88,11/104,2	77,2/91,2 ^a
(EtHN) ₂ C=X	1,0415 ²³		116,16/132,2	111,5/127,0 ^a
(H ₂ N)C=X(NHCHCHCH ₃)		1,219 ²³	/156,25	/128,2

a : En posant la même densité que l'urée correspondante comme c'est à peu près le cas pour l'urée et la thiourée.

Tableau 13.3 Densité et volume molaire de deux disulfures de bisTFSI étudiés

Disulfures de bis TFSI'	ρ^a (g cm ⁻³)	PM (g mole ⁻¹)	V_m (cm ³ mole ⁻¹)
L ²⁺ ou (K-K) ²⁺ TFSI ₂	2,27	1000,96	441
J ²⁺ ou (I-I) ²⁺ TFSI ₂	1,50	876,786	585

a : travaux de ce mémoire.

Tableau 13.4 Densité et volume molaire de différents disulfures chargés et non-chargés

Disulfures	ρ (g cm ⁻³)	PM (g mole ⁻¹)	V_m (cm ³ mole ⁻¹)
S ₂ (C:NH) (C:O) NH ²²⁰	1,87	134,18	71,8
S ₂ (C:NH) (C:S) NH ²²⁰	1,84	150,25	81,7
[MeS-] ₂ ¹⁶⁹	0,9599 ^{20/4}	94,20	98,13
S ₂ (C:NH) ₂ NH + HCl + 0,5 H ₂ O ²²⁰	1,71	177,96	104,1
[EtS-] ₂ ¹⁶⁹	1,0626 ^{20/4}	122,25	115,0
[ÉtoxyS-] ₂ ¹⁶⁹	1,0913 ^{20/4}	154,25	141,3
[sec-PropylS-] ₂ ¹⁶⁹	0,9835	150,31	152,8
[PropylS-] ₂ ¹⁶⁹	0,9599 ^{20/4}	150,31	156,6
[PhS-] ₂ ¹⁶⁹	1,353 ^{20/4}	218,34	161,4
[(CH ₃) ₂ NCSS-] ₂ ²²¹	1,42 ²²²	240,43	169,31
[BuS-] ₂ ¹⁶⁹	0,937 ^{20/4}	178,36	190,4
[ter-BuS-] ₂ ¹⁶⁹	0,9226 ^{20/4}	178,36	193,3
Dithiobis(diméthylimidazolium) bisbromure ¹¹⁸	2,029	420,23	207,1
[(Me ₂ N) ₂ C-S-] ₂ ²⁺ + 2 Cl ^{-190,86}	1,57	333,36	212,3
[(Me ₂ N) ₂ C-S-] ₂ ²⁺ + 2 Br·H ₂ O ^{190,86}	2,04	440,28	215,8
[(Me ₂ N) ₂ C-S-] ₂ ²⁺ + 2 I·H ₂ O ^{190,86}	2,47	534,28	216,3
[(SO ₂ C ₆ H ₅) ₂ S-] ₂ ⁹⁴	1,57	346,47	220,7
[(4-MePh)S-] ₂ ¹⁶⁹	1,114	246,39	221,2
[PentylS-] ₂ ¹⁶⁹	0,9221 ^{20/4}	206,41	223,8
[(MeOBu)S-] ₂ ¹⁶⁹	0,9192 ^{20/4}	238,41	259,4
[(SO ₂ C ₆ H ₅) ₂ Se-] ₂ ⁹⁴	1,65	440,26	266,8

Appendice 14

Coefficient d'activité, produit de Walden, viscosité, conductance équivalente et densité des solutions aqueuses de KCl et CsCl

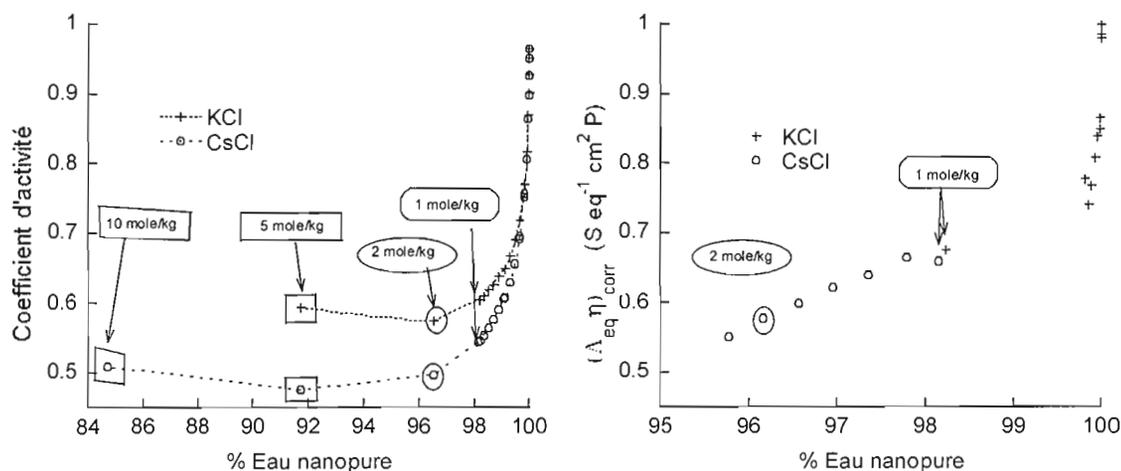


Figure 14.1 Coefficient d'activité et produit de Walden des sels de KCl et CsCl en fonction du pourcentage en eau nanopure à 25°C. Données tirées des références 148 et 149.

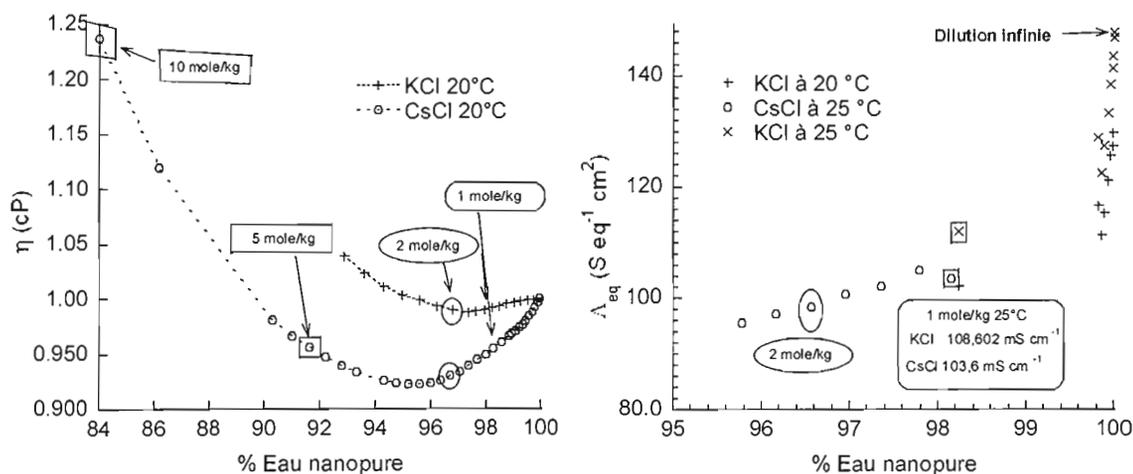


Figure 14.2 Viscosité et conductance équivalente des sels de KCl et de CsCl en fonction du pourcentage en eau nanopure. Données tirées de la référence 148.

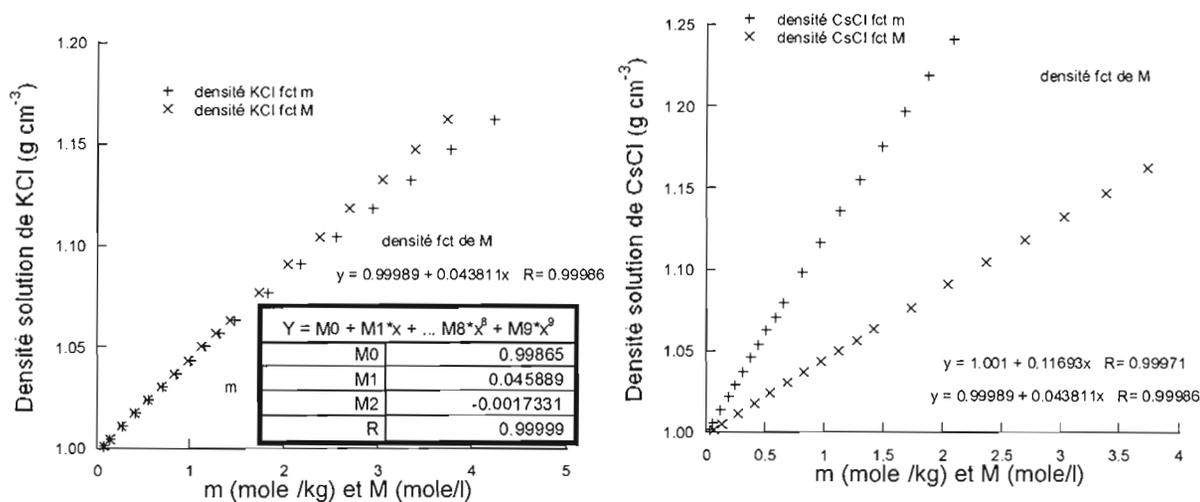


Figure 14.3 Densité des solutions de KCl et de CsCl en fonction de la molalité (m) et de la molarité (M). Données tirées de la référence 148.

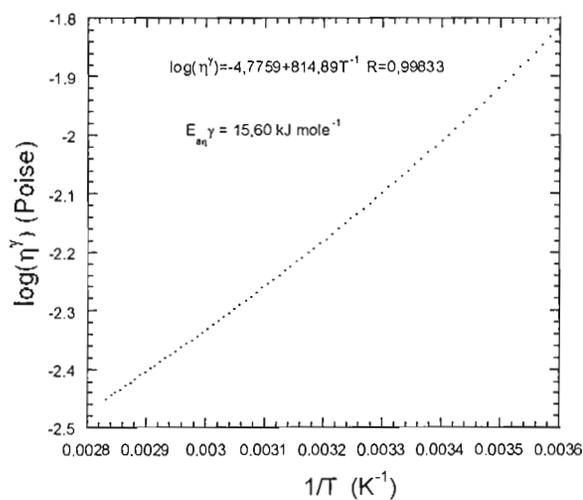
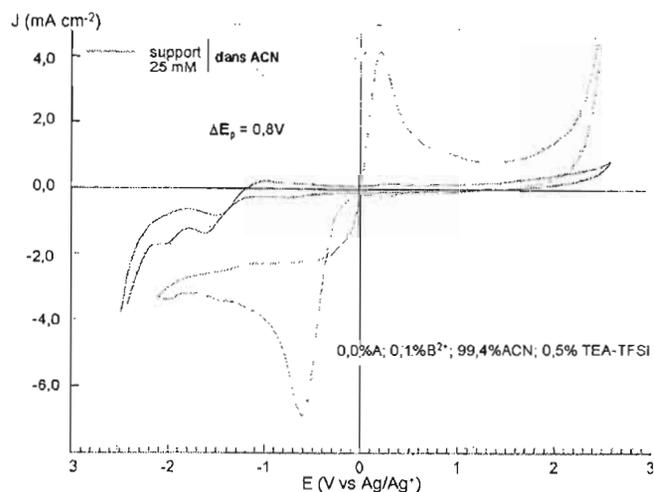


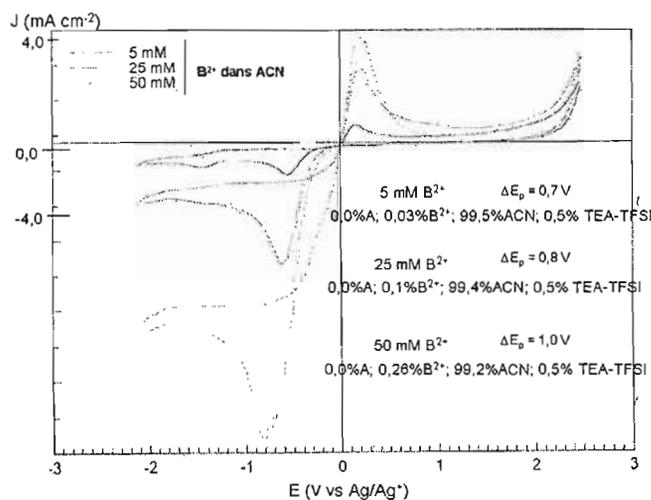
Figure 14.4 Énergie d'activation de la viscosité de l'eau à partir du logarithme de la viscosité de l'eau en fonction de $1/T$. Données tirées du CRC.²³

APPENDICE 15

Études voltampérométriques et de conductivité ionique impliquant le couple A/B^{2+} (Travaux de Desjardins non publiés (1999))



a



b

Figure 15.1 Voltampérométrie cyclique (VC) de B^{2+} dans l'acétonitrile et TEA-TFSI 0,1 M; a : contenant 25 mM de B^{2+} ou le sel support seul, TEA-TFSI 0,1 M; b : à des concentrations de 5, 25 ou 50 mM de B^{2+} . Électrode de platine de surface de 0,025 cm², vitesse de balayage de 100 mV s⁻¹, électrode auxiliaire de platine, réf. : Ag/AgNO₃ (AgNO₃ 0,1 M et TEA-TFSI 0,1 M dans ACN).

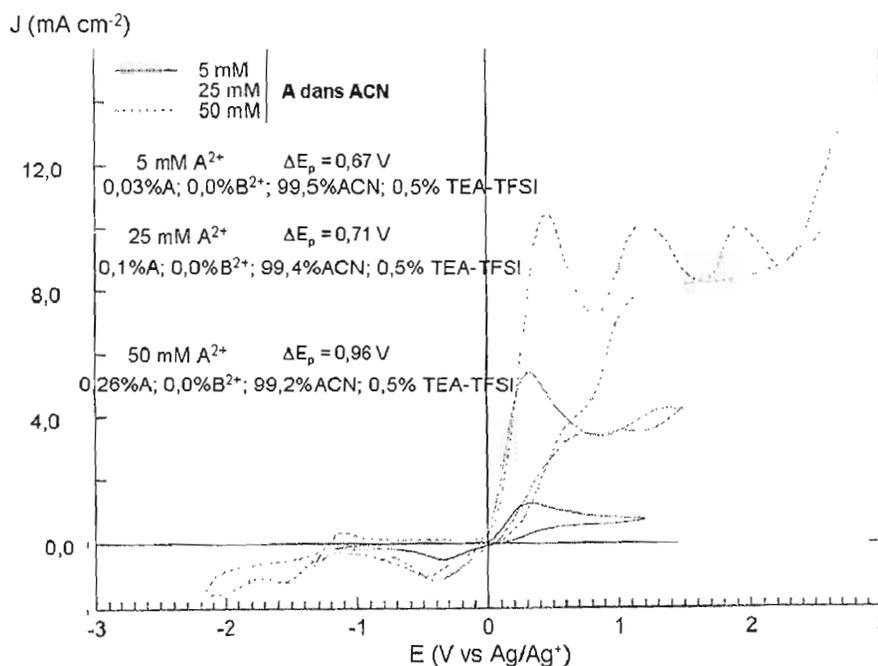


Figure 15.2 Voltampérométrie cyclique (VC) du couple A / B²⁺ dans l'acétonitrile contenant 5, 25 ou 50 mM de A et TEA-TFSI 0,1 M. Électrode de platine de surface de 0,025 cm², vitesse de 100 mV s⁻¹, électrode auxiliaire de platine, réf. : Ag/AgNO₃ (AgNO₃ 0,1 M et TEA-TFSI 0,1 M dans ACN)

Tableau 15.1 Paramètres voltampérométriques tirés des VC (Figures 15.1 et 15.2) pour A ou B²⁺ dans l'acétonitrile ^a.

Tétraméthylthiourée (R ₂ NC=SNR ₂) A et [(A-A) ²⁺ ou B ²⁺ bis(TFSI)] (% molaire) ^b				E _{pa}	E _{pc}	E _{pc} +E _{1/2}	ΔE _p
A	B ²⁺	ACN	TEA-TFSI	(V vs Ag/Ag ⁺)			(V)
0,00%	0,026%	99,46%	0,52%	0,19	-0,56	-0,19	0,74
0,00%	0,130%	99,35%	0,52%	0,20	-0,60	-0,20	0,80
0,00%	0,259%	99,22%	0,52%	0,22	-0,80	-0,29	1,02
0,026%	0,00%	99,46%	0,52%	0,31	-0,36	-0,25	0,67
0,130%	0,00%	99,35%	0,52%	0,31	-0,40	-0,45	0,71
0,259%	0,00%	99,22%	0,52%	0,46	-0,50	-0,20	0,96

a : Pour une électrode de platine de surface de 0,025 cm², vitesse de 100 mV s⁻¹, électrode auxiliaire de platine, réf. : Ag/Ag⁺: Ag/AgNO₃ (AgNO₃ 0,1 M et TEA-TFSI 0,1 M dans ACN); b : % molaire correspondant à 5, 25 et 50 mM de A ou B²⁺ dans l'acétonitrile et 0,1M TEA-TFSI.

Tableau 15.2 ΔE_p tiré du VC¹⁷ pour le couple A/B²⁺ dans le DMF/DMSO 60/40^a

Tétraméthylthiourée (A) (A) et [(A-A) ²⁺ ou B ²⁺ bis(TFSI)] (% molaire) ^b				ΔE_p
A	B ²⁺	DMF/ DMSO 60/40	TEA-TFSI	(V)
0,4%	0,07%	98,8%	0,7%	0,85

a : Pour une électrode de platine, vitesse de 100 mV s⁻¹, électrode auxiliaire de platine, réf : Ag/Ag⁺ Ag/AgNO₃ (AgNO₃ 0,1 M et TEA-TFSI 0,1 M dans DMF/DMSO 60/40); **b** : % molaire correspondant à 50 mM de A et 10 mM de B²⁺ dans le DMF/DMSO 60/40, et TEA-TFSI 0,1 M.

APPENDICE 16

**Études voltampérométriques et de conductivité ionique impliquant le couple
A/B²⁺ (Travaux de Desjardins (1999))¹⁷**

**Tableau 16.1 Conductivité ionique du dithiobis(tétraméthylformamidinium) bisTFSI
(B²⁺) dissous dans le DMF, suivant une augmentation progressive de
l'espèce B²⁺**

Molalité	Espèce oxydée	Solvant	σ
(mole kg ⁻¹)	(% molaire)		(mS cm ⁻¹)
	B ²⁺	DMF	(23°C)
0,00	0,0	100,0	0,3
0,019	0,1	99,9	1,6
0,05	0,4	99,6	4,2
0,15	1,1	98,9	9,5
0,20	1,4	98,6	11,5
0,25	1,8	98,2	13,1

**Tableau 16.2 Conductivité ionique du dithiobis(tétraméthylformamidinium) bisTFSI
(B²⁺) et de l'espèce réduite (A) en solution diluée jusqu'à la limite de la
solubilité**

Espèce réduite (% molaire)	Espèce oxydée (% molaire)	Solvant (% molaire)	σ (mS cm ⁻¹) (23°C)
A	B ²⁺	DMF	
0,0	1,4	98,6	11,5
2,8	1,4	95,8	10,5
4,1	1,4	94,5	10,1
6,7	1,3	91,9	9,9
12,6	1,3	86,1	8,0

a :T_{eb} corrigées à 760 mm Hg à l'aide d'un nomographe pour des mesures à d'autres pressions (Handbook of fine chemicals and laboratory equipment, Aldrich, Canada (2000-2001)).

APPENDICE 17

Potentiel de la pseudo électrode d'argent

La fenêtre de potentiel d'utilisation du EMI-TFSI sans dégradation peut nous donner le potentiel vs ENH du fil d'argent dans EMI-TFSI. En effet, la largeur de la fenêtre est la même peu importe la référence utilisée, soit -1,5 V à 3,0 V pour l'argent et -2 V à 2,5 V vs I^-/I_3^- pour le platine (Tableau 1.2). Le potentiel standard du couple rédox I^-/I_3^- étant de 0,536 V vs ENH²³ dans l'eau à 25°C et à 1 atmosphère, le potentiel de la référence d'argent serait à environ 0,0 V vs ENH.

À cause de trop faibles quantités disponibles de couples rédox, les solutions analysées ont été recyclées en différents mélanges, empêchant l'utilisation d'un couple redox dont le potentiel est connu vs ENH pour standardiser le potentiel de l'Ag pour toutes les proportions en EMI-TFSI. À la Figure 6.13, les deux graphiques pour E_{co} et $E_{1/2}$ montrent la même tendance, indiquant un potentiel d'équilibre moyen (E_{eq}) se situant à $\approx 0,5$ V versus Ag. Ceci montre que le potentiel du fil d'argent est stable dans tous les mélanges de thiourée / EMI-TFSI. Il est vraisemblable que le potentiel de l'Ag dans EMI-TFSI pour les cinq couples étudiés soit le même pour tous les pourcentages en EMI-TFSI. Sur cette hypothèse, le potentiel du fil d'Ag est remplacé par son potentiel vs ENH dans EMI-TFSI pour la Figure 6.13, la Figure 6.11 et la Figure 6.12 pour fin d'analyse comparative des couples rédox.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 WERNER, E. A., J. Chem. Soc., 2180-2191 (1912).
- 2 ORGERET, M. Les piles solaires, le composant et ses applications, Masson (1985).
- 3 BURNSIDE, S.; MOSER, J.-E.; BROOKS, K.; GRÄTZEL, M.; CAHEN, D., J. Phys. Chem. B, 103 9328-9332 (1999).
- 4 BACH, U.; TACHIBANA, Y.; MOSER, J.-E.; HAQUE, S. A.; DURRANT J. R.; GRÄTZEL, M.; KLUG, D. R., J. Amer. Chem. Soc., 121, 7445-7446 (1999).
- 5 HUANG, S. Y.; SCHLICHTHÖRL, G.; NOZIK, A. J.; GRÄTZEL, M.; FRANK, A.J., J. Phys. Chem. B., 101 2576-2582 (1997).
- 6 MATSUMOTO, H.; MATSUDA, T., Electrochemistry (Tokyo, Japan), 70, 190-194 (2002).
- 7 PAPAGEORGIOU, N., ATHANASSOV, Y., ARMAND, M., BONHÔTE, P., PETERSSON, H., AZAM, A.; GRÄTZEL, M., J. Electrochem. Soc., 143, 3099-3108 (1996).
- 8 CARLIN, R. T.; FULLER, J., NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry, 52(Molten Salts: From Fundamentals to Applications), 321-344 (2002).
- 9 BAUMANN, A.; BHARGAVA, Y.; LIU; Z. X.; NEMET, G; WILCOX, J. (Group six), "Photovoltaic technology review", MSE / C226, 6 décembre (2004) (<http://ist-socrates.berkeley.edu/~kammen/C226/Berkeley-C226-PVTechComp.pdf>)
- 10 GRÄTZEL M, J. Photochem. Photobiol A : Chemistry, 164, 3-14 (2004).
- 11 HAGFELDT, A.; GRÄTZEL, M., Acc. Chem. Res., 33, 269-277 (2000).
- 12 MATSUDA, T.; MATSUMOTO, H., Electrochemistry (Tokyo, Japan), 70, 446-448 (2002).
- 13 STEGEMANN, H.; ROHDE, A.; REICHE, A.; SCHNITTKKE, A.; FÜLLBIER, H., Electrochim. Acta, 37, 379-383 (1992).
- 14 DOCHIA, M., Mémoire de maîtrise, Université Concordia, Montréal, Canada (2003).
- 15 MARSAN, B.; BOURGUIGNON, B., "Electrode having a CoS layer thereon, process of preparation, and uses thereof", demande de dépôt formelle de brevet (U.S. 10/970,982: déposé le 25 octobre 2004) et demande de dépôt formelle de brevet (PCT CA2004/001860: déposé le 22 octobre 2004).

-
- 16 RENARD, I., Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, Montréal, Canada (1997).
 - 17 DESJARDINS, M. , Projet de fin d'études au baccalauréat, Université du Québec à Montréal, Canada (1999).
 - 18 BOURGUIGNON, B., Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, Canada (2000).
 - 19 COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; GAUS, P. L., Basic inorganic chemistry, troisième édition, John Wiley, New York, p. 97-99, 133, 219-223, (1995); COTTON, F.A., WILKINSON, G., Advanced inorganic chemistry, a comprehensive text, Interscience publishers, New York, p. 673 (1972).
 - 20 ATKINS, P. W., Physical, Chemistry, Fourth édition, W. H. Freeman and Co, p. 689, 691, 765 (1990).
 - 21 ABRAHAM, M. H.; DUCE, P. P.; PRIOR, D. V.; BARRATT, D. G.; MORRIS, J. J.; TAYLOR, P. J., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1355-1375 (1989).
 - 22 Chemical Properties Handbook, édité par Yaws, C.L. McGraw-Hill, tableaux 22-1 et 22-2 (1999).
 - 23 Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 66ième édition, p.D151, D164, D167-169, D221,D232-D242, E-59-61, E194, F7, F10, F37-38, F165-F169, (1985-86).
 - 24 Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment, Aldrich, Canada (2000-2001).
 - 25 McEWEN A. B.; McDEVITT, S.F.; KOCH, V.R., J. Electrochem. Soc., 144, L84-L86 (1997).
 - 26 BONHÔTE, P., DIAS, A.P., ARMAND, M., PAPAGEORGIOU, N., KALYANASUNDARAM, K., GRÄTZEL, M., Inorg. Chem., 35, 1168-78 (1996).
 - 27 GORDON, C. M., Appl. Catal., A : General, 222, 101-117 (2001).
 - 28 HUDDLESTON, J. G.; VISSER, A. E.; REICHERT, W. M.; WILLAUER, H. D.; BROKER, G. A.; ROGERS, R. D., Green Chem., 3, 156-164 (2001).
 - 29 KAMLET, M. J.; DOHERTY, R. M.; ABOUD, J.-L. M.; ABRAHAM, M. H.; TAFT, R. W., Chemtech, 566-576 (1986).
 - 30 LINERT, W.; CAMARD, A.; ARMAND, M.; MICHAUD, C., Coord. Chem. Rev., 226, 137-141 (2002).

-
- 31 MACFARLANE, D. R. , FORSYTH, S.A., GOLDING, J., DEACON, G. B., *Green Chem.*, 4, 444-448 (2002).
- 32 GOLDING, J.; HAMID, N.; MACFARLANE, D. R.; FORSYTH, M.; FROSYTH, C.; COLLINS, C; HUANG, J., *Chem. Mater*, 13, 558-564 (2001).
- 33 SEDDON, K. R., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 68, 351-356 (1997).
- 34 MATSUMOTO, H.; YANAGIDA, M.; TANIMOTO, K.; KOJIMA, T.; TAMIYA, Y.; MIYAZAKI, Y., *Proceedings - Electrochemical Society*, 99-41(Molten Salts XII), 186-192 (2000).
- 35 MACFARLANE, D. R.; GOLDING, J.; FORSYTH, S.; FORSYTH, M.; DEACON, G. B., *Chem. Commun. (Cambridge)*, 1430-1431 (2001).
- 36 HAGIWARA, R.; MATSUMOTO, K.; NAKAMORI, Y.; TSUDA, T.; ITO, Y.; MATSUMOTO, H.; MOMOTA, K., *Proceedings - Electrochemical Society*, 2002-19 (Molten Salts XIII), 1007-1013 (2002).
- 37 WILKES, J. S.; ZAWOROTKO, M. J., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 13, 965-967 (1992).
- 38 JASTORFF, B.; STOERMANN, R.; RANKE, J.; MOELTER, K.; STOCK, F.; OBERHEITMANN, B.; HOFFMANN, W.; HOFFMANN, J.; NUECHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; FILSER, J., *Green Chem.*, 5, 136-142 (2003).
- 39 DOCHERTY, K. M.; KULPA, C. F., JR., *Green Chem.*, 7, 185-189 (2005).
- 40 GARCIA, M. T.; GATHERGOOD, N.; SCAMMELLS; P. J., *Green Chem.*, 7, 9-14 (2005).
- 41 NAAS, N., MARSAN, B., HAMMANI, A. ARMAND, M., *Projet de fin d'études au baccalauréat, Université du Québec à Montréal, Canada* (2002).
- 42 ABOUD, J. L. M.; ROUSSEL, C.; GENTRIC, E.; SRAIDI, K.; LAURANSAN, J.; GUIHENEUF, G.; KAMLET, M. J.; TAFT, R. W., *J. Org. Chem.*, 53, 1545-1550 (1988).
- 43 BLANKESPOOR, R. L.; DOYLE, M.; SMITH, D.; VAN DYKE, D.; WALDYKE, M. J., *J. Org. Chem.*, 48, 1176-1179 (1983).
- 44 TERAMOTO, S.; KANEDA, M.; AOYAMA, H.; SHIRASU, Y., *Teratology*, 23, 335-342 (1981).
- 45 HUSSAIN, M. H.; LIEN, E. J., *J. Med. Chem.*, 14, 138-144 (1971).

-
- 46 Chemada Fine Chemicals (HaNegrev, Israël), cité par SWATLOSKI, R. P.; HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D., *Green Chem.*, 5, 361-363, (2003).
- 47 ROBERT, P. "Petit Robert un", rédaction dirigée par Rey, A. et Rey-Debove, J., Société du Nouveau Littré (1979).
- 48 RUDDICK, J. A.; NEWSOME, W. H.; NASH, L., *Teratology*, 13, 263-266 (1976).
- 49 JANSSEN, M. J., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 454-463 (1960).
- 50 JANSSEN, M. J., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 464-473 (1960).
- 51 ARBELOT, M.; GUIMON, C.; GONBEAU, D.; PFISTER-GUILLOUZO, G., *J. Mol. Struct.*, 20, 487-494 (1974).
- 52 BEHRINGER, H.; MEIER, H., *Ann. Chem. Liebigs*, 607, 67-91 (1957).
- 53 GOSAVI, R. K.; RAO, C. N. R., *Can. J. Chem.*, 45, 1897-1900 (1967).
- 54 GONDEAU, D.; PFISTER-GUILLOUZO, G., *Tetrahedron*, 31, 459-464 (1975).
- 55 GUIMON, C.; GONDEAU, D.; PFISTER-GUILLOUZO, G.; ASBRINK, L.; SANDSTROM, J., *J. Electron Spectros. Relat. Phenom*, 4, 49-63 (1974).
- 56 PFISTER-GUILLOUZO, G.; GONBEAU, D.; DESCHAMPS, J., *J. Mol. Struct.*, 14, 95-111 (1972).
- 57 GUIMON, C.; GONBEAU, D.; PFISTER-GUILLOUZO, G., *Tetrahedron*, 29, 3399-3405 (1973).
- 58 FERNHOLT, L.; SAMDAL, S.; SEIP, R.; *J. Mol. Struct.*, 72, 217-231 (1981).
- 59 Communication privée du professeur Jean Lessard, Université de Sherbrooke, Canada
- 60 IKEDA, O.; JIMBO, H.; TAMURA, H., *J. Electronal. Chem.*, 137, 127-141 (1982).
- 61 GOSAVI, R. K.; AGARWALA, U.; RAO, C. N. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 235-239 (1967).
- 62 STEWART, W. E.; SIDDALL, T. H. III, *Chem. Rev.*, 70, 517-551, 526 et 541 (1970).
- 63 MARTIN, G. J.; GOUESNARD, J. P.; DORIE, J.; RABILLER, C.; MARTIN, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1381-1384 (1977).
- 64 JENSEN, K. A.; SANDSTROM, J., *Acta Chem. Scand.*, 23, 1911 (1969).

-
- 65 ROGERS, M.T.; WOODBREY, J. C., *J. Phys. Chem.*, 66, 540-546 (1962).
- 66 SULLIVAN, R. H.; PRICE, E., *Org. Magn. Reson*, 7, 143-150 (1975).
- 67 MARTIN, M. L.; FILLEUX-BLANCHARD, M. L.; MARTIN, G. J.; WEBB, G. A., *Org. Magn. Reson.*, 13, 396-402 (1980).
- 68 HANSON, P.; WILLIAMS, D. A. R.; J. C. S., *Perkin Trans. 2*, 15, 2162-2165 (1973).
- 69 ISAKSSON, G.; SANDSTROM, J., *Acta Chem. Scand.*, 24, 2565-2582 (1970).
- 70 ANET, F. A. L.; GHIACI, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6857-6860 (1979).
- 71 WALTER, W.; SCHAUMANN, E.; ROSE, H., *Tetrahedron*, 28, 3233-3239 (1972).
- 72 HAMED, M. M. A.; SALMAN, H. M. A.; EL-GYAR, S. A., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 71, 185-192 (1992).
- 73 LAURENCE, C., BERTHOLOT, M., LE QUESTEL, J.-Y., EL GHOMARI, M. J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2075-2079 (1995).
- 74 IKEDA, O.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, Y.; TAMURA, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 3363-3367 (1984).
- 75 LIEN, E. J.; KUMLER, W. D., *J. Med. Chem.* 11, 214-219 (1968).
- 76 TAKACS, M.; SZABO, K., *Acta Chim. Hung.*, 117, 47-55 (1984).
- 77 KUMLER, W. D., FOHLEN, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1944-1948 (1942).
- 78 SCHAFER, M.; CURRAN C., *Inorg. Chem.*, 5, 265-268 (1966).
- 79 OTTERSEN, T., *Acta Chem. Scand.*, A29, 939-944 (1975).
- 80 BÉGUIN, C.; GÄUMANN, T., *Helv. Chim. Acta*, 41, 1971-1983 (1958).
- 81 BHASKAR, K. R.; GOSAVI, R. K.; RAO, C. N. R., *Trans Faraday Soc.*, 62, 29-38 (1966).
- 82 NIEDZIELSKI, R. J., DRAGO, R. S.; MIDDAUGH, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1694-1697 (1964).
- 83 ROCHON, F. D.; MELANSON, R.; KONG, P. C., *Inorg. Chim. Acta*, 194, 43-50 (1992).

-
- 84 JANULIS, E. P., JR.; ARDUENGO, A. J., III., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3563-3567 (1983).
- 85 BLANKESPOOR, R. L.; DOYLE, M. P.; HEDSTRAND, D. M.; TAMBLYN, W. H.; VAN DYKE, D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 7096-7101 (1981).
- 86 FOSS, O.; JOHNSEN J.; TVEDTEN O., *Acta chem. Scand.*, 12, 1782-1798 (1958).
- 87 BROWN, M. G., *Trans Faraday Soc.*, 55, 694-701 (1959).
- 88 TRUTER, M. R., *J. Chem. Soc.*, 997-1007 (1960).
- 89 KUNCHUR, N. R; TRUTER, M. R., *J. Chem. Soc., Abstracts*, 2551-2557 (1958).
- 90 ZVONKOVA, Z. V.; ASTAKHOVA, L. I.; GLUSHKOVA, V.P., *Kristallografia*, 5, 547-551 (1960).
- 91 HARGITTAI, M.; SAMDAL, S.; SEIP, R., *J. Mol. Struct.*, 71, 147-159 (1981).
- 92 ELCOMBE, M. M.; TAYLOR, J. C., *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24, 410-420 (1968).
- 93 PAULING, L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press (1945), cité dans TRUTER, M. R., *J. Chem. Soc.*, 997-1007 (1960).
- 94 FOSS, O., *Acta Chem. Scand.*, 8, 469-472 (1954).
- 95 FOSS O., TJOMSLAND, O., *Acta Chem. Scand.*, 10, 869-871 (1956).
- 96 MAAS, G.; STANG, P. J., *J. Org. Chem.*, 46, 1606-1610 (1981).
- 97 STEVENSON, D.P.; BEACH, J.Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2872-2876 (1938).
- 98 BOWEN, H. J. M., *Trans Faraday Soc.*, 50, 452-463 (1954).
- 99 MISHRA, B.; MAITY, D. K.; PRIYADARSINI, K. I.; MOHAN, H.; MITTAL, J. P., *J. Phys. Chem. A*, 108, 1552-1559 (2004).
- 100 GARLYAUSKAYTE, R. Y.; BEZDUDNY, A. V.; MICHOT, C.; ARMAND, M.; YAGUPOLSKII, Y. L.; YAGUPOLSKII, L. M., *J. C. S., Perkin Trans. 1*, 1887-1889 (2002).
- 101 GOLDING, J. J.; MACFARLANE, D. R.; SPICCIA, L.; GOLDING, J. J.; FORSYTH, M.; SKELTON, B. W.; WHITE, A. H., *Chem. Commun.*, 1593-1594 (1998).
- 102 MCFARLANE, D. R.; SUN, J.; GOLDING, J.; MEAKIN, P.; FORSYTH, M., *Electrochim. Acta*, 45, 1271-1278 (2000).

-
- 103 BARD, A. J.; FAULKNER, L.R., *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, p.112, 232, 429, 431, 464 (1980).
- 104 EVANS, D. H.; O'CONNELL, K. M.; PETERSEN, R. A.; KELLY, M. J., *J. Chem. Educ.*, 60, 290-293 (1983).
- 105 SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, West Sussex (England), p.31,199, 220, 225 (1985).
- 106 COLLINGS, P., AL-MALLAH, K., STEDMAN, G. J., *J. Chem. Soc., Perkin trans 2*, 1734-1736, (1975).
- 107 WERNER, E. A., *J. Chem. Soc.*, 2166-2180 (1912).
- 108 PREISLER, P. W.; BERGER, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 322 (1947).
- 109 BIERBACH, U.; BARKLAGE, W.; SAAK, W.; POHL, S., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 47, 1593-1601 (1992).
- 110 PO, H. N.; ERAN, H.; KIM, Y.; BYRD, J., *Inorg. Chem.*, 18, 197-201 (1979) .
- 111 ZATKO, D. A., KRATOCHVIL, B., *Anal. Chem.*, 40, 2120-2123 (1968).
- 112 SAUERBRUNN, R. D.; SANDELL, E. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3554-3556 (1953).
- 113 FICHTER, F.; WENK, W., *Ber.*, 45, 1373-1383 (1912).
- 114 FICHTER, F., BRAUN, F., *Ber.*, 47, 1526-1535 (1914).
- 115 RAPER, E. S.; WILSON, J. D.; CLEGG, W., *Inorg. Chim. Acta*, 194, 51-55 (1992).
- 116 YAMAGUCHI, A.; PENLAND, R. B.; MIZUSHIMA S.; LANE, T. J.; CURRAN, C.; QUAGLIANO, J. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 527-529 (1958).
- 117 WILLIAMS, D. L. H., *J. Chem. Soc, Perkin Trans 2*, 128-32 (1977).
- 118 ARDUENGO, A. J.; BURGESS, E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2376-2378 (1977).
- 119 ARDUENGO, A. J.; BURGESS, E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5020-5021 (1976).
- 120 DEVILLANOVA, F. A.; VERANI, G., *Tetrahedron*, 37,1803-1808 (1981).
- 121 WANG, W.-F.; SCHUCHMANN, M. N.; SCHUCHMANN, H.-P.; KNOLLE, W.; VON SONNTAG, J.; VON SONNTAG, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 238-245 (1999).

-
- 122 CHAMBERS, J. Q. Organic sulfur compounds, chapter XII-3, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, volume XII, A. J. Bard et H. Lund éditeurs, M. Dekker inc., New York, p. 329-502, (1973).
- 123 CRANK, G.; MURSYIDI, A., J. Photochem. Photobiol., A, 64, 263-271 (1992).
- 124 SCHÖNEICH, C., Nukleonika, 45, 51-54 (2000).
- 125 JOERGENSEN, K. A.; EL-WASSIMY, M. T. M.; LAWESSON, S. O., Tetrahedron, 39, 469-474 (1983).
- 126 KOCHHAR, K. S.; COTTRELL, D. A.; PINNICK, H. W., Tetrahedron Lett., 24, 1323-1326 (1983).
- 127 ALPER, H.; KWIATKOWSKA, C.; PETRIGNANI, J. F.; SIBTAIN, F., Tetrahedron Lett., 27, 5449-5450 (1986).
- 128 BERNSTEIN, P.; HULL, M. N., J. Electroanal. Chem., 28, A1-A5 (1970).
- 129 CHAMBERS, J. Q.; MOSES P.R.; SHELTON, R.N. COFFEN, D.L., J. Electroanal. Chem., 38, 245-248 (1972).
- 130 MOSES, P. R.; CHAMBERS, J. Q.; SUTHERLAND, J. O.; WILLIAMS, D. R., J. Electrochem. Soc., 122, 608-615 (1975).
- 131 DOYLE, M. P., HEDSTRAND, D. M., J. Chem. Soc., Chem. Comm., 643-644 (1977).
- 132 XU, S., Environnemental fate of ethylenethiourea, Environnemental monitoring & pest management, Department of pesticides regulation, Sacramento, 830 K Street CA, 95814-3510, USA, 25 octobre, 9 p. (2000).
- 133 ZWEIG, A.; HOFFMANN, A. K., J. Org. Chem, 30, 3997 (1965) cité par CHAMBER, J. Q. Organic sulfur compounds, chapter XII-3, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, volume XII, A. J. Bard et H. Lund éditeurs, M. Dekker inc., New York, 329-502, (1973).
- 134 PREISLER, P. W., J. Am. Chem. Soc., 71, 2849-2852 (1949).
- 135 Travaux non publiés en complément de DESJARDINS, M., Projet de fin d'études au baccalauréat, Université du Québec à Montréal, Canada (1999).
- 136 GRITZNER, G.; KÛTA, J., Pure Appl. Chem, 56, 461-466 (1984).
- 137 RAO, D. N. R. ; SYMONS, M. C. R., Chem. Phys. Lett., 93, 495-498 (1982).
- 138 BALDWIN, M.; MACCOLL, A.; KIRKIEN-KONASIEWICZ, A.; SAVILLE, B., Chem. Ind., 286-287 (1966).

-
- 139 COWLEY, A. H.; LATTMAN, M.; STICKEN, P. M.; VERKADE, J. G., *Inorg. Chem.*, 21, 543-549 (1982).
- 140 COLOMBAN, P.; NOVAK, A., J., *Mol. Struct.*, 177, 277-308 (1988).
- 141 MORTIMER, R. G., *Physical Chemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing, p 910, 912, 920 (1993).
- 142 HÉRINO, R., *J. Chem. Phys.*, 74, 3016-3024 (1981).
- 143 MARSAN, B., Notes de cours de Chimie Physique III - Électrochimie CHI 2420 Université du Québec à Montréal, Chapitre 1, Automne (1999).
- 144 XU, W.; COOPER, E.I.; ANGELL, C. A., *J. Phys. Chem. B.*, 107, 6170-6178 (2003).
- 145 ELIAS, A. M., ELIAS, M. E., *Molten Salt Forum*, 5-6(Molten Salt Chemistry and Technology 5), 617-620 (1998).
- 146 YOSHIZAWA, M.; XU, W.; ANGELL, C. A.; *J. Am. Chem. Soc.*; 125; 15411-15419 (2003).
- 147 VIDEA, M.; ANGELL, C. A.; *J. Phys. Chem. B.*, 103; 4185-4190 (1999).
- 148 *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 85 édition, p.5-91;5-92; 5-97-101; 8-73-84; 8-58-72 (2004-2005).
- 149 Travaux de ce mémoire.
- 150 FULLER, J.; CARLIN, R. T.; OSTERYOUNG ,R. A., *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3881-3886 (1997).
- 151 ANGELL C. A, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 92, 6675-6682 (1995).
- 152 ANGELL, C. A., *Chem. Rev.*, 102, 2627-2650 (2002).
- 153 HAYASHI, A.; YOSHIZAWA, M.; ANGELL, C. A.; MIZUNO, F.; MINAMI, T.; TATSUMISAGO, M., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6, E19-E22 (2003).
- 154 ANGELL, C. A.; RICHARDS, B. E.; VELIKOV, V., *J. Phys.: Condens. Matter*, 11, A75-A94 (1999).
- 155 GUO, Q.; PARK, C. B.; XU, X.; WANG, J., PPS-19, Melbourne, Australia, July 7-10, (2003).
- 156 WILLIAMS, M. L.; LANDEL, R. F.; FERRY; J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701-3707 (1955).

-
- 157 ANGELL, C. A., J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 102, 171-185 (1997).
- 158 MCLIN, M.; ANGELL, C. A., J. Phys. Chem., 92, 2083-2086 (1988).
- 159 SHARMA, S., Synthesis, 803-820 (1978).
- 160 GOUIN, P., Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, Montréal, Canada, p.37-40, 73 (2003).
- 161 DINSDALE, A.; MOORE, F., Viscosity and its measurement, publié pour The institute of Physics and the Physical Society par Chapman and Hall, p.32 (1962).
- 162 <http://course1.winona.edu/rkopitzke/341/PMMA%20Project20lab.html>.
- 163 ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H., "Comprehensive treatise of electrochemistry, Electrodeics : Experimental technics, vol 9, édité par YEAGER, E, BOCKRIS, J. O'M., CONWAY, B. E. et SARANGAPANI, S., Plenum Press, New York (1984).
- 164 CONWAY, B. E; MACDOUGALL, B.; ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H., J. Electrochem. Soc., Faraday Trans. I, 68, 1566-1568 (1972).
- 165 CHEN, P.; McCREERY, R. L., Anal. Chem., 3958-3965 (1996).
- 166 KINOSHITA, K., Carbon, Electrochemical and physicochemical properties, John Wiley & son, New York, chapitre 5, p. 226-291 (1988).
- 167 DELLA GATTA, G.; JOZWIAK, M.; BRUNETTI, B.; ABATE, L., J. Chem. Thermodyn., 32, 979-997 (2000).
- 168 DELLA GATTA, G.; FERRO, D., Thermochim. Acta, 122, 143-152 (1987).
- 169 GRASSELLI, J. G.; Handbook of data organic compounds, 2ième édition, CRC Press, vol 6 à 10 (1990).
- 170 TERENCE, L.; PIACENTE, V.; Thermochim. Acta, 235, 61-66 (1994).
- 171 FERRO, D.; MARTINO, R.; DELLA GATTA, G., J. Chem. Thermodyn., 26, 183-190 (1994).
- 172 HEILBRON, I.; BUNBURY, H. M. E., Dictionary of Organic Compounds.Vol. 3, Oxford University Press, London (1946) cité dans Bogatsky, A. V. et al., Synthesis comm., 136 (1984).
- 173 LI, C.-D.; MELLA, S. L.; SARTORELLI, A. C.; J. Med. Chem., 24, 1089-1092 (1981).

-
- 174 SHAABAN, S. M.; EL-SAYED, B. A.; SHABANA, A. A.; HASSAN, A. M., *Mater. Lett.*, 21, 255-258 (1994).
- 175 BORDWELL, F. G.; ALGRIM, D. J.; HARRELSON, J. A. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 5903-5904 (1988).
- 176 HAGIWARA, R.; MATSUMOTO, K.; NAKAMORI, Y.; TSUDA, T.; ITO, Y.; MATSUMOTO, H.; MOMOTA, K., *J. Electrochem. Soc.*, 150, D195-D199 (2003).
- 177 Communication privée des travaux du LIME, Université de Montréal.
- 178 TIYAPIBOONCHAIYA, C.; MACFARLANE, D. R.; SUN, J.; FORSYTH, M., *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 1906-1911 (2002).
- 179 MATSUMOTO, H.; KAGEYAMA, H.; MIYAZAKI, Y., *Proceedings - Electrochemical Society, 2002-19 (Molten Salts XIII)*, 1057-1065 (2002).
- 180 HAGIWARA, R.; HIRASHIGE, T.; TSUDA, T.; ITO, Y., *J. Fluorine Chem.*, 99, 1-3 (1999).
- 181 UE, M.; TAKEDA, M.; TORIUMI, A.; KOMINATO, A.; HAGIWARA, R.; ITO, Y., *J. Electrochem. Soc.*, 150, A499-A502 (2003).
- 182 RENARD, I, LI, H, MARSAN, B., *Electrochim. Acta*, 48, 831-844 (2003).
- 183 WANG, J.; TIAN, Y.; ZHAO, Y.; ZHUO, K., *Green Chem.*, 618-622 (2003).
- 184 HEINTZ, A.; KLASSEN, D.; LEHMANN, J. K., *J. Solution Chem.*, 31, 467-476 (2002).
- 185 Notes de synthèse du Dr. Amer Hammami du LIME qui a synthétisé les sels.
- 186 GERISCHER, H., GOBRECHT, J., *Ber. Bursenges. Phys. Chem.*, 80, 327-330 (1976).
- 187 LI, H., travaux non publiés, Université du Québec à Montréal, (1996).
- 188 MARSAN, B., Thèse de doctorat, INRS-Énergie et Matériaux, Université du Québec, Varennes (1988).
- 189 GRÄTZEL M, J. *Photochem. Photobiol. C : Photochem. Rev.* 4, 145-153 (2003).
- 190 FOSS O., JOHNSEN, J., *J. Acta Chem. Scand.* 11, 186 (1957).
- 191 PAYMENT, F., Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, Montréal, Canada (2003)

-
- 192 MORIN, S., Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, Montréal, Canada (2005)
- 193 XIAO, L.; WILKES, J. S.; JOHNSON, K. E., Proceedings - Electrochemical Society, 2002-19(Molten Salts XIII) (2002).
- 194 SHELDON, R., Chem. Comm., 23, 2399-2407 (2001).
- 195 SHELDON, R., Chem. Comm., 23, 2399-2407 (2001); EVERY, H. *et al.*, J. Mater. Chem., 11, 3031-3036 (2001) c) HUDDLESTON, J. G. *et al.*, Green Chem., 3, 156-164. (2001); UE, MAKOTO *et al.*, J. Electrochem. Soc., 150, A499-A502 (2003).
- 196 EVERY, H. A.; BISHOP, A. G.; MACFARLANE, D. R.; ORAEDD, G.; FORSYTH, M., J. Mater. Chem., 11, 3031-3036 (2001).
- 197 HAGIWARA, R.; MATSUMOTO, K.; TSUDA, T.; KOHARA, S.; SUZUYA, K.; ITO, Y., in Proceedings of the 6th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology. p. 136-138. Shanghai University Press, Shanghai (2001).
- 198 FORSYTH, S. A.; BATTEN, S. R.; DAI, Q.; MACFARLANE, D. R., Austr. J. Chem., 57, 121-124 (2004).
- 199 SUN, J. ; MACFARLANE, D. R.; FORSYTH, M., Ionics, 3, 356-362 (1997).
- 200 MATSUMOTO, H.; KAGEYAMA, H.; MIYAZAKI, Y., Chem. Commun., 1726-1727 (2002).
- 201 MATSUMOTO, H.; MATSUDA, T.; TSUDA, T.; HAGIWARA, R.; ITO, Y.; MIYAZAKI, Y., Chem. Lett., 26-27 (2001).
- 202 MATSUMOTO, H.; KAGEYAMA, H.; MIYAZAKI, Y., Chem. Lett., 182-183 (2001).
- 203 MATSUMOTO, H.; YANAGIDA, M.; TANIMOTO, K.; NOMURA, M.; KITAGAWA, Y.; MIYAZAKI, Y., Chem. Lett., 922 (2000).
- 204 SAKAEBE, H.; MATSUMOTO, H., Electrochemistry Communications, 5, 594-598 (2003).
- 205 COUPER, E. I.; ANGEL, C. A., Solid State Ionics, 18-19, 570-576 (1986).
- 206 MATSUMOTO, H.; YANAGIDA, M.; TANIMOTO, K.; NOMURA, M.; KITAGAWA, Y.; MIYAZAKI, Y., Chem. Lett., 922-923 (2000).
- 207 MATSUMOTO, K.; HAGIWARA, R.; ITO, Y., J. Fluorine Chem., 115, 133-135 (2002).
- 208 KOCH, H. P., J. Chem.Soc., 394-401 (1949).

-
- 209 WHEATHLEY, P.J., *Acta Cryst.*, 6, 369-377 (1953).
- 210 DONNAY, J. D. H.; ONDICK, H. M. (général éditeur), *Crystal data, Determinative tables*, troisième édition, volume I: Organic compounds, American crystallographic association committee for the joint ACA-NBS crystal project, publié conjointement par U.S Department of Commerce, National Bureau of Standards et Committee on Powder Diffraction Standards (USA) (1972).
- 211 KJELLIN, G.; SANDSTROM, J., *Acta Chem. Scand.*, 23, 2879-2887 (1969).
- 212 FERRO, D.; DELLA GATTA, G., *Thermochim. Acta*, 122, 189-195 (1987).
- 213 KUHN, N.; KRATZ, T., *Synthesis*, 561-562 (1993).
- 214 FERRO, D.; BARONE, G.; DELLA GATTA, G.; PIACENTE, V., *J. Chem. Thermodyn.*, 19, 915-923 (1987).
- 215 BOGATSKY, A. V.; LUKYANENKO, N. G. ; KÍRÍCHENKO, T. I., *Synthesis*, 464 (1982).
- 216 JARVA, M., *Finn. Chem. Lett.*, 96-99 (1977).
- 217 LAPLANCHE, L.; ROGERS, M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 337-341 (1964).
- 218 CRANK, G.; MURSYIDI, A., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 53, 301-310 (1990).
- 219 INAGAKI, S.; MURATA, S.; SAKIYAMA, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 2808-2813 (1982).
- 220 FOSS O., TJOMSLAND, O., *Acta Chem. Scand.*, 10, 871 (1956).
- 221 MAROY, K., *Acta Chem. Scand.*, 19, 1509 (1965).
- 222 YAMADA & MIZUNO, *Kogyo Kwagaku zasshi (Journal of Chemical Industry, Japan)*, 44, 708 (1941).