

Comportement électrochimique des lanthanides dans les liquides ioniques

1. Contexte

Terres Rares

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRIUM	PRASEODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM

+ Y et Sc

Consommation mondiale : 120 000 tonnes/an

Taux de recyclage < 1%

Liquides ioniques

Milieux liquides dont la température de fusion est inférieure à 100 °C, composés d'un cation organique et d'un anion

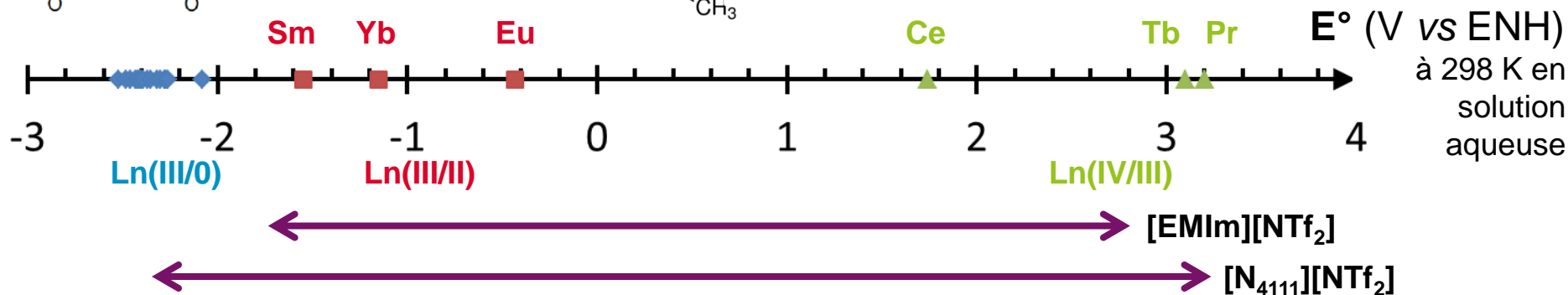
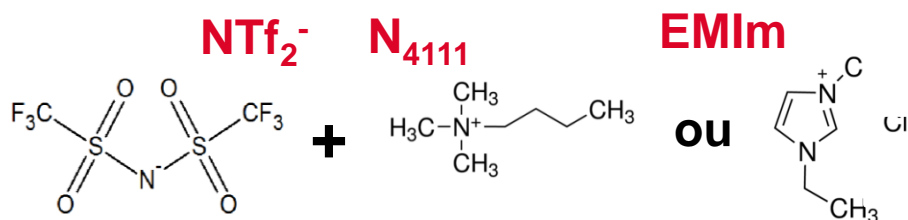
Avantages

- Non volatils, non inflammables
- Large fenêtre électrochimique

Contraintes

- Hygroscopie
- Viscosité

Choix des liquides ioniques pour cette étude



Objectifs

Vérifier ces fenêtres électrochimiques

- Étude du comportement des électrodes
- Phénomènes d'électrochimie interfaciale

Étudier les couples Ln(III/II) et Ln(IV/III)

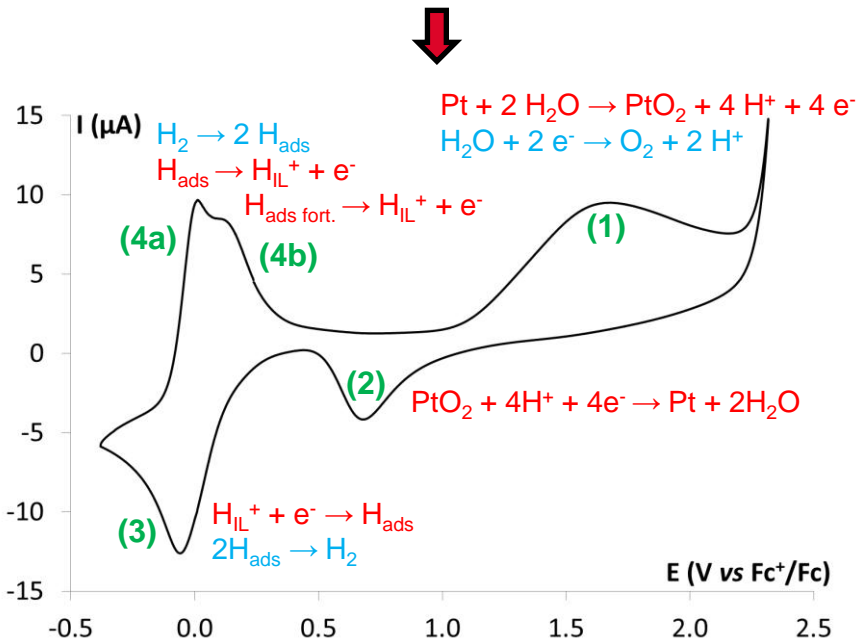
- Comportement électrochimique
- Structures des complexes en solution

Comportement électrochimique des lanthanides dans les liquides ioniques

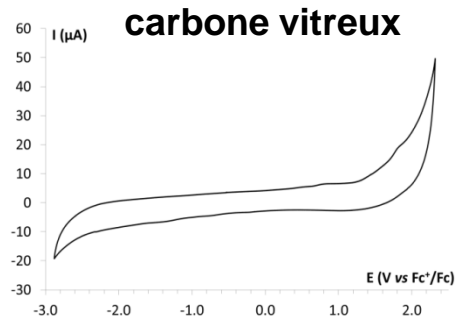
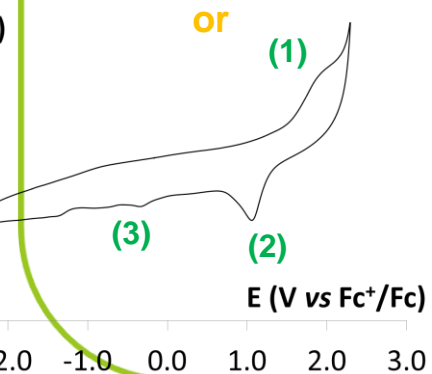
2. Résultats

Électrode usuelles dans [N₄₁₁₁][NTf₂] seul

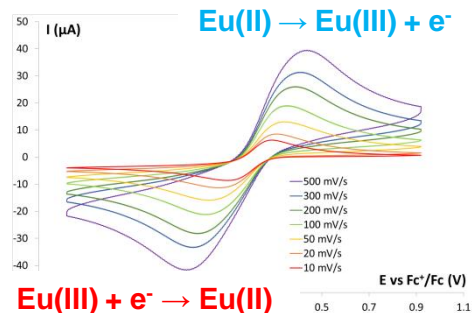
Étude de l'influence de [H₂O] et [H⁺] sur platine



or



Comportement électrochimique du couple Eu(III)/Eu(II) dans [EMIm][NTf₂]



Couple quasi-réversible

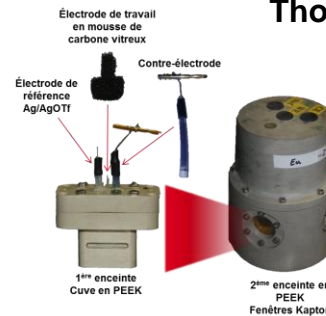
$$E^{0'} \approx \frac{E_p^{ox} + E_p^{red}}{2} = 0,18 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$$

E⁰ diminue quand [H₂O] augmente

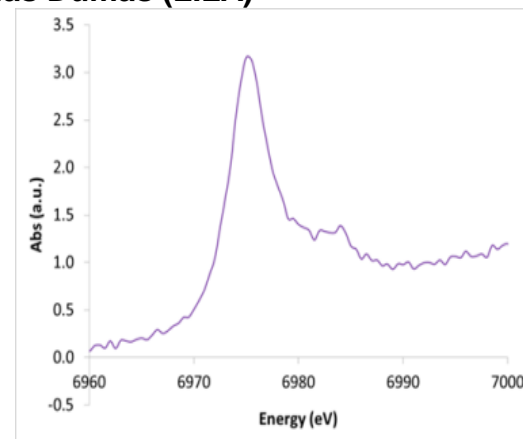
Échange de molécules d'eau durant la réduction

Électrolyse de Eu(III) en Eu(II) : suivi SAX

Thomas Dumas (LILA)

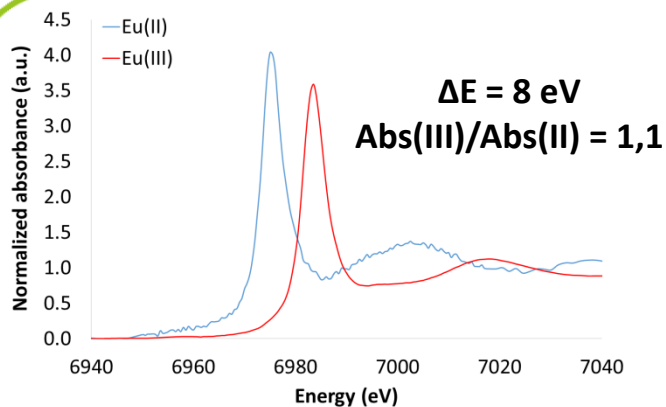


Electrolyse à
-0,48 V vs Fc⁺/Fc



x_{Eu(II)}} max = 85 %

Spectres XANES et EXAFS de
Eu(II) et Eu(III)



XANES/EXAFS

Seuil L_3 de **Eu(III)** : 6982,5 eV

Seuil L_3 de **Eu(II)** : 6974,5 eV

Conclusions et perspectives

Comportement des électrodes
usuelles dans $[N_{4111}][NTf_2]$

- **Électrochimie interfaciale**
 - Formation et réduction d'une couche d'oxydes sur Pt et Au
 - Adsorption/désorption des protons
- **Diffusion**
 - Oxydation directe de l'eau résiduelle sur Pt et Au
 - Formation/oxydation de H_2

Comportement du couple
Eu(III)/Eu(II) dans $[EMIm][NTf_2]$

- **Couple quasi-réversible**
- **Spectres XANES et EXAFS Eu(III) et Eu(II) :**
 - Variation du nombre d'hydratation
 - Variation du nombre de coordination

Perspectives

- **Spectroscopie de luminescence résolue en temps**
- **Etude similaire du couple Ce(III)/Ce(IV)**