



**HAL**  
open science

# De la chimie moléculaire, supramoléculaire, et macromoléculaire des liquides ioniques vers les dispositifs de stockage de l'énergie électrochimique

Eléonore Mourad

► **To cite this version:**

Eléonore Mourad. De la chimie moléculaire, supramoléculaire, et macromoléculaire des liquides ioniques vers les dispositifs de stockage de l'énergie électrochimique. Matériaux. Université Montpellier, 2016. Français. NNT : 2016MONTT200 . tel-01757156

**HAL Id: tel-01757156**

**<https://theses.hal.science/tel-01757156>**

Submitted on 3 Apr 2018

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

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

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

Délivré par l'**Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale **Sciences Chimiques Balard**  
Et de l'unité de recherche  
**Chimie Moléculaire et Organisation du Solide (ICGM)**  
Spécialité : **Chimie et Physicochimie des Matériaux**

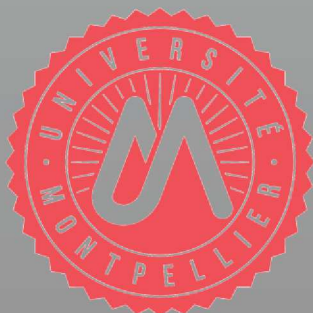
Présentée par **Eléonore Mourad**

**De la chimie moléculaire, supramoléculaire et  
macromoléculaire des liquides ioniques vers des  
dispositifs de stockage de l'énergie  
électrochimique flexibles**

Soutenue le 18 Juillet 2016 devant le jury composé de

M. Frédéric FAVIER, DR, Université de Montpellier  
M. Olivier FONTAINE, MDC, Université de Montpellier  
Mme Christel LABERTY-ROBERT, Professeur, Université Paris 6  
M. Ahmad MEHDI, Professeur, Université Montpellier  
M. Saïd SADKI, Professeur, Université Grenoble Alpes  
M. Mathieu SALANNE, Professeur, Université Paris 6  
M. André VIOUX, Professeur, Université Montpellier

Président du Jury  
Co-encadrant  
Examinateur  
Invité  
Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur de thèse



« Aucune expérience humaine n'est dénuée de sens ou indigne d'analyse »

**Primo Levi**, extrait de « *si c'est un Homme* »

# Remerciements

Cette thèse constitue une riche expérience qui ne peut s'achever sans remercier les personnes qui m'ont encadrée, aidée et soutenue au cours de ces trois dernières années. A l'issue de ces trois ans, je suis persuadée que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail sans le soutien d'un grand nombre de personnes. La générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser.

En premier lieu, je tiens à remercier Saïd Sadki professeur à l'université Grenoble Alpes et Mathieu Salanne maître de conférence à l'université Paris 6 de faire l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie le directeur de recherche Frédéric Favier de l'institut Charles Gerhardt de Montpellier d'avoir présidé ce jury.

J'adresse également toute ma gratitude au professeur Christel Laberty de l'université Paris 6 d'avoir accepté d'être examinateur au sein de ce jury.

Je tiens à remercier chaleureusement monsieur André Vioux, Professeur à l'Université de Montpellier et directeur de ma thèse, pour sa générosité, sa disponibilité et les conseils constructifs qu'il m'a donné tout au long de cette thèse et d'avoir partagé son expérience avec moi.

Mes plus sincères remerciements sont adressés à monsieur Olivier Fontaine, maître de conférence à l'université de Montpellier et co-encadrant de ces travaux de recherches. J'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail.

Je remercie également le professeur Ahmad Medhi de l'université de Montpellier pour sa bonne humeur tout au long de ces trois années. Et merci d'avoir accepté d'être membre invité de mon jury.

Je souhaiterais réexprimer ma gratitude à monsieur Frédéric Favier, sa collaboration a été très précieuse tout au long de cette thèse. Sa disponibilité et l'intérêt porté à mon travail nous ont permis de réaliser les dispositifs de supercondensateurs. Dans ce contexte, je souhaite

également remercier ses étudiants en thèse Laura Coustan et Pierre Lannelongue avec qui j'ai beaucoup échangé, leur aide concernant la mise en œuvre des dispositifs a été très grande ainsi que leur bonne humeur et leur sympathie.

J'ai eu la chance de pouvoir collaborer avec madame Christel Laberty, professeur à l'université de Paris 6, qui m'a accueillie au sein de son équipe. Lors de mes séjours j'ai pu apprendre la technique d'electrospinning. Merci pour l'accueil chaleureux qui m'a été donné.

Je remercie monsieur Stefan Freunberger, directeur de recherche de l'université de Gratz en Autriche, pour toute son aide, en particulier sa rigueur mais surtout sa disponibilité et d'avoir toujours pris le temps de répondre à mes emails.

J'exprime mes remerciements à monsieur Dodzi Zigah, maître de conférence à l'université de Bordeaux, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir appris la technique de microscopie électrochimique. Merci également, de m'avoir initiée au logiciel de simulation COMSOL.

Je remercie le réseau de stockage de l'énergie RS2E, pour les discussions et les conseils donnés à mon encadrant monsieur Olivier Fontaine. Cela a beaucoup contribué à faire avancer mon travail de thèse.

Enfin, pour n'oublier personne j'adresse un remerciement général à l'ensemble du personnel du laboratoire CMOS qui m'ont accueillie durant ces trois années de thèse.

A titre plus personnel, je remercie toute ma famille et mes amis qui ont toujours su m'apporter leur soutien, leurs encouragements et leur affection.

*“Ce n'est pas tant l'intervention de nos amis qui nous aide mais le fait de savoir que nous  
pourrons toujours compter sur eux.”*

***Epicure***

# Sommaire

## **Introduction générale** \_\_\_\_\_ **1**

## **Chapitre I** \_\_\_\_\_ **5**

Les liquides ioniques, agents structurés et structurants dans les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie : Etude bibliographique

## **Chapitre II** \_\_\_\_\_ **34**

Utilisation des liquides ioniques comme objets moléculaires et fonctionnels : formation et utilisation de liquides ioniques birédox en tant qu'électrolyte dans les supercondensateurs

## **Chapitre III** \_\_\_\_\_ **66**

L'impact de la taille des ions sur les dynamiques de transfert de masse et de transfert électronique : approximation de la théorie de Marcus-Hush pour comprendre ces dynamiques

## **Chapitre IV** \_\_\_\_\_ **94**

Application des liquides ioniques redox comme objets supramoléculaires dans un Buckygel redox : étude des cascades de transferts électroniques

## **Chapitre V** \_\_\_\_\_ **122**

Formation de nanofibres à base de liquides ioniques polymérisés : apport de la chimie macromoléculaire des liquides ioniques

## **Conclusion générale** \_\_\_\_\_ **146**

## **Annexes** \_\_\_\_\_ **148**

## Table des abréviations

AQ :	Anthraquinone
ATG :	Analyse thermogravimétrique
BMimTFSI :	1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
CME :	Micro électrode à cavité
CV :	Voltamétrie cyclique
DSC :	Calorimétrie différentielle à balayage
EDLC :	Electrical double layer capacitor
IL :	Liquide ionique
MeCN :	Acétonitrile
MeImTFSI :	methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
NTCs :	Nanotubes de carbone
SC :	Supercondensateur
TEMPO :	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
TFSI :	Bis(trifluoromethane)sulfonimide
Tg :	Température de transition vitreuse
UME :	Ultramicroélectrode
VTF :	Vogel-Tamman-Fulcher

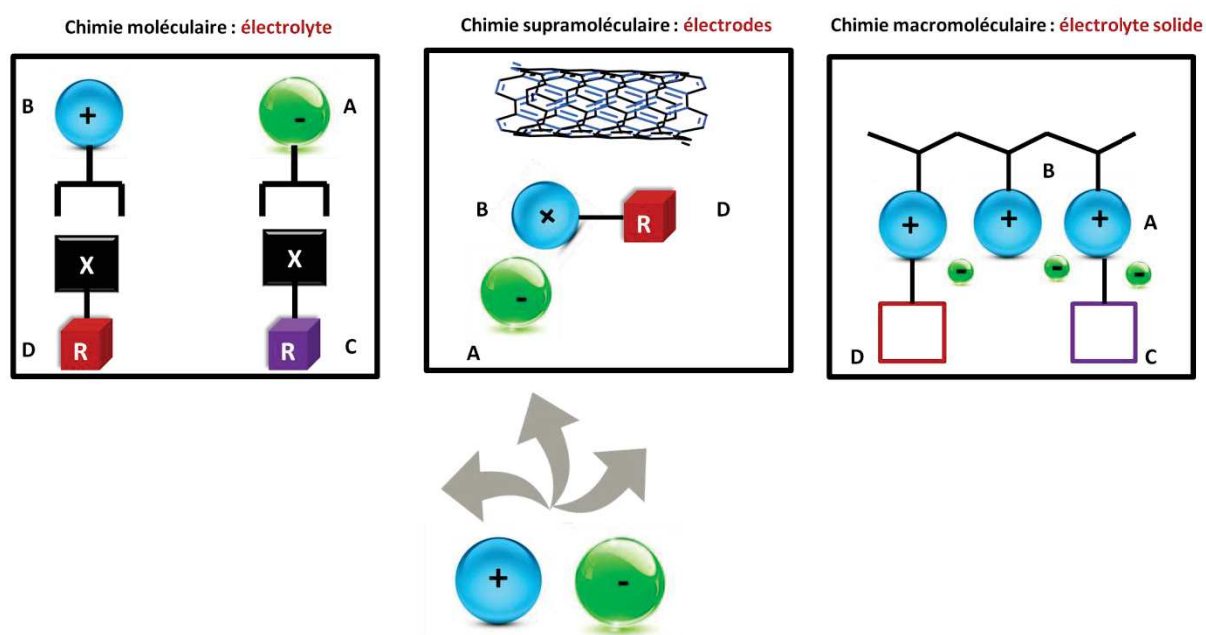
# Introduction générale

Le premier dispositif de stockage électrochimique de l'énergie est apparu en 1787. Ce dispositif, communément appelé pile de Volta, était constitué de deux électrodes métalliques séparées par un tissu imprégné d'une solution saline. Avec cette solution saline, Volta avait mis en évidence que l'un des éléments clés pour ces dispositifs était la solution permettant de conduire le courant. C'est seulement quelques années plus tard qu'il a été établi, par Faraday, que l'électricité circulant dans un liquide conducteur s'effectuait grâce à la dissociation du sel en entités positives et négatives (cation et anion) permettant la circulation du courant. De nos jours, les dispositifs n'ont guère changé dans leur compartimentation, mais plutôt dans leur nature chimique et leur mise en forme. Les batteries permettent de convertir l'énergie d'une réaction chimique en travail électrique. Rechargeables, elles tirent parti de la réversibilité des réactions électrochimiques, mais aussi de leurs dynamiques : le transfert de charge (électrons, ions) entre deux matériaux conducteurs, les électrodes (anode et cathode), via un milieu, l'électrolyte. Etant donné les limites des technologies lithium-ion, les supercondensateurs/pseudocondensateurs sont actuellement les mieux placés pour relever le défi de délivrer un courant important dans une courte fenêtre de temps. Les pseudocondensateurs possèdent un mécanisme de stockage de charge électrochimique se traduisant par des réactions d'oxydo-réduction totalement réversibles appelées réactions faradiques qui ont lieu à la surface du matériau d'électrode. Ces réactions s'accompagnent d'un transfert de charge électronique entre l'électrolyte et l'électrode provenant de l'adsorption des ions. Ces supercondensateurs sont des dispositifs constitués d'électrodes à base de matériaux électrochimiquement actifs pouvant développer de grandes surfaces spécifiques. Contrairement aux supercondensateurs classiques, le transport des charges d'une électrode à l'autre a lieu au sein de l'électrolyte qui assure la diffusion des ions. Dans ces différentes technologies du stockage électrochimique de l'énergie, l'électrolyte constitue un élément clé qui conditionne les performances globales des dispositifs.

Les liquides ioniques sont des électrolytes particuliers, car constitués uniquement d'ions. Leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques peuvent être ajustées « à façon » selon



la nature de ces ions. Plus que de simples électrolytes, les liquides ioniques sont des milieux structurés et structurants, en fonction des modifications chimiques apportées à leurs ions. Cette thèse s'inscrit dans l'objectif de tirer parti des différentes facettes des liquides ioniques fonctionnels : (1) comme objets moléculaires modifiables par des simples réactions de chimie organique, (2) comme objets supramoléculaires organisés dans des composites et (3) comme objets macromoléculaires associant les propriétés des polymères. Nous explorerons ces différentes facettes dans des dispositifs de supercondensateur afin de mettre en évidence le large potentiel d'application des liquides ioniques, qu'ils soient utilisés comme électrolytes, matériaux d'électrodes ou membranes séparatrices.



**Figure 1 : Représentation schématique des différents liquides ioniques fonctionnalisés obtenus** (a) par chimie moléculaire : les anions et les cations sont fonctionnalisés par des fonctions rédox en vue d'une utilisation en électrolyte, (b) par chimie supramoléculaire : des matériaux d'électrode sont obtenus grâce aux interactions entre un liquide ionique fonctionnalisé et des nanotubes de carbones, (c) par chimie macromoléculaire : des liquides ioniques polymérisés sont utilisés pour élaborer des électrolytes solides.

Dans le **chapitre I**, nous verrons un succinct état de l'art concernant l'utilisation des liquides ioniques dans les dispositifs de batterie lithium-ion et de supercondensateur, qui va nous permettre de souligner les avantages déterminants des liquides ioniques, qui sont principalement : de rester liquides à température ambiante, d'augmenter la conduction ionique

et d'augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique (>3 volts), d'optimiser la formation de la SEI (Solid-Electrolyte-Interface).

Jusqu'à présent, la plupart des travaux sur les EDLCs se sont focalisés sur la conception des matériaux d'électrodes hautement capacitifs à base de carbone très poreux. Dans le **chapitre II**, une méthode alternative sera proposée. Elle est basée sur l'utilisation d'un électrolyte liquide ionique biredox dans lequel l'anion et le cation sont fonctionnalisés avec des groupements rédox, à savoir l'antraquinone pour l'anion et le TEMPO pour le cation. Les résultats obtenus montreront une augmentation de capacité pouvant aller jusqu'à 100-200% d'augmentation, soit 200- 400 F.g<sup>-1</sup>.

Les performances des liquides ioniques électrochimiquement actifs mettent en jeu les phénomènes dynamiques intervenant aux interfaces avec les électrodes. Le **chapitre III** se concentrera sur l'étude théorique du transfert électronique de ces nouveaux liquides ioniques via une approximation de la théorie de Marcus-Hush. Les valeurs des rayons solvatés des liquides ioniques rédox, ainsi que leurs constantes de transfert électroniques hétérogènes, seront extraites d'études par voltammétrie cyclique et analysées. Un nouveau formalisme de la théorie de Marcus-Hush montrera que le transfert d'électron n'est pas régi par la taille globale de l'espèce redox solvatée, mais plutôt par l'orientation préférentielle que la partie électrochimiquement active de l'ion prend à la surface de l'électrode lors du transfert électronique.

Dans le **chapitre IV**, les propriétés structurantes d'un liquide ionique fonctionnalisé par une espèce rédox vont être mises en avant. En effet, un gel physique *redox* sera synthétisé à base de liquide ionique TEMPO et de nanotubes de carbone en mettant à profit les interactions supramoléculaires intervenant entre ces composants. L'électrochimie du liquide ionique pur et du *buckygel* redox sera étudiée à température ambiante. Plus particulièrement, la voltamétrie cyclique sera utilisée pour l'étude de l'électroactivité du groupement TEMPO, sur ultramicroélectrode pour le liquide ionique rédox pur et sur microélectrode à cavité pour le redox *buckygel*. La conductivité ionique et électronique du *buckygel* redox sera étudiée au moyen de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous montrerons alors que dans un tel milieu, il existe une cascade de transferts électroniques de la phase liquide ionique aux nanotubes de carbone, mais également au sein des nanotubes de carbone.

Enfin dans le **chapitre V**, nous aborderons la synthèse d'un liquide ionique polymérisé et sa mise en forme par électrofilage. La conduction ionique des nanofibres sera mise en évidence. Nous utiliserons les membranes obtenues à partir des nanofibres comme électrolytes dans des dispositifs supercondensateur préparés par imprégnation. Ceux-ci démontreront un bon compromis en termes de conductivité ionique et de flexibilité mécanique.

# Chapitre I

**Les liquides ioniques, agents structurés et structurants  
dans les dispositifs de stockage électrochimique de  
l'énergie : Etude bibliographique**

# Sommaire

**Chapitre I : Les liquides ioniques, agents structurés et structurants dans les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie : Etude bibliographique**

<b>1. Introduction</b>	<b>9</b>
<b>2. Qu'est ce qu'un liquide ionique ?</b>	<b>9</b>
<b>3. Les liquides ioniques comme électrolytes dans les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie.</b>	<b>12</b>
3.1 Les liquides ioniques dans les batteries lithium-ion	12
3.2 Les liquides ioniques dans les supercondensateurs	15
<b>4. Les liquides ioniques comme agent structurant de matériaux d'électrode</b>	<b>22</b>
<b>5. Conclusion</b>	<b>27</b>
<b>6. Références Bibliographiques</b>	<b>28</b>

# Table des illustrations

Figure 1 : Principales familles de liquides ioniques utilisées dans les dispositifs de stockage de l'énergie électrochimique. _____	10
Figure 2 : Température de fusion ( $T_m$ ) en fonction de la longueur de la chaîne alkyle ( $n = 1 - 20$ ) du cation 1-n-alkyl- 3 –méthylimidazolium. <sup>6</sup> _____	11
Figure 3 : Liquide ionique imidazolium fonctionnalisé Ferrocène (a), Courbes galvanostatiques d'un montage ED-DEC (b). <sup>11</sup> _____	13
Figure 4 : Stabilité thermique du liquide ionique Fc-ImidazoliumTFSI mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG). <sup>11</sup> _____	13
Figure 5 : Exemple de réactions électrochimiques des ions à l'électrode négative. <sup>24</sup> _____	14
Figure 6 : Voltamétries cycliques en dispositifs de supercondensateurs comparant trois familles d'électrolytes. <sup>34</sup> _____	16
Figure 7 : Diagramme de Ragone d'un supercondensateur symétrique AC/PYRTFSI IL/AC. Les densités et les puissances spécifiques sont rapportées à la masse d'électrodes. <sup>35</sup> _____	17
Figure 8 : Voltamogrammes cycliques à deux électrodes avec des électrodes de carbones activés dans le liquide ionique $[Et_3NH][TFSI]$ à différentes vitesses de balayage, à une température de 20°C à gauche, et à différentes température à droite. <sup>38</sup> _____	18
Figure 9 : Capacités normalisés ( $C/C_{20^\circ C}$ ) pour des électrodes à base de NTCs et d'OLC en milieu aprotique et en milieu liquide ionique en tant qu'électrolyte. <sup>41</sup> _____	19
Figure 10 : Structure de la double couche du liquide ionique (en couleur) prédite par la théorie de Kornyshev et des simulations de dynamique moléculaire. _____	20
Figure 11 : Illustration de la simulation d'un système poreux dans un micropore cylindrique. _____	20
Figure 12 : Cellule EDLC de simulation. _____	21
Figure 13 : Illustration de liaison non covalente d'un liquide ionique polymérisé et d'un nanotube de carbone. <sup>58</sup> _____	23
Figure 14 : Photo d'un <i>Buckygels</i> (a) suspension de MWCNT dans le 1-butyl-3-méthylimidazoliumbis (trifluorométhanesulfonyl) imide. _____	24
Figure 15 : Fabrication des nanocomposites papier pour un supercondensateur et une batterie. ____	25
Figure 16 : Représentation des interactions $\pi$ - $\pi$ entre les NTCs et le cation Imidazolium TFSI IL formant des gels physiques avec des réseaux réticulés.. _____	26

**“If you want to understand function, study structure!”**  
Francis H. Crick

## 1. Introduction

Au sein des dispositifs électrochimiques de stockage de l'énergie, la mobilité des ions dans l'électrolyte ainsi que leurs réactivités aux électrodes sont des enjeux très importants et naturellement les liquides ioniques sont apparus comme des milieux de choix pour jouer le rôle d'électrolytes. En effet, les liquides ioniques représentent une classe de composés constitués uniquement d'ions et liquides à des températures inférieures à 100°C. Cette particularité implique qu'ils sont intrinsèquement conducteurs ioniques. Par ailleurs, un choix judicieux des cations et des anions permet d'atteindre de très grandes stabilités thermique et électrochimique. Dans ce contexte, les liquides ioniques sont utilisés dans les dispositifs de stockage de l'énergie depuis les années 1990.<sup>1</sup>

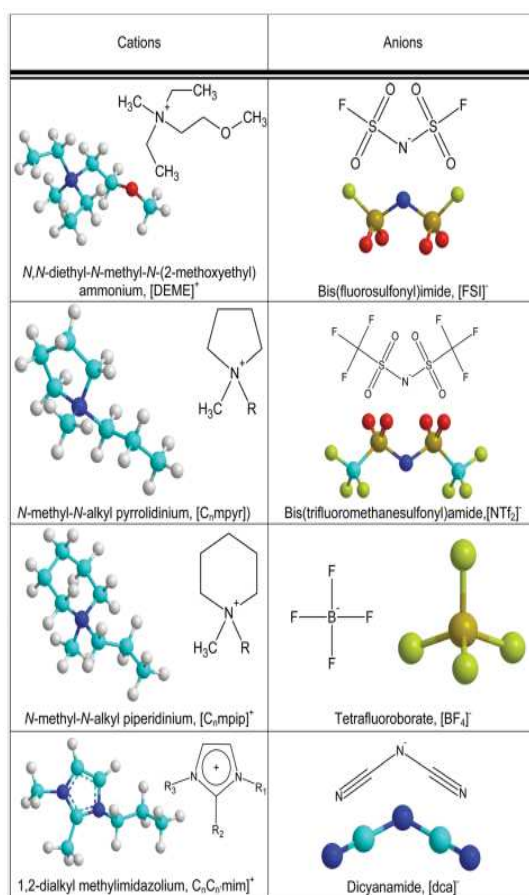
L'état de l'art exposé dans ce chapitre se focalisera sur les systèmes de batteries lithium-ion et supercondensateurs. Après une présentation succincte des liquides ioniques et de leurs propriétés, il sera procédé au développement de leur aptitude à être utilisés en tant qu'électrolyte dans ces dispositifs et en tant qu'agents structurants de matériaux d'électrode à travers leur application dans les *buckygels*. Cette étude bibliographique mettra également en évidence les points faibles de leur utilisation et les possibilités d'amélioration de leurs performances par la chimie moléculaire et supramoléculaire.

## 2. Qu'est ce qu'un liquide ionique ?

Les liquides ioniques (ILs, nous choisirons volontairement l'acronyme du mot anglais tout le long du manuscrit) sont une catégorie de sels fondus dont la température de fusion est inférieure à 100°C.<sup>2</sup> La découverte des liquides ioniques remonte au début du XX<sup>ème</sup> siècle, lorsque Paul Walden a mis en évidence le premier sel fondu à température ambiante, de formule nitrate d'éthylammonium ( $[\text{EtNH}_3] [\text{NO}_3]$ ), dont la température de fusion était de 12°C.<sup>3</sup> Depuis, différents synonymes pour appeler un liquide ionique ont été associés comme par exemple, les sels fondus, encore contesté de nos jours...<sup>4</sup> Bien que le terme « liquide ionique » ait largement été accepté, sa définition a récemment suscité des critiques car elle est basée sur une seule propriété physique (point de fusion) quelque peu arbitraire correspondant à la température d'ébullition de l'eau. Les ILs existent sous forme liquide à température ambiante en raison de

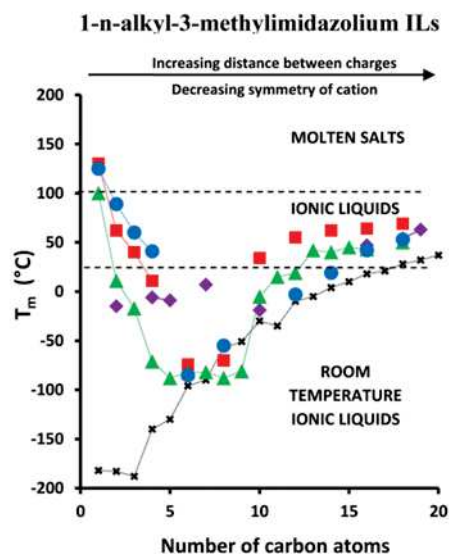


leur structure chimique, comme le montre la Figure 1 ci-après dans laquelle les anions et les cations sont choisis précisément pour défavoriser l'organisation cristalline en phase solide.



**Figure 1 : Principales familles de liquides ioniques utilisées dans les dispositifs de stockage de l'énergie électrochimique.**

Alors qu'il n'y a pas de règles fixes pour synthétiser un IL, en général, cela peut être réalisé à partir d'une large gamme de structures d'ions, en veillant à respecter les interactions coulombiennes et l'asymétrie.<sup>5</sup> Par exemple dans le cas de cations imidazolium (Figure 2) la chaîne alkyle latérale doit être assez longue pour réduire les forces coulombiennes, ce qui se traduit par un abaissement notable de la température de fusion, mais au-delà de 12 carbones le point de fusion remonte malgré une asymétrie renforcée, car les interactions de cohésion entre les chaînes (Van der Waals) deviennent prédominantes.<sup>6</sup>



**Figure 2 : Température de fusion (T<sub>m</sub>) en fonction de la longueur de la chaîne alkyle (n =1 -20) du cation 1-n-alkyl- 3 –méthylimidazolium.** <sup>6</sup>

À ce jour, beaucoup de techniques telles que la résonance magnétique nucléaire ou la modélisation moléculaire ont été utilisées pour étudier la structure des ILs. Les propriétés mécaniques et thermiques ont quant à elles souvent été étudiées par rhéométrie ou par des analyses thermogravimétrique et par calorimétrie différentielle. Cela a donné une foule de données, parfois contradictoires. Comme par exemple les valeurs de conductivités, sachant que le comportement physico-chimique d'un liquide ionique est très fortement influencé par sa pureté. <sup>7</sup>

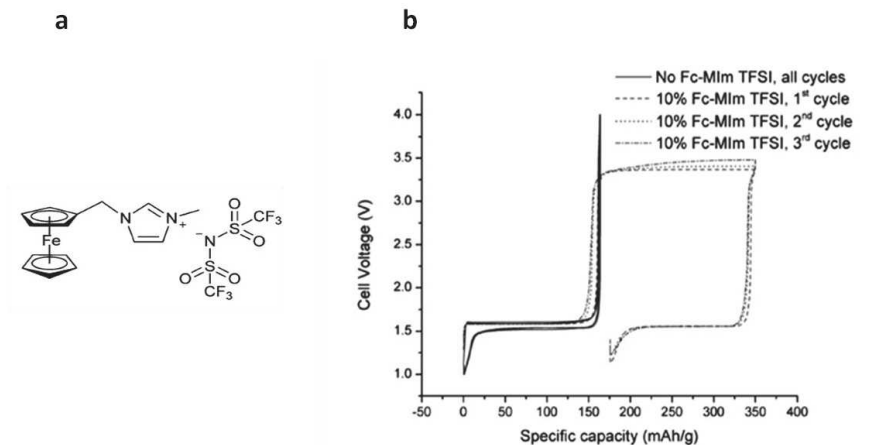
Finalement, les propriétés des liquides ioniques sont modulables par le choix de la paire d'ion et peuvent s'éloigner fortement des propriétés usuelles des liquides moléculaires. Les liquides ioniques offrent une combinaison unique de propriétés qui les rendent intéressants pour un certain nombre d'applications. Les combinaisons de cations/anions qui présentent une faible volatilité associée à une grande stabilité électrochimique et thermique, ainsi qu'une conductivité ionique acceptable, constituent autant d'électrolytes innovants pour les batteries, les supercondensateurs, mais aussi pour d'autres types de dispositifs comme les actionneurs et les cellules solaires à colorant.

### 3. Les liquides ioniques comme électrolytes dans les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie.

Les propriétés physicochimiques des liquides ioniques, notamment leur conductivité ionique (environ  $10 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) et leur large fenêtre de stabilité électrochimique (environ 4V), les rendent intéressants pour jouer le rôle d'électrolyte.<sup>8</sup> Ces propriétés spécifiques des liquides ioniques en font une famille de matériaux commençant à avoir un impact sur une large gamme de technologies.

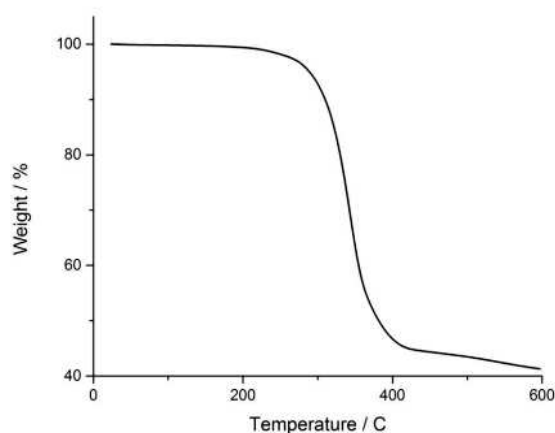
#### 3.1 Les liquides ioniques dans les batteries lithium-ion

Les propriétés intéressantes des ILs, en particulier la stabilité électrochimique élevée de certains types de cations et anions (Figure 1), se prêtent à une application dans les batteries au lithium. L'un des principaux avantages est que les liquides ioniques peuvent répondre à des problèmes de sécurité (inflammabilité) et de stabilité (électrochimique) rencontrés avec les électrolytes classiques et, ce du fait que dans la mesure où leurs propriétés peuvent être ajustées à la demande par le choix des anions et cations. Un grand nombre de publications ont exploré les influences du cation, le plus souvent un imidazolium, un petit cation aliphatique ou un ammonium cyclique, et de l'anion, le plus souvent  $[\text{NTf}_2]$  et  $[\text{BF}_4]$  (Figure 1).<sup>9, 10</sup> Bien choisie la paire d'ions conduit à un liquide ionique non inflammable et de faible tension de vapeur. Par ailleurs, ce sont des milieux possédant une large fenêtre de stabilité électrochimique, plus précisément, le domaine de potentiel appliqué aux électrodes où il n'y a pas de réactions électrochimiques susceptibles d'entraîner la dégradation de l'électrolyte est élevé. Sur la Figure 3, issu des travaux de Forgie et al. nous pouvons voir que l'utilisation d'un liquide ionique à base d'imidazolium conduit à une fenêtre électrochimique d'environ 4 V. La particularité de ces travaux, réside dans le fait que le cation imidazolium a été fonctionnalisé par un groupement électroactif. Cette fonction rédox permet d'éviter une surcharge de la cathode et conduit ainsi à une meilleure stabilité de la batterie.<sup>11</sup> Cet exemple illustre la possibilité de doter le liquide ionique de propriétés supplémentaires par la modification chimique d'un de ses ions constitutifs.



**Figure 3 : Liquide ionique imidazolium fonctionnalisé Ferrocène (a), Courbes galvanostatiques d'un montage ED-DEC (b), (0.5M LiTFSI) avec un liquide ionique imidazolium (ligne noir) et ce même liquide ionique fonctionnalisé (ligne pointillée).<sup>11</sup>**

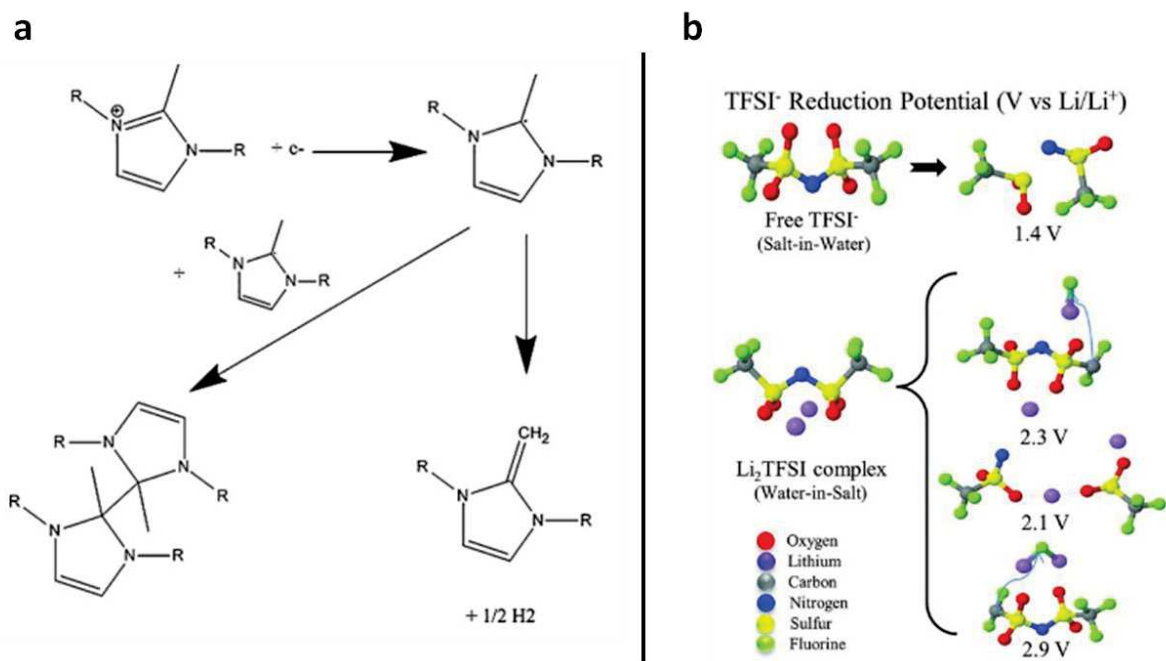
Enfin, comme le montre la Figure 4 ce type d'ILs possède une bonne stabilité thermique.<sup>12, 13</sup>



**Figure 4 : Stabilité thermique du liquide ionique Fc-ImidazoliumTFSI mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG).<sup>11</sup>**

Les performances des batteries au lithium sont très dépendantes du transport du cation lithium ainsi que des réactions se produisant à la surface de l'électrode. La première condition est que le sel de lithium se solubilise complètement dans le liquide ionique utilisé. Dans ce contexte, la conception de cations ou d'anions fonctionnalisés (par exemple, avec un groupe alkoxy ou un groupe cyano) ainsi que l'utilisation d'additifs ou de diluants (par exemple, le carbonate de vinyène) ont démontré leur intérêt.<sup>14-18</sup> La formation d'un film protecteur à la surface de

l'électrode (connue sous le nom de SEI) et l'importance du rôle du IL à cette interface ont été très discutées.<sup>19-22</sup> Récemment Lane et al. ont rapporté une évaluation détaillée des réactions de réduction des cations se produisant à des électrodes négatives. La Figure 5a donne un exemple de réactions électrochimiques pouvant se produire avec un cation imidazolium et la Figure 5b celui de la réduction d'un anion sulfonyle imide.<sup>23</sup>



**Figure 5 : Exemple de réactions électrochimiques des ions à l'électrode négative. (a)** Réduction du 1,2,3-trialkylimidazolium formant une espèce radicalaire. Celle-ci peut donner lieu à la formation d'un dimère après couplage avec un second radical, ou à l'élimination d'hydrogène pour former un alcène.<sup>23</sup> **(b)** Prédiction des potentiels de réduction d'un anion TFSI<sup>-</sup>.<sup>24</sup>

Prises ensemble, ces études permettent maintenant d'appréhender le rôle des interactions interfaciales dans chaque système (par exemple : la stabilité électrochimique, les produits de décomposition au cours de la structuration interfaciale) qui influencent les performances de la cellule batterie lithium-ion. Par ailleurs une récente étude publiée dans *Science* a montré une nouvelle façon d'utiliser les liquides ioniques où l'ajout d'eau dans un liquide ionique (« water in salt ») pallie l'étroite fenêtre de stabilité électrochimique propre aux électrolytes aqueux tout en gardant les avantages des liquides ioniques.<sup>24</sup>

Bien que la grande majorité des recherches concernant les ILs pour les batteries au lithium a été consacrée à leur utilisation comme électrolytes, leur utilisation pour la synthèse ionothermale de nouveaux matériaux d'électrodes a également ouvert de nouvelles opportunités.<sup>25-27</sup>

### 3.2 Les liquides ioniques dans les supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage d'énergie électrochimique qui offrent de hautes énergies pour de courtes périodes, jusqu'à quelques secondes. Différents des systèmes de batteries discutés ci-dessus, ils stockent la charge par des processus de surface rapides, à savoir, l'adsorption d'ions d'un électrolyte dans (i) la double couche sur l'électrode pour les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC), ou (ii) les réactions redox de surface dans les matériaux pseudocapacitifs. Les stabilités thermiques et électrochimiques élevées des liquides ioniques sont des propriétés aussi intéressantes pour les supercondensateurs.<sup>28,20</sup> Les liquides ioniques à base d'imidazolium possèdent une grande solubilité dans la plupart des solvants organiques. C'est pourquoi, ils ont été les premiers à être utilisés en tant que sels dissous dans les EDLCs, produisant ainsi des électrolytes fortement conducteurs.<sup>29 3, 30</sup>

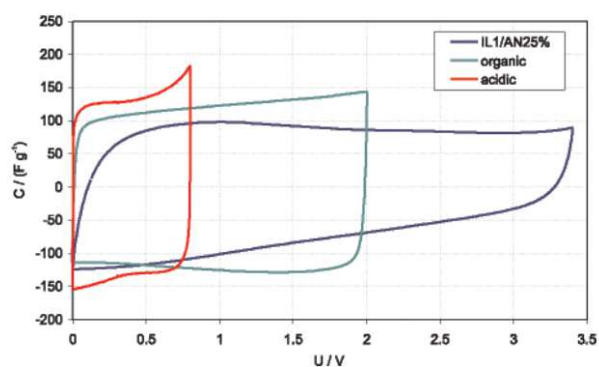
Cependant, en dépit des améliorations notables rapportées par exemple par Balducci et Krause,<sup>31</sup> la tension de cellule est limitée par la fenêtre de tension électrochimique du solvant.<sup>32</sup> Ainsi, ces améliorations relatives doivent être mises en perspective avec la percée qui pourrait être générée par les ILs en termes de densité d'énergie. La densité d'énergie dans un supercondensateur est reliée à l'électrode par l'intermédiaire de la tension (équation 1):

$$E = \frac{1}{2} C \Delta E^2 \quad (1)$$

où E est l'énergie (J), C la capacité (F) et  $\Delta E$  la tension de cellule (V). Typiquement, la tension de cellule est principalement limitée par la stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé, car la fenêtre de potentiel choisie est liée au potentiel auquel l'électrolyte se dégrade.

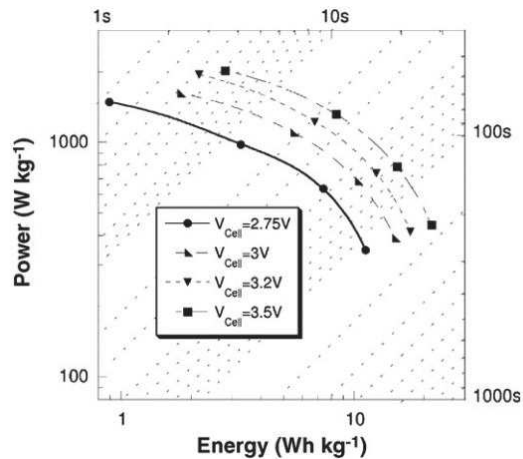
Une amélioration significative de la densité d'énergie peut être obtenue en augmentant la fenêtre de stabilité électrochimique, d'autant que celle-ci intervient au carré.<sup>33</sup> Dans un

électrolyte aqueux, la tension de cellule ne peut pas dans la plupart des cas aller au-delà de 2,0 V. Dans des électrolytes non aqueux, la tension de cellule atteint 2,7 V grâce à l'utilisation de solvants organiques tels que l'acétonitrile ou le carbonate de propylène. Des tensions de cellule jusqu'à 2,85 V ou 3 V ont été signalées à l'aide d'acétonitrile.<sup>34</sup> (Figure 6) Au-delà, des réactions d'oxydoréduction irréversibles se produisent entraînant une dégradation constante de la performance de la cellule. Selon l'équation ci-dessus, passer de 2,7 V à 3,7 V conduirait à une augmentation de l'énergie de 50%.



**Figure 6 : Voltamétries cycliques en dispositifs de supercondensateurs comparant trois familles d'électrolytes.** Dispositif symétrique à base d'électrodes de PICA, (rouge) électrolyte aqueux, (bleu) électrolyte organique, (noir) électrolyte IL.<sup>34</sup>

C'est là que les ILs ont un rôle clé à jouer. En utilisant du carbone activé comme électrode négative et du polyméthylthiophène comme électrode positive dans un liquide ionique pyrrolidinium comme électrolyte, Balducci et al.<sup>35</sup> ont obtenu une fenêtre de tension de 3,5 V, ce qui entraîne une amélioration (multiplié par 2) de la densité d'énergie tout en conservant la stabilité (Figure 7).

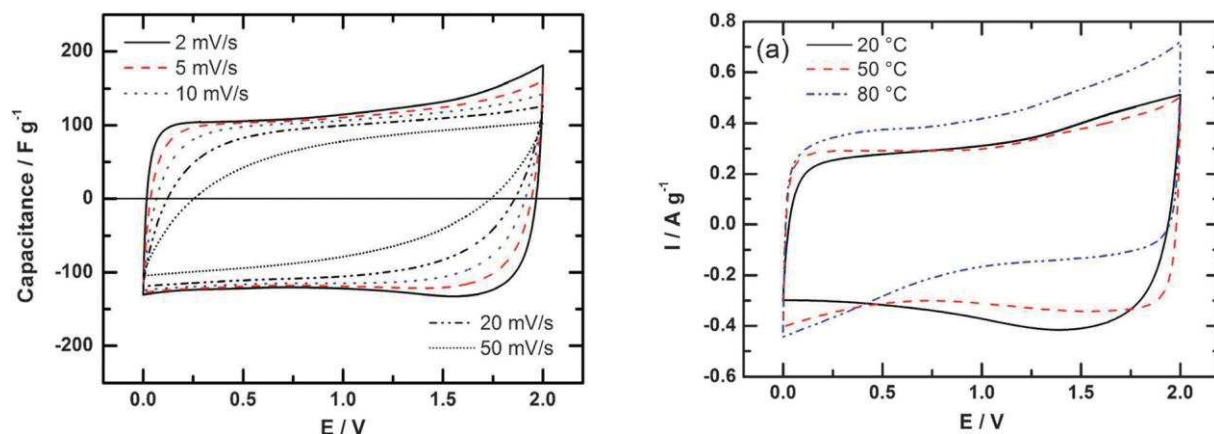


**Figure 7 : Diagramme de Ragone d'un supercondensateur symétrique AC/PYRTFSI IL/AC.** Les densités et les puissances spécifiques sont rapportées à la masse d'électrodes.<sup>35</sup>

Cependant, la viscosité élevée de ces électrolytes, qui limite la conductivité ionique à température ambiante, contraint à des températures de fonctionnement supérieures à 50°C. Des résultats similaires sont obtenus en utilisant des systèmes carbone/carbone avec des ILs électrolytes.<sup>36-38</sup>

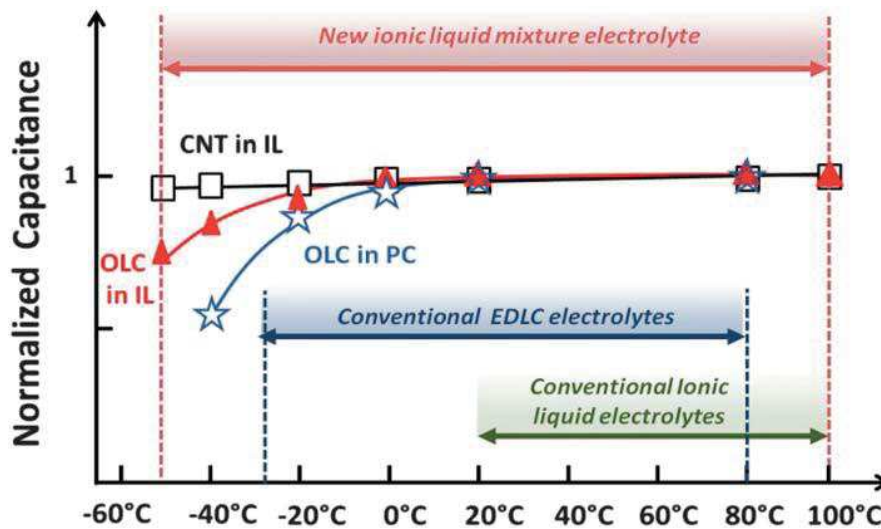
En dépit de la large fenêtre de tension (3,5 V) et du maintien d'une capacité élevée au cours du cyclage, la puissance est fortement affectée par une diminution de la température de fonctionnement en-dessous de 10°C.<sup>37</sup> Un autre effet néfaste est l'accessibilité des ions des liquides ioniques dans les micropores, inférieurs à 2 nm, et la limitation associée à la surface du carbone activé, ce qui entraîne que la capacité reste modeste. D'autres stratégies sont donc nécessaires pour exploiter les propriétés exceptionnelles des électrolytes ILs. Une approche consiste à ajouter une contribution pseudocapacitive comme celle observée dans les électrolytes à base d'acide sulfurique.<sup>39</sup> Ainsi, les liquides ioniques protiques ont été étudiés. Une augmentation de capacité importante au-delà de 120 F.g<sup>-1</sup> a été rapportée pour les carbones poreux à température ambiante.<sup>40</sup> Cependant, le transfert de protons entraîne un rétrécissement des fenêtres de tensions électrochimiques dues à des réactions d'oxydo-réduction, conduisant à une tension maximale d'environ 2 V (Figure 8)<sup>38</sup> et les travaux en cours sont orientés vers la conception de liquides ioniques protiques stables à haute tension.





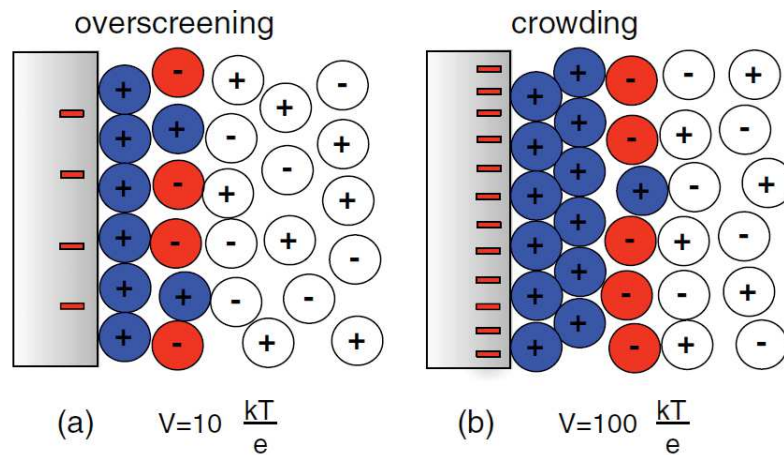
**Figure 8 : Voltamogrammes cycliques à deux électrodes avec des électrodes de carbones activés dans le liquide ionique [Et<sub>3</sub>NH][TFSI] à différentes vitesses de balayage, à une température de 20 °C à gauche, et à différentes températures à droite.**<sup>38</sup>

Récemment, une autre approche a été proposée pour pallier la viscosité élevée des ILs et la faible conductivité ionique et que cela entraîne. Il a été montré que la combinaison de carbone nanostructuré (nanotubes ou graphène) pour les électrodes et un mélange eutectique de liquides ioniques peut considérablement élargir la fenêtre de température de fonctionnement des dispositifs, Figure 9.<sup>41</sup> Suite à des travaux du groupe Passerini, il est possible d'empêcher un arrangement ordonné et la cristallisation du liquide ionique en choisissant une combinaison de cations avec le même anion, inhibant ainsi la formation du réseau cristallin.<sup>41-43</sup> En conséquence un eutectique 1:1 molaire de N-méthyl- N-propylpiperidinium [FSI] et [C<sub>4</sub>mpyr] [FSI] a été utilisé. À l'aide de graphène activé en tant que matériau actif, la température de fonctionnement de la cellule du supercondensateur a été étendue à la gamme 50-100 °C, tandis que la tension de cellule est augmentée jusqu'à 3,7 V. La capacité atteint 170 F.g<sup>-1</sup> à température ambiante tout en maintenant 100 F.g<sup>-1</sup> à 5 °C.<sup>44</sup>



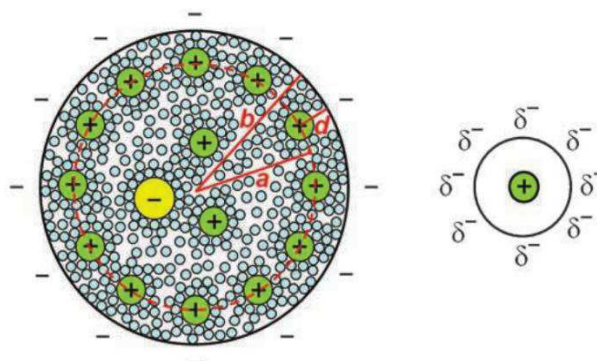
**Figure 9 : Capacités normalisées ( $C/C_{20^\circ C}$ ) pour des électrodes à base de NTCs et d'OLC en milieu aprotique et en milieu liquide ionique en tant qu'électrolyte. Le milieu liquide ionique atteint des températures de -50 à 100°C au contraire des électrolytes conventionnels avec une gamme de température comprise entre 0 et 80°C. <sup>41</sup>**

Les ILs ont également été étudiés par les théoriciens pour répondre aux préoccupations fondamentales soulevées par l'augmentation de la capacité et le transfert d'ions dans les nanopores de carbone.<sup>33</sup> Du point de vue théorique, l'interface liquide ionique/solide (électrode) était resté peu étudiée jusqu'à récemment.<sup>45</sup> Depuis lors, stimulée par les applications technologiques possibles dans les EDLCs et les batteries <sup>46</sup>, ce sujet a été plus intensivement abordé et il est maintenant bien établi que les ions adoptent une structure multi-couches à la surface d'une électrode plane.<sup>13, 47</sup> En raison de la corrélation entre les ions de charge opposée, la première couche d'adsorption porte une charge plus grande que l'électrode, qui est compensée dans la seconde couche. Ce phénomène se prolonge jusqu'à plusieurs couches, et est illustré par la Figure 10.<sup>15-17</sup>



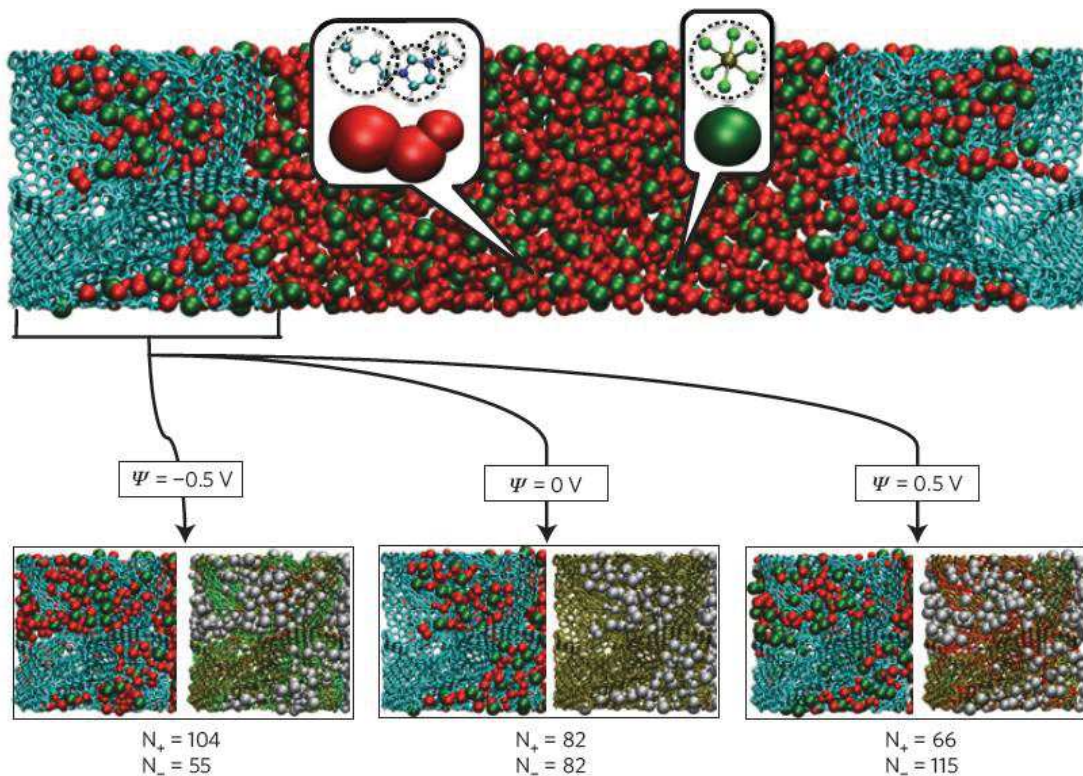
**Figure 10 : Structure de la double couche du liquide ionique (en couleur) prédite par la théorie de Kornyshev.** (a) À une tension modérée,  $V = 0,26 \text{ V}$ , la charge de surface est « surchargée » par une monocouche de contre-ions, surcharge qui est compensée par un excès de co-ions dans la seconde monocouche. (b) à une haute tension  $V = 2,6 \text{ V}$ , l'empilement des contre-ions est étendu à deux monocouches, ce qui conduit à présent à un excès de co-ions dans la troisième monocouche. La double couche diffuse (ions de couleur) est plus dense que le liquide en désordre en atteignant l'électroneutralité (ions blancs).

Afin de revisiter le mécanisme à double couche électrochimique lors de la charge, plusieurs nouveaux modèles décrivant la structure à double couche dans des environnements confinés mimant les électrodes poreuses des supercondensateurs ont été proposés avec succès par Meunier et al.<sup>48</sup> Pour les systèmes poreux, un modèle dans lequel les ions sont alignés dans un micropore cylindrique a été aussi proposé (Figure 11).<sup>49</sup>



**Figure 11 : Illustration d'un système poreux dans un micropore cylindrique.**

Ce modèle est conforme à l'image obtenue par dynamique moléculaire pour des nanotubes de carbone de différents diamètres.<sup>50</sup> Il convient de noter, cependant, que les capacités calculées dans cette dernière étude étaient plus petites d'un ordre de grandeur que celles obtenues expérimentalement. C'est dans ce contexte que des nouveaux modèles sont apparus en 2012, basés sur la méthode dite à « gros grains » en raison de l'approximation faite sur le cation et l'anion du liquide ionique assimilés à des sphères. La deuxième originalité de ce modèle concerne la simulation d'électrodes dites réalistes en tenant compte de la porosité du carbone. La Figure 12 représente ce modèle, qui permet d'obtenir des capacités proches de celles obtenues expérimentalement.<sup>51, 52</sup>



**Figure 12 : Cellule EDLC de simulation.** En haut à droite : la cellule de simulation est constituée d'un électrolyte liquide ionique BMI-PF<sub>6</sub> entouré de deux électrodes poreuses (CDC-1200) détenues à des potentiels constants électriques (bleu : atomes de C, rouge : les trois sites de BMI<sup>+</sup> et vert: ions PF<sub>6</sub><sup>-</sup>; un modèle à gros grain est utilisé pour décrire ces ions). En bas : structure de l'électrode pour différentes tensions. Pour chaque valeur, le même cliché est affiché deux fois : La distribution ionique est indiquée sur la gauche. Le degré de charge des atomes d'électrodes est indiquée sur la droite, où les atomes de carbone sont colorés en fonction de la charge qu'ils portent (vert :  $q < 0$ , rouge :  $q > 0$  et jaune :  $q \approx 0$ ).

La recherche sur la conception d'électrolytes IL pour les applications de supercondensateurs a connu une augmentation considérable au cours des dernières années, stimulée par la croissance des applications à l'échelle industrielle de ces dispositifs, différents des applications de batteries où la composition et la stabilité de l'électrolyte doivent correspondre aux exigences de la formation de la SEI, des cinétiques électrochimiques et des procédés d'électrodes.

La prise en compte de la nanostructure du carbone dans la conception de l'électrolyte sera certainement déterminante pour le développement de la prochaine génération de supercondensateurs à haute énergie.<sup>53</sup>

#### **4. Les liquides ioniques comme agent structurant de matériaux d'électrode**

Nous avons montré un état de l'art des liquides ioniques utilisés dans les systèmes de stockage de l'énergie en tant qu'électrolyte. Dans cette partie nous les verrons dans un autre rôle à savoir celui d'agents structurants d'électrodes.

La combinaison des ILs et des nanotubes de carbone (NTCs) a été rapportée pour la première fois en 2003, lorsque Fukushima et al. ont constaté que les NTCs pouvaient former à température ambiante des gels physiques (appelés « buckygels » en référence aux « bucky tubes »).<sup>54</sup> Depuis, les *Buckygels* ont attiré une grande attention et leur application dans les différents domaines de l'électrochimie a été largement étudiée. Les *Buckygels* offrent la possibilité d'améliorer les performances des dispositifs et de développer de nouveaux matériaux multifonctionnels en combinant les propriétés individuelles des deux composants, telles que la conductivité électrique des NTCs et la conductivité ionique des ILs.<sup>55</sup> Les ILs tapissent la surface extérieure des nanotubes de carbone par liaisons non covalente (Figure 13).<sup>56,57</sup>

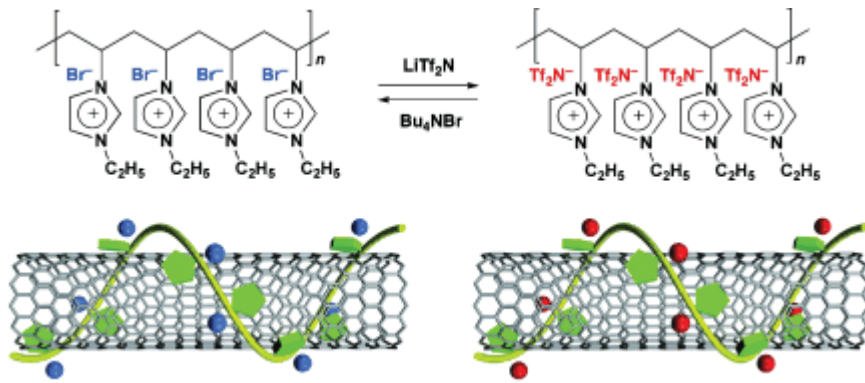
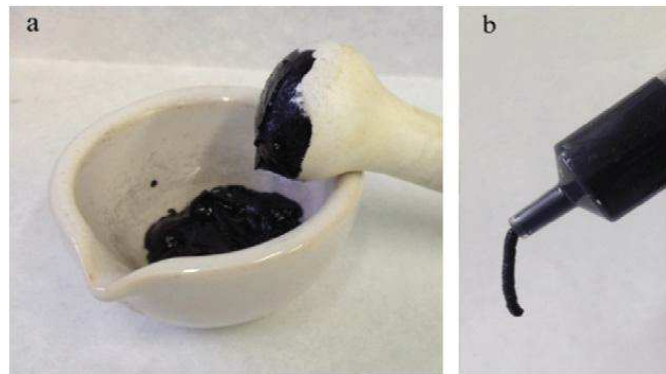


Figure 13 : Illustration de liaison non covalente d'un liquide ionique polymérisé et d'un nanotube de carbone. <sup>58</sup>

Là, ils peuvent jouer le rôle de dispersant des nanotubes de carbone dans une matrice ou dans une solution. <sup>59,55</sup> Cette dispersion se fait grâce aux différentes interactions supramoléculaires existant entre les NTCs et les ILs. Bien qu'il n'y a pas beaucoup d'études systématiques concernant les interactions non covalentes entre les nanotubes de carbone et les ILs il n'en demeure pas moins que le débat reste focalisé sur la nature de celles-ci. La plupart des chercheurs qui publient dans ce domaine ont supposé que le IL interagit avec les NTCs par des interactions  $\pi$ - $\pi$  et par interactions  $\pi$ -cations. <sup>60, 61</sup>

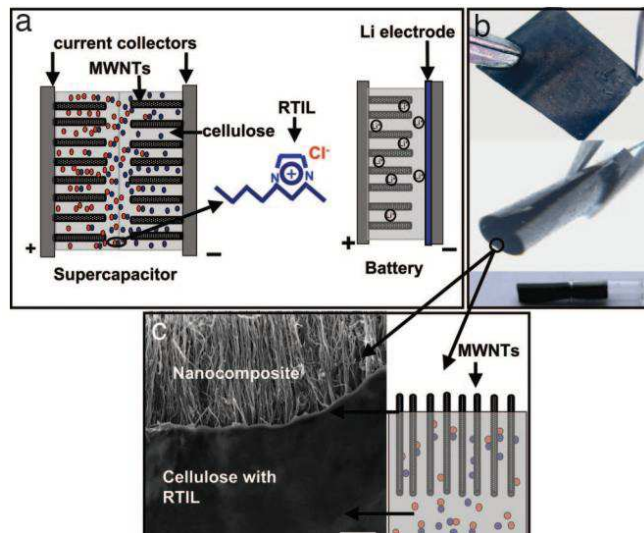
La fabrication de ces *Buckygels* peut être réalisée par broyage manuel ou mécanique (broyeur à billes) du liquide ionique en présence de NTCs ou par une forte sonication. <sup>62</sup> Le pourcentage de NTCs dispersés dans le liquide peut atteindre 20% en masse pour le broyage manuel et jusqu'à 33% en masse pour la sonication. <sup>63, 64</sup> La faiblesse des liaisons physiques entre le liquide ionique et les NTCs donnent lieu à la formation de ce gel (Figure 14).



**Figure 14 : Photo d'un *Buckygels*** (a) suspension de MWCNT dans le 1-butyl-3-méthylimidazoliumbis (trifluorométhanesulfonyl) imide (BMimTFSI) préparé par broyage et (b) extrudé à partir d'une seringue.

Les applications potentielles des *Buckygels* à base de l'ILs@NTCs ont été étudiées pour la construction de dispositifs électrochimiques tels que des conducteurs flexibles, ou des dispositifs de stockage d'énergie.<sup>65,66</sup>

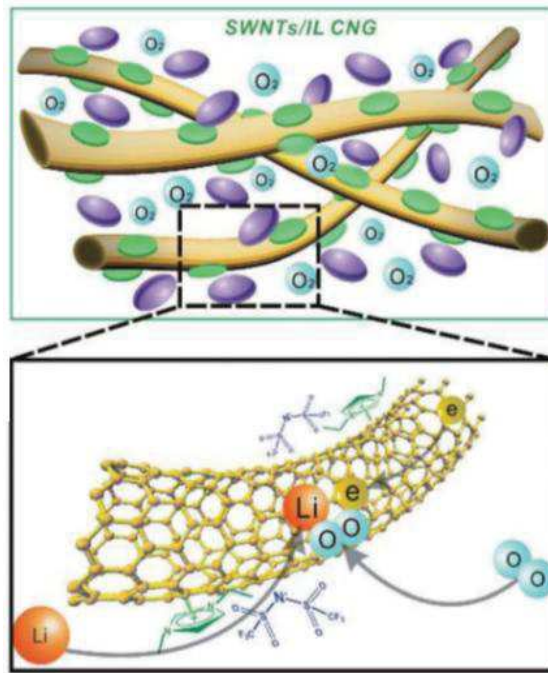
Dans ce contexte, Katakabe et al. ont montré que la capacité spécifique est plus faible par rapport à celle obtenue avec du carbone activé utilisé dans les EDLCs en général. Cependant la capacité par unité de surface est plus élevée, passant de  $19,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $51,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .<sup>66</sup> En outre, la facilité de mise en œuvre représente un avantage. Leur flexibilité élevée et leur légèreté sont des propriétés intéressantes. Pushparaj et al., ont récemment mis au point un matériau nanocomposite à base de NTCs, de liquides ioniques et de cellulose, qui peut être enroulé, tordu ou plié (Figure 15).<sup>65</sup> Ce matériau produit une capacité de décharge comparable à d'autres dispositifs de stockage d'énergie flexibles signalés.



**Figure 15 : Fabrication des nanocomposites papier pour un supercondensateur et une batterie.** (a) Schéma du supercondensateur et de la batterie assemblés en utilisant le nanocomposite composé du liquide ionique ([ BMim] [ Cl ] ) et de MWNT incorporé à l'intérieur d'un papier de cellulose. (b) Les photographies des unités nanocomposites démontrant la flexibilité mécanique. (c) Image MEB de la section du papier nanocomposite.

Ces *Buckygels* à base de liquide ionique ont également été utilisés dans les dispositifs de type batterie. En effet, soulignant également la pertinence de la nature hydrophobe de certains ILs, Zhang et Zhou ont récemment rapporté le développement d'un gel à base de liquide ionique et de nanotubes à simple paroi pour une utilisation comme cathodes pour des batteries lithium-air (Figure 16).<sup>67</sup>





**Figure 16 : Représentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les NTCs et le cation Imidazolium TFSI IL formant des gels physiques avec des réseaux réticulés.** (a) Les ions [TFSI] (violet) sont présents dans le gel par neutralité électrique. Le dioxygène diffuse dans le gel physique. (d) représentation tridimensionnelle du transport des électrons, des ions, et du dioxygène. Les électrons conduisent le long des nanotubes de carbone. Les ions lithium sont transférés à partir de l'électrolyte liquide ionique de l'extérieur vers l'intérieur du gel. Le dioxygène, les ions lithium et les électrons entrent dans le réseau le long des NTCs.

Cette étude montre que le gel obtenu à partir de ILs et de NTCs permet un passage tridimensionnel des électrons, des ions, et de l'oxygène, permettant d'étendre l'interface de réactivité triphasée classique à l'ensemble du réseau, entraînant de bonnes performances au sein de ces systèmes.

## 5. Conclusion

En raison du nombre de combinaisons de cation et d'anion presque illimité pour fabriquer des liquides ioniques, il reste d'énormes possibilités à explorer pour développer leurs performances dans les dispositifs électrochimiques de stockage de l'énergie. Selon les propriétés ciblées, les changements dans les caractéristiques chimiques du cation et/ou de l'anion (taille, distribution de charge, propriété complexante, liophilicité, etc.) et la nature des groupes substituants fonctionnels peuvent avoir des effets très différents.

Un travail est également nécessaire afin de caractériser les interactions entre les familles de liquides ioniques dont l'intérêt est reconnu dans le domaine et les matériaux d'électrodes. La compréhension des relations structure/propriétés de ces fluides, y compris la compréhension du lien entre la structure moléculaire et les propriétés électrochimiques et de transport, est l'une des clés vers de nouvelles avancées.

En conclusion, les liquides ioniques peuvent fortement contribuer au développement de nouveaux dispositifs électrochimiques, voire à de véritables ruptures technologiques dans le domaine.

**“However, much remains to be done and encourage researchers to take up these challenges with a clear and enduring focus on what is genuinely of benefit in each area.”**

***McFarlane et al. 2014***

## 6. Références Bibliographiques

1. Wilkes, J. S., A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry* 2002, 4, (2), 73-80.
2. Angell, C. A., (Max Bredig Award Presentation) From Slags to Molten Salts to Ionic Liquids: A 50 Year Joyride. *ECS Transactions* 33, (7), 3-18.
3. Ue, M.; Ida, K.; Mori, S., Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society* 1994, 141, (11), 2989-2996.
4. Reichardt, C., Solvents and Solvent Effects: An Introduction. *Organic Process Research & Development* 2007, 11, (1), 105-113.
5. Murray, S. M.; O'Brien, R. A.; Mattson, K. M.; Ceccarelli, C.; Sykora, R. E.; West, K. N.; Davis, J. H., The Fluid-Mosaic Model, Homeoviscous Adaptation, and Ionic Liquids: Dramatic Lowering of the Melting Point by Side-Chain Unsaturation. *Angewandte Chemie International Edition* 49, (15), 2755-2758.
6. Sinensky, M., Homeoviscous Adaptations Homeostatic Process that Regulates the Viscosity of Membrane Lipids in Escherichia coli. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 1974, 71, (2), 522-525.
7. Hayes, R.; Warr, G. G.; Atkin, R., Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chemical Reviews* 115, (13), 6357-6426.
8. MacFarlane, D. R.; Tachikawa, N.; Forsyth, M.; Pringle, J. M.; Howlett, P. C.; Elliott, G. D.; Davis, J. H.; Watanabe, M.; Simon, P.; Angell, C. A., Energy applications of ionic liquids. *Energy & Environmental Science* 7, (1), 232-250.
9. Matsumoto, H.; Yanagida, M.; Tanimoto, K.; Nomura, M.; Kitagawa, Y.; Miyazaki, Y., Highly Conductive Room Temperature Molten Salts Based on Small Trimethylalkylammonium Cations and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Chemistry Letters* 2000, 29, (8), 922-923.
10. Ishikawa, M.; Sugimoto, T.; Kikuta, M.; Ishiko, E.; Kono, M., Pure ionic liquid electrolytes compatible with a graphitized carbon negative electrode in rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2006, 162, (1), 658-662.
11. Forgie, J. C.; Rochefort, D., Electroactive imidazolium salts based on 1,4-dimethoxybenzene redox groups: synthesis and electrochemical characterisation. *Rsc Advances* 2013, 3, (30), 12035-12038.
12. Goodenough, J. B.; Park, K.-S., The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society* 135, (4), 1167-1176.

13. Garcia, B. a.; Lavallée, S.; Perron, G. r.; Michot, C.; Armand, M., Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte. *Electrochimica Acta* 2004, 49, (26), 4583-4588.
14. Lane, G. H.; Best, A. S.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Bayley, P. M.; Hollenkamp, A. F., The electrochemistry of lithium in ionic liquid/organic diluent mixtures. *Electrochimica Acta* 55, (28), 8947-8952.
15. Egashira, M.; Tanaka-Nakagawa, M.; Watanabe, I.; Okada, S.; Yamaki, J.-i., Charge/discharge and high temperature reaction of LiCoO<sub>2</sub> in ionic liquid electrolytes based on cyano-substituted quaternary ammonium cation. *Journal of Power Sources* 2006, 160, (2), 1387-1390.
16. Seki, S.; Kobayashi, Y.; Miyashiro, H.; Ohno, Y.; Mita, Y.; Usami, A.; Terada, N.; Watanabe, M., Reversibility of Lithium Secondary Batteries Using a Room-Temperature Ionic Liquid Mixture and Lithium Metal. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2005, 8, (11), A577-A578.
17. Sato, T.; Maruo, T.; Marukane, S.; Takagi, K., Ionic liquids containing carbonate solvent as electrolytes for lithium ion cells. *Journal of Power Sources* 2004, 138, (12), 253-261.
18. Bayley, P. M.; Lane, G. H.; Rocher, N. M.; Clare, B. R.; Best, A. S.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M., Transport properties of ionic liquid electrolytes with organic diluents. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2009, 11, (33), 7202-7208.
19. Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R.; Hollenkamp, A. F., High Lithium Metal Cycling Efficiency in a Room-Temperature Ionic Liquid. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2004, 7, (5), A97-A101.
20. MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Izgorodina, E. I.; Abbott, A. P.; Annat, G.; Fraser, K., On the concept of ionicity in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2009, 11, (25), 4962-4967.
21. MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M.; Howlett, P. C.; Forsyth, M., Ionic liquids and reactions at the electrochemical interface. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12, (8), 1659-1669.
22. Yoshizawa-Fujita, M.; MacFarlane, D. R.; Howlett, P. C.; Forsyth, M., A new Lewis-base ionic liquid comprising a mono-charged diamine structure: A highly stable electrolyte for lithium electrochemistry. *Electrochemistry Communications* 2006, 8, (3), 445-449.
23. Lane, G. H., Electrochemical reduction mechanisms and stabilities of some cation types used in ionic liquids and other organic salts. *Electrochimica Acta* 83, 513-528.
24. Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K., "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science* 350, (6263), 938-943.
25. Recham, N.; Chotard, J. N.; Jumas, J. C.; Laffont, L.; Armand, M.; Tarascon, J. M., Ionothermal Synthesis of Li-Based Fluorophosphates Electrodes. *Chemistry of Materials* 22, (3), 1142-1148.

26. Recham, N.; Chotard, J. N.; Dupont, L.; Delacourt, C.; Walker, W.; Armand, M.; Tarascon, J. M., A 3.6[V] lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries. *Nat Mater* 9, (1), 68-74.
27. Tarascon, J.-M.; Recham, N.; Armand, M.; Chotard, J.-N. I.; Barpanda, P.; Walker, W.; Dupont, L., Hunting for Better Li-Based Electrode Materials via Low Temperature Inorganic Synthesis. *Chemistry of Materials* 22, (3), 724-739.
28. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B., Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat Mater* 2009, 8, (8), 621-629.
29. McEwen, A. B.; Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Goldman, J. L., Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications. *Journal of The Electrochemical Society* 1999, 146, (5), 1687-1695.
30. Chiba, K.; Ueda, T.; Yamamoto, H., Performance of Electrolyte Composed of Spiro-type Quaternary Ammonium Salt and Electric Double-layer Capacitor Using It. *Electrochemistry* 2007, 75, (8), 664-667.
31. Krause, A.; Balducci, A., High voltage electrochemical double layer capacitor containing mixtures of ionic liquids and organic carbonate as electrolytes. *Electrochemistry Communications* 13, (8), 814-817.
32. Palm, R.; Kurig, H.; Tanurist, K.; Janes, A.; Lust, E., Electrical double layer capacitors based on 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with small addition of acetonitrile. *Electrochimica Acta* 85, 139-144.
33. Simon, P.; Gogotsi, Y., Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater* 2008, 7, (11), 845-854.
34. Frackowiak, E., Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2006, 17, 1074-1082.
35. Balducci, A.; Henderson, W. A.; Mastragostino, M.; Passerini, S.; Simon, P.; Soavi, F., Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte. *Electrochimica Acta* 2005, 50, (11), 2233-2237.
36. Largeot, C.; Taberna, P. L.; Gogotsi, Y.; Simon, P., Microporous Carbon-Based Electrical Double Layer Capacitor Operating at High Temperature in Ionic Liquid Electrolyte. *Electrochemical and Solid-State Letters* 14, (12), A174-A176.
37. Balducci, A.; Dugas, R.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Plée, D.; Mastragostino, M.; Passerini, S., High temperature carbonate“carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources* 2007, 165, (2), 922-927.

38. Handa, N.; Sugimoto, T.; Yamagata, M.; Kikuta, M.; Kono, M.; Ishikawa, M., A neat ionic liquid electrolyte based on FSI anion for electric double layer capacitor. *Journal of Power Sources* 2008, 185, (2), 1585-1588.
39. Mysyk, R.; Raymundo-Piaero, E.; Anouti, M.; Lemordant, D.; Béguin, F., Pseudo-capacitance of nanoporous carbons in pyrrolidinium-based protic ionic liquids. *Electrochemistry Communications* 12, (3), 414-417.
40. Timperman, L.; Skowron, P.; Boisset, A.; Galiano, H.; Lemordant, D.; Frackowiak, E.; Beguin, F.; Anouti, M., Triethylammonium bis(tetrafluoromethylsulfonyl)amide protic ionic liquid as an electrolyte for electrical double-layer capacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, (22), 8199-8207.
41. Lin, R.; Taberna, P.-L.; Fantini, S. b.; Presser, V.; Pérez, C. R.; Malbosc, F. o.; Rupesinghe, N. L.; Teo, K. B. K.; Gogotsi, Y.; Simon, P., Capacitive Energy Storage from  $\hat{\sim}50$  to  $100 \hat{\sim}^{\circ}\text{C}$  Using an Ionic Liquid Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2, (19), 2396-2401.
42. Kunze, M.; Jeong, S.; Paillard, E.; Winter, M.; Passerini, S., Melting Behavior of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids and Their Binary Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, (28), 12364-12369.
43. Kunze, M.; Montanino, M.; Appetecchi, G. B.; Jeong, S.; Schanhoff, M.; Winter, M.; Passerini, S., Melting Behavior and Ionic Conductivity in Hydrophobic Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry A* 114, (4), 1776-1782.
44. Tsai, W.-Y.; Lin, R.; Murali, S.; Li Zhang, L.; McDonough, J. K.; Ruoff, R. S.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y.; Simon, P., Outstanding performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from  $50$  to  $80^{\circ}\text{C}$ . *Nano Energy* 2, (3), 403-411.
45. Yuan, L. X.; Feng, J. K.; Ai, X. P.; Cao, Y. L.; Chen, S. L.; Yang, H. X., Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications* 2006, 8, (4), 610-614.
46. Branchugov, V.; Markevich, E.; Pollak, E.; Salitra, G.; Aurbach, D., Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes. *Electrochemistry Communications* 2007, 9, (4), 796-800.
47. Sivakkumar, S. R.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Kim, D.-W., Ionic Liquid-Based Rechargeable Lithium Metal-Polymer Cells Assembled with Polyaniline/Carbon Nanotube Composite Cathode. *Journal of The Electrochemical Society* 2007, 154, (9), A834-A838.
48. Huang, J.; Sumpter, B. G.; Meunier, V., Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors. *Angewandte Chemie International Edition* 2008, 47, (3), 520-524.
49. Kondrat, S.; Kornyshev, A., Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23, (2), 022201.

50. Fedorov, M. V.; Kornyshev, A. A., Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids. *Electrochimica Acta* 2008, 53, (23), 6835-6840.
51. Merlet, C. ; Rotenberg, B.; Madden, P. A.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Gogotsi, Y.; Salanne, M., On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nat Mater* 11, (4), 306-310.
52. Merlet, C.; Rotenberg, B.; Madden, P. A.; Salanne, M., Computer simulations of ionic liquids at electrochemical interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, (38), 15781-15792.
53. Weingarh, D.; Foelske-Schmitz, A.; Kätz, R., Cycle versus voltage hold Which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors? *Journal of Power Sources* 225, 84-88.
54. Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T., Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 2003, 300, (5628), 2072-2074.
55. Tunckol, M.; Durand, J. r. m.; Serp, P., Carbon nanomaterials ionic liquid hybrids. *Carbon* 50, (12), 4303-4334.
56. Chen, S.; Wu, G.; Sha, M.; Huang, S., Transition of Ionic Liquid [bmim][PF6] from Liquid to High-Melting-Point Crystal When Confined in Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* 2007, 129, (9), 2416-2417.
57. Baba, K.; Kaneko, T.; Hatakeyama, R.; Motomiya, K.; Tohji, K., Synthesis of monodispersed nanoparticles functionalized carbon nanotubes in plasma-ionic liquid interfacial fields. *Chemical Communications* 46, (2), 255-257.
58. Fukushima, T.; Aida, T., Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes. *Chemistry – A European Journal* 2007, 13, (18), 5048-5058.
59. Maleki, N.; Safavi, A.; Tajabadi, F., High-Performance Carbon Composite Electrode Based on an Ionic Liquid as a Binder. *Analytical Chemistry* 2006, 78, (11), 3820-3826.
60. Zhao, Y.; Hu, Z., Graphene in Ionic Liquids: Collective van der Waals Interaction and Hindrance of Self-Assembly Pathway. *The Journal of Physical Chemistry B* 117, (36), 10540-10547.
61. Bellayer, S.; Gilman, J. W.; Eidelman, N.; Bourbigot, S.; Flambard, X.; Fox, D. M.; De Long, H. C.; Trulove, P. C., Preparation of Homogeneously Dispersed Multiwalled Carbon Nanotube/Polystyrene Nanocomposites via Melt Extrusion Using Trialkyl Imidazolium Compatibilizer. *Advanced Functional Materials* 2005, 15, (6), 910-916.
62. Fukushima, T.; Asaka, K.; Kosaka, A.; Aida, T., Fully Plastic Actuator through Layer-by-Layer Casting with Ionic-Liquid-Based Bucky Gel. *Angewandte Chemie International Edition* 2005, 44, (16), 2410-2413.

63. Xiao, F.; Liu, L.; Li, J.; Zeng, J.; Zeng, B., Electrocatalytic Oxidation and Voltammetric Determination of Nitrite on Hydrophobic Ionic Liquid-Carbon Nanotube Gel-Chitosan Composite Modified Electrodes. *Electroanalysis* **2008**, 20, (18), 2047-2054.
64. Mukai, K.; Asaka, K.; Kiyohara, K.; Sugino, T.; Takeuchi, I.; Fukushima, T.; Aida, T., High performance fully plastic actuator based on ionic-liquid-based bucky gel. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, (17), 5555-5562.
65. Pushparaj, V. L.; Shaijumon, M. M.; Kumar, A.; Murugesan, S.; Ci, L.; Vajtai, R.; Linhardt, R. J.; Nalamasu, O.; Ajayan, P. M., Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, 104, (34), 13574-13577.
66. Katakabe, T.; Kaneko, T.; Watanabe, W.; Fukushima, T.; Aida, T., Electric double-layer capacitors using "bucky gels" consisting of an ionic liquid and carbon nanotubes. *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, 152, (10), A1913-A1916.
67. Zhang, T.; Zhou, H., From Li-O<sub>2</sub> to Li-Air Batteries: Carbon Nanotubes/Ionic Liquid Gels with a Tricontinuous Passage of Electrons, Ions, and Oxygen. *Angewandte Chemie International Edition* 51, (44), 11062-11067.



# Chapitre II

**Utilisation des liquides ioniques comme objets moléculaires et fonctionnels : formation et utilisation de liquides ioniques birédox en tant qu'électrolyte dans les supercondensateurs**

# Sommaire

**Chapitre II : Utilisation des liquides ioniques comme objets moléculaires et fonctionnels :  
formation et utilisation de liquides ioniques birédox en tant qu'électrolyte dans les  
supercondensateurs**

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>38</b>
<b>2</b>	<b>Synthèse et caractérisations des liquides ioniques birédox</b>	<b>42</b>
2.1	Synthèse d'un liquide ionique birédox : une méthode simple	42
2.2	Caractérisations du liquide ionique birédox	43
2.3	Caractérisations électrochimique du liquide ionique birédox	45
<b>3</b>	<b>Fonctionnement d'un supercondensateur avec comme électrolyte le liquide ionique birédox</b>	<b>47</b>
3.1	Mesures des capacités en fonction de la nature du carbone	47
3.2	Evaluation de l'auto décharge et du courant de fuite	52
3.3	Mesures des puissances	56
3.4	Stabilité de cyclage en milieu birédox	60
<b>4</b>	<b>Conclusions</b>	<b>62</b>
<b>5</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>63</b>

## Table des illustrations

Figure 1 : (a) Structure du liquide ionique BMImTFSI et du liquide ionique birédox, constitué de l'anion perfluorosulfonate transportant un groupement anthraquinone (AQ-PFS <sup>-</sup> ) et le cation methyl imidazolium transportant un groupement TEMPO (MIm <sup>+</sup> -TEMPO <sup>•</sup> ). _____	40
Figure 2 : Synthèse des différents réactifs et produits nécessaires à l'obtention du liquide ionique birédox _____	43
Figure 3 : Spectres infra-rouge du cation Tempo(1), de l'anion anthraquinone (2) et du liquide ionique birédox (3). _____	44
Figure 4 : DSC du cation TEMPO 1, anion anthraquinone 2 et liquide ionique birédox 3. _____	44
Figure 5 : Voltamétrie cyclique réalisée à une concentration de 0,5M de birédox dans l'acétonitrile avec une électrode de carbone vitreux _____	45
Figure 6 : Voltamétrie cyclique réalisée à une concentration de 0,5M de birédox dans l'électrolyte BMImTFSI avec une électrode d'or. _____	46
Figure 7 : Voltamétrie cyclique à 5 mV.s <sup>-1</sup> de l'électrolyte birédox (ligne rouge) vs électrolyte BMImTFSI (ligne bleue), (a) PICA, (b) rGO carbone activé et (c) YP50. _____	48
Figure 8 : Cyclage galvanostatique du système à trois électrodes (PICA/AgAgCl/PICA). _____	51
Figure 9 : Voltamétrie cyclique à 5 mV.s <sup>-1</sup> de l'électrolyte birédox à 100 %. _____	52
Figure 10 : Evolution du potentiel en fonction du temps lors de l'autodécharge. _____	54
Figure 11 : Evolution des capacités relatives (à gauche) et spécifiques (à droite) dans les liquides ioniques birédox (en rouge) et le BMImTFSI (en bleu) pour les dispositifs symétriques en fonction de la vitesse de balayage. _____	56
Figure 12 : Diagramme de Ragone pour des supercondensateurs symétriques à base de PICA, utilisés avec le mélange BMImTFSI + birédox et d'autres électrolytes. _____	57
Figure 13 : Détermination de la résistance par voltamétrie cyclique expérimentale et simulée. ____	59
Figure 14 : Evolution de la capacité spécifique au cours du cyclage galvanostatique avec une densité de courant de 1,5 A.g <sup>-1</sup> . _____	60

***« ILs can be nearly anything: toxic or edible, safe or explosive, non-volatile or distillable, with limitations set only by the magnitude of one's imagination ».*** 2013, Robin D Rogers

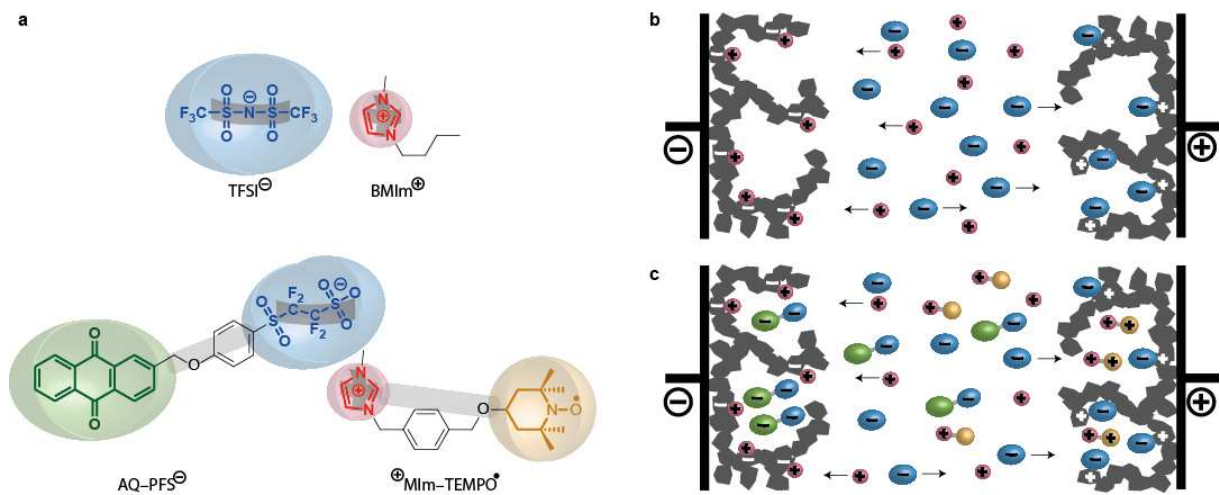
## 1 Introduction

Dans les supercondensateurs, les innovations actuelles basées sur de nouveaux matériaux d'électrodes et de nouveaux électrolytes sont dans la continuité d'une longue évolution historique. Au sein des supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC) qui ont la capacité de stocker bien plus d'énergie grâce à la grande surface développée par leurs matériaux d'électrode et à la présence de l'électrolyte, il y a une séparation des charges résultant de l'adsorption des ions de l'électrolyte sur la surface d'électrode, impliquant un stockage électrostatique de l'énergie électrique, excluant toute réaction faradique.<sup>2,4</sup> Grâce à ce comportement électrostatique, la densité de puissance des EDLC est assez élevée, typiquement d'environ 5 à 18 kW.kg<sup>-1</sup>. En revanche, la densité d'énergie est limitée de 2 à 5 Wh.kg<sup>-1</sup>. A l'inverse, les pseudocondensateurs, impliquent un stockage électrochimique de l'énergie faradique associée aux réactions d'oxydo-réductions situées à la surface des électrodes et permettant un transfert de charge réversible.<sup>1, 2</sup> C'est pourquoi la densité d'énergie des pseudocondensateurs est sensiblement supérieure à 5 Wh.kg<sup>-1</sup>, mais la cinétique des réactions d'oxydo-réduction limite en partie leur puissance.<sup>3-11</sup>

Pour les deux types de supercondensateurs, le défi est d'augmenter la densité d'énergie tout en gardant des critères de performances attrayantes. La densité énergétique dépend de la capacité, ainsi que de la fenêtre de potentiel de fonctionnement.<sup>12-15</sup> Dans ce contexte, les liquides ioniques sont très efficaces, en raison de leur fenêtre de potentiel très large (>3 volts).<sup>11</sup> Ils ont été utilisés comme électrolytes dans les EDLC avec des résultats très prometteurs, et avec l'avantage supplémentaire d'une amélioration de la sécurité du fait de leur non-volatilité et leur stabilité thermique.<sup>16</sup> Ensemble, ces propriétés font des liquides ioniques des substituts très attractifs pour les électrolytes non aqueux tels que l'acétonitrile ou le carbonate de propylène. En outre, la possibilité de modifier la nature chimique des ions permet d'adapter leurs propriétés de manière ciblée. Il y a également un défi dans l'expansion de l'interface électrolyte-électrode dans les EDLC en développant des matériaux de carbone très poreux.<sup>4, 7-9, 11, 17-19</sup> En ce qui concerne les pseudocondensateurs, le greffage des groupes redox sur la surface des électrodes de carbone a été suggéré, avec des performances intéressantes en dépit d'une diminution significative de la porosité des électrodes. Une autre stratégie consiste à ajouter des espèces redox au sein de l'électrolyte avec l'objectif d'améliorer considérablement la contribution

faradique. Ainsi, Frackowiak et al. ont récemment rapporté l'utilisation de solutions aqueuses de KI comme électrolytes, ce qui assure simultanément une bonne conductivité ionique et une énorme capacité à l'électrode positive, en raison de réactions faradiques de l'ion iodure. Toujours dans des électrolytes aqueux, des molécules rédox telles que l'hydroquinone et la p-phénylènediamine ont également été utilisées. Il est important de noter que dans les deux cas, les espèces oxydables ou réductibles utilisées ne réagissent que sur une seule des deux électrodes. Très récemment, Wang et al. ont montré la possibilité d'utiliser des molécules oxydables et réductibles (KI et  $\text{VO}_2$ ) au sein d'un même électrolyte aqueux. Ils réagissent à l'anode et à la cathode, respectivement, avec pour effet d'augmenter notablement la capacité totale du dispositif.<sup>20-23</sup> Bien que cette approche ait montré le potentiel remarquable d'espèces actives redox dissoutes dans des pseudo-supercondensateurs, le couple rédox en question, présente plusieurs limites, dont principalement la faible fenêtre de potentiel associée à l'utilisation d'électrolytes en solution aqueuse (1,2 V au plus), mais également leur solubilité limitée et leur coefficient de diffusion élevé, donnant lieu à un taux d'auto-décharge important. Récemment, S. Sathyamoorthi et al. ont étudié l'utilisation de l'hydroquinone au sein d'un liquide ionique protique soulignant ainsi l'effet de la navette redox sur la capacité et la stabilité.<sup>24-28</sup>

Comme l'illustre la Figure 1, dans un supercondensateur classique, les ions se déplacent vers / depuis la surface des électrodes sans réactions rédox. Un supercondensateur peut se charger ou se décharger très rapidement et de nombreuses fois, les ions s'adsorbant et se désorbant à la surface des électrodes sans aucune réaction chimique. Dans ce contexte, il nous a semblé intéressant de concevoir des électrolytes à base de liquide ionique fonctionnalisés par des fonctions rédox afin de donner une contribution faradique additionnée à la contribution électrostatique.



**Figure 1 : (a) Structure du liquide ionique BMImTFSI et du liquide ionique birédox, constitué de l'anion perfluorosulfonate transportant un groupement anthraquinone (AQ-PFS<sup>-</sup>) et le cation methyl imidazolium transportant un groupement TEMPO (MIm<sup>+</sup>-TEMPO<sup>+</sup>). Comparaison du mécanisme de stockage dans les EDLCs (b) avec le modèle de supercondensateurs désiré dans cette étude, où s'ajoutent des processus faradiques dus à l'activité des ions dans le liquide ionique birédox (c).**

Contrairement aux dispositifs de type EDLC purement électrostatique et de stockage pseudo-capacitif avec des espèces redox immobilisées en surface, dans le type de dispositif que nous proposons le stockage est hybride et la capacité n'est pas limitée que par la surface de l'électrode accessible aux ions, mais liée à l'électrolyte en mouvement, qui participe à la charge par des réactions faradiques.

Dans ce chapitre, nous donnons une preuve de concept de cette approche, à partir d'un liquide ionique dans lequel l'anion et le cation sont fonctionnalisés respectivement avec l'antraquinone et le TEMPO, en l'utilisant dans un supercondensateur. Ce travail est le premier mettant en jeu un liquide ionique birédox dans un tel dispositif. Ici sont présentés des liquides ioniques dans lesquels, cation et anion portent chacun un groupement redox. De cette façon, une nouvelle alternative est offerte pour surmonter la plupart des limitations mentionnées ci-dessus :

- en combinant les avantages de l'électrolyte liquide et des additifs ioniques redox;
- en assurant des réactions faradiques sur les deux électrodes, sans qu'il soit nécessaire de modifier chimiquement les surfaces de celles-ci;

- en combinant la polarisation (séparation des charges) et le confinement des espèces redox sur le matériau d'électrode lors de la charge;
- et enfin en combinant les effets électrostatiques et faradiques de décharge.

Dans cette partie, nous présentons dans un premier temps la synthèse de ce nouveau **birédox ILS**. Puis les performances obtenues seront discutées, en utilisant celui-ci en tant qu'électrolyte dans un système de supercondensateurs. Des études de voltamétrie cyclique seront menées afin de mettre en évidence une augmentation significative de la capacité par rapport à un liquide ionique classique en fonction des différents carbones utilisés. L'influence de la porosité du matériau d'électrode sera présentée, à l'aide de deux types de carbones activés et d'oxyde de graphène (rGO) (synthèse réalisée par Laura Coustan de l'équipe AIME). Puis les performances de ces systèmes en électrochimie seront analysées en utilisant une configuration à trois électrodes, suivie de l'évaluation de la performance dans un dispositif symétrique complet. Enfin, dans la dernière partie, les résultats obtenus en auto-décharge seront présentés. Nous démontrons un doublement de la capacité lors de l'utilisation du liquide ionique birédox (**birédox ILS**) par rapport au liquide ionique classique BMImTFSI comme électrolyte (figure 1). Après 2000 cycles, seulement une faible diminution de cette capacité est observée. La taille des ions redox actifs s'est avérée être une limite à la diffusion de ceux-ci à travers les électrodes de carbone nanoporeux, diminuant considérablement le courant d'auto-décharge du dispositif comparé à ceux rapportés pour des espèces redox en solution.



## 2 Synthèse et caractérisations des liquides ioniques birédox

### 2.1 Synthèse d'un liquide ionique birédox : une méthode simple

Il existe deux procédés distincts pour former les cations d'un liquide ionique, soit par protonation d'une base forte, soit par quaternisation d'une amine ou d'une phosphine, le plus souvent par un halogénoalcane (RX). Dans le cadre de ce travail nous avons privilégié cette dernière méthode. Cette voie de synthèse met en jeu un sel d'imidazolium et peut être généralisée pour les sels de pyridinium et de phosphonium, entre autres. La température et la durée de la réaction sont des paramètres dépendant en grande partie de la nature de l'halogène (X) mis en jeu et de la longueur de la chaîne alkyle (l'effet donneur inductif +I diminue). Concernant la synthèse des anions effectuée, nous avons envisagé une substitution nucléophile sur des anions commerciaux (Figure 2). Plus précisément le cation imidazolium a été préparé en effectuant une synthèse d'éther de Williamson du 4-hydroxy-TEMPO et de l' $\alpha$ - $\alpha'$ -dibromo-p-xylène suivie d'une réaction de quaternisation avec du 1-méthylimidazole pour donner le cation TEMPO-MImBr **1**. La synthèse du perfluorosulfonate de lithium portant un groupement AQ est une substitution nucléophile d'ordre 2 du chlorométhyle anthraquinone avec l'alcoolate approprié pour donner **2**. Enfin, les deux intermédiaires sont combinés, donnant le liquide ionique birédox final **3** (*birédox ILs*) par réaction de métathèse.

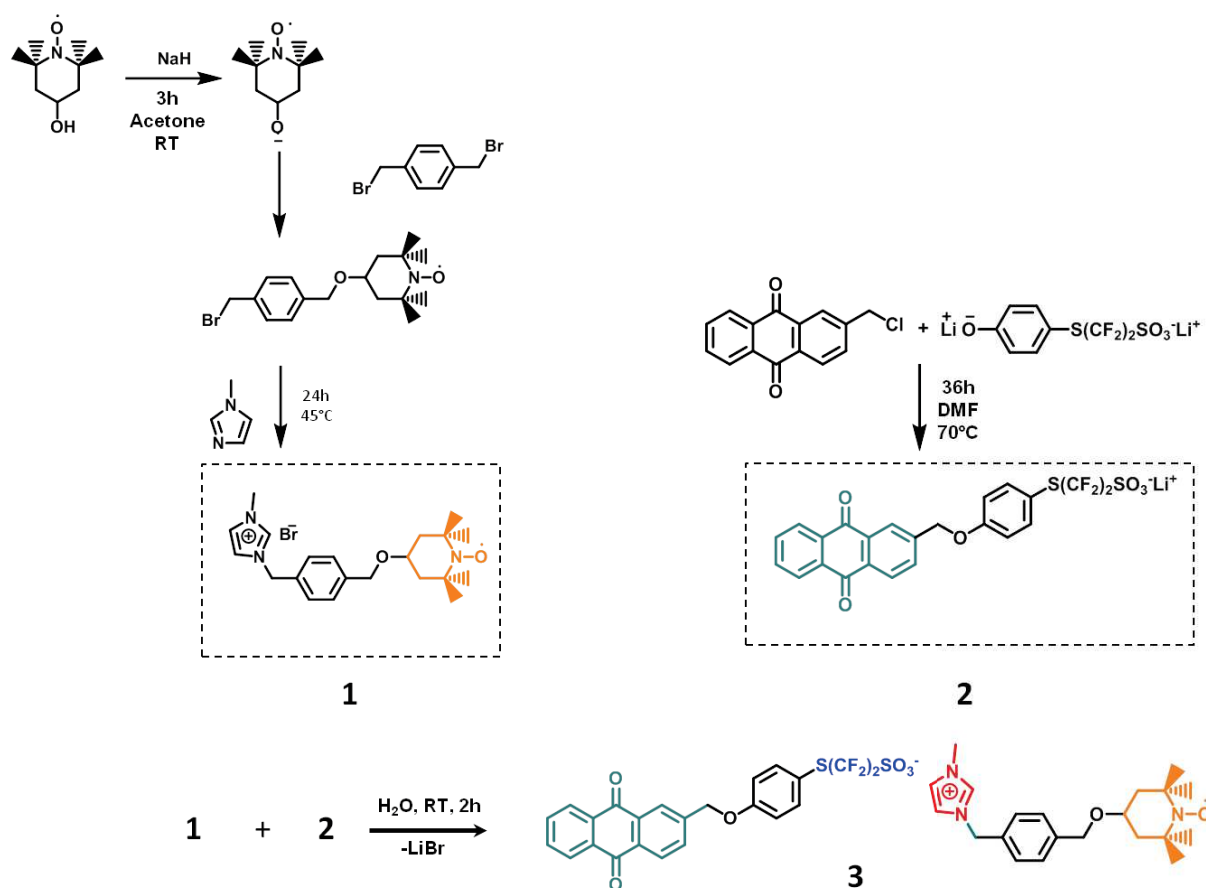
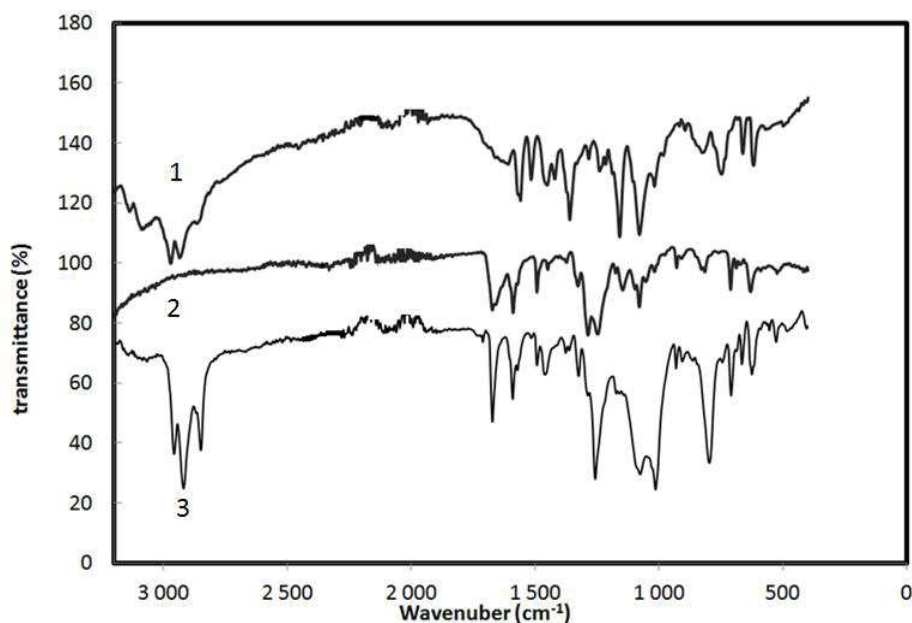


Figure 2 : Synthèse des différents réactifs et produits nécessaires à l'obtention du liquide ionique birédox.

Cette méthode peut être considérée comme polyvalente, car la nature de la fonction rédox peut être adaptée selon l'application visée.

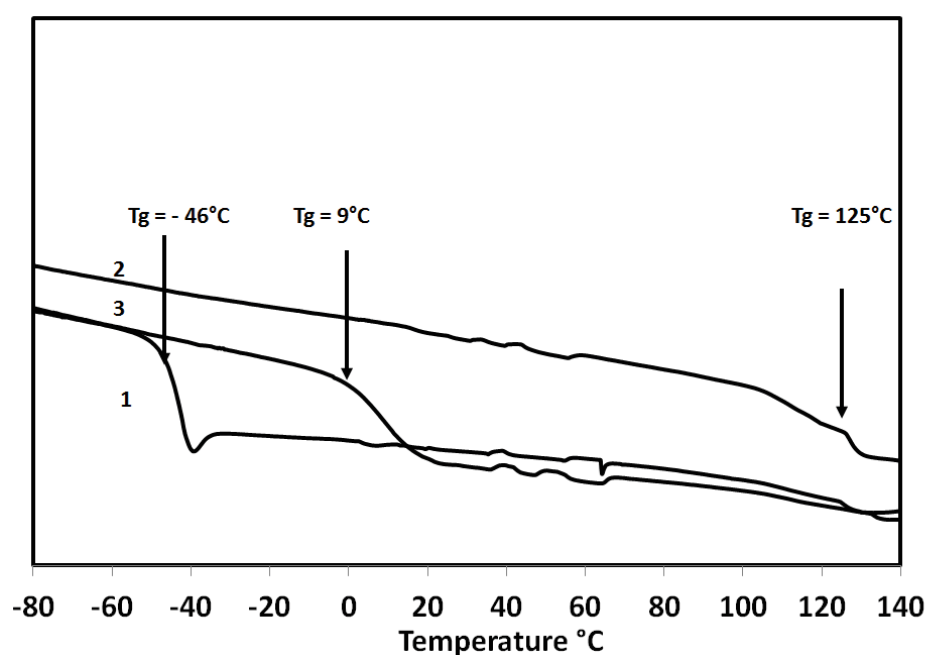
## 2.2 Caractérisations du liquide ionique birédox

Les analyses par infrarouge montrent la présence des deux bandes caractéristiques du tempo et de l'antraquinone, à respectivement 2700 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, nous pouvons voir que le spectre de **3** ne correspond pas à la simple addition des spectres de **1** et **2** avant la réaction de métathèse (Figure 3). Cela confirme qu'après la réaction de métathèse nous avons bien une association des ions rédox en un nouveau liquide ionique. En effet, la présence de bandes supplémentaires suggère de nouvelles interactions entre l'anion sulfonate et le cation imidazolium dans le composé **3**.



**Figure 3 : Spectres infra-rouge** du cation Tempo(1), de l'anion anthraquinone (2) et du liquide ionique birédox (3).

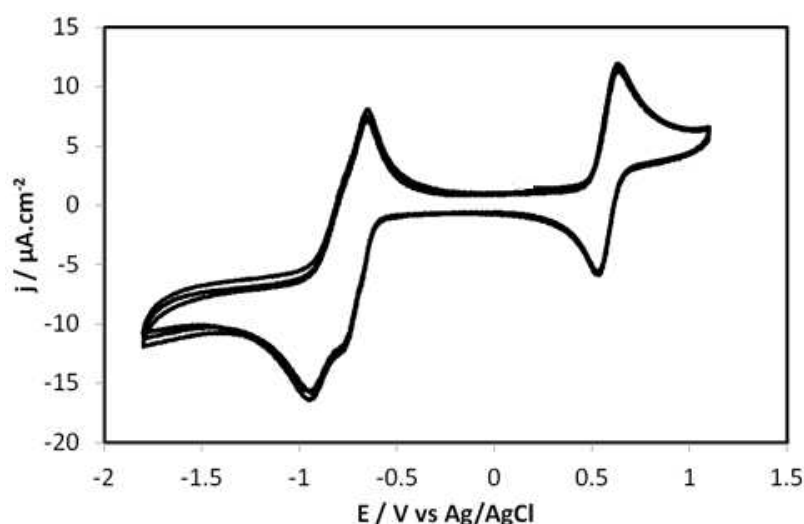
Les mesures de températures de transition vitreuse sont données (Figure 4) pour deux cycles de chauffage et refroidissement. Pour le précurseur 1 la Tg intervient à -46 °C. Ceci confirme que le précurseur 1 est liquide à température ambiante, au contraire du précurseur 2, qui possède une Tg de 125°C, caractéristique d'un composé à l'état solide. La Tg pour le birédox (3) est de 9 °C caractéristique d'un composé à l'état liquide.



**Figure 4 : DSC** du cation TEMPO 1, anion anthraquinone 2 et liquide ionique birédox 3.

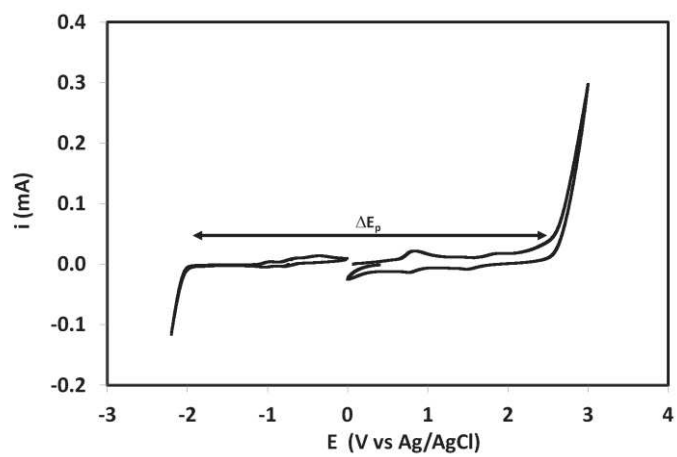
### 2.3 Caractérisations électrochimique du liquide ionique birédox

Maintenant que nous avons préparé un liquide ionique bi-fonctionnalisé, il est important de vérifier que les espèces rédox conservent leurs propriétés électrochimiques. Pour cela, l'étude de la réponse électrochimique par voltamétrie cyclique à trois électrodes en solution est réalisée. La réponse électrochimique pour le **birédox ILS** à 0,5 M en solution dans l'acétonitrile est donnée Figure 5. Le pic anodique à environ 0,6 V vs Ag/AgCl correspond à l'oxydation du radical  $R^{\cdot}$  du TEMPO en cation  $R^+$  et le pic cathodique correspond à la réduction de ce cation en radical. Entre 0 et -1,5 volt vs Ag/AgCl on observe la réduction de l'antraquinone (AQ) en radical anion ( $AQ^{\cdot-}$ ).<sup>29, 30</sup> La réversibilité des espèces rédox attachées sur l'anion ou le cation est donc bien observée. Cette étude nous montre également que la fenêtre de stabilité électrochimique dépasse largement 2,8V (Figure 5). L'analyse détaillée des dynamiques du transfert électronique sera abordée dans le chapitre III.



**Figure 5 : Voltamétrie cyclique** réalisée à une concentration de 0,5M de birédox dans l'acétonitrile avec une électrode de carbone vitreux (2 mm de diamètre) et une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

L'une des caractéristiques importante concernant les électrolytes est leur fenêtre de stabilité électrochimique. Pour cela, le mur de dégradation de l'électrolyte en oxydation, ainsi qu'en réduction, peut être déterminé également par voltamétrie cyclique. La figure 6 donne les potentiels auxquels l'électrolyte se dégrade. La fenêtre de stabilité électrochimique du liquide birédox est d'environ 3 Volts.



**Figure 6 : Voltamétrie cyclique** réalisée à une concentration de 0,5M de birédox dans l'électrolyte BMimTFSI avec une électrode d'or (2 mm de diamètre) et une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 3 Fonctionnement d'un supercondensateur avec comme électrolyte le liquide ionique birédox

Les électrodes utilisées dans cette étude ont été préparées avec Laura Coustan et Pierre Lannelongue (étudiants en thèse de l'équipe AIME à l'ICGM). Elles sont composées soit de PICA (JACOBY carbon company) ou d'YP50 (Kurary Chemical co). Ces carbones activés ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus. Une série d'électrodes a également été préparée avec de l'oxyde de graphène réduit (rGO) synthétisé. Ces poudres ont été mélangées à du noir d'acétylène et du PTFE (polytétrafluoroéthylène) en suspension dans de l'eau à 60 % en masse, dans un ratio de 75/15/10. Ce mélange a ensuite été broyé dans de l'acétone jusqu'à obtention d'une pâte homogène. Cette pâte a ensuite été étalée plusieurs fois sur une plaque en verre à l'aide d'un rouleau jusqu'à obtenir un film souple et auto-supporté d'une épaisseur d'environ 150  $\mu\text{m}$ . Des disques de films de 10 à 20  $\text{mg}/\text{cm}^2$  ont été découpés puis pressés à 10 tonnes pendant 5 secondes sur une mousse de nickel utilisée en tant que collecteur de courant dans une cellule à deux électrodes de type Swagelok. Les électrodes ont été séchées une nuit sous vide à température ambiante puis imprégnées sous vide par l'électrolyte durant une heure.

#### 3.1 Mesures des capacités en fonction de la nature du carbone

Différents systèmes ont été assemblés à l'aide d'électrodes à base de carbones activés PICA, YP50 et des électrodes de rGO. L'électrolyte utilisé est soit le BMImTFSI pur soit une solution 0,5 M de birédox dans le BMImTFSI. La Figure 7 montre, pour chaque dispositif, les CV mesurées dans le BMImTFSI (ligne pointillée bleue) et la solution de birédox (ligne rouge continue) pour une vitesse de 5  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

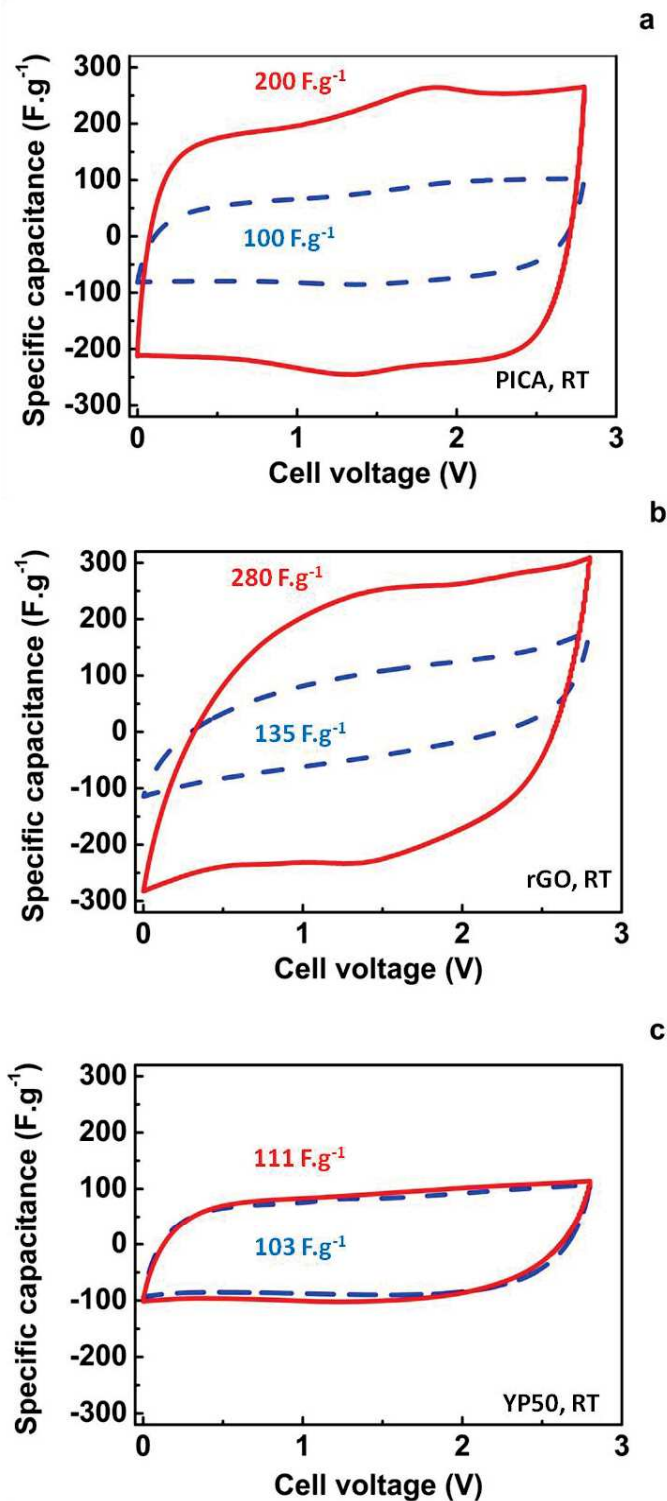


Figure 7 : Voltamétrie cyclique à  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  de l'électrolyte birédox (ligne rouge) vs électrolyte BMImTFSI (ligne bleue), (a) PICA, (b) rGO carbone activé et (c) YP50.

Théoriquement, la voltamétrie cyclique d'un supercondensateur EDLC idéal montre une forme rectangulaire car la capacité  $C$  est constante et indépendante de la tension appliquée. Comme prévu, les CV mesurées dans BMImTFSI (Figure 7), révèlent une forme quasi-rectangulaire, en

particulier avec les électrodes PICA (a) et YP50 (c). Ces formes sont caractéristiques d'un comportement EDLC.<sup>31</sup> Pour le dispositif à base de rGO (b), les pics redox mineurs situés à moins de 1,8 V sont attribués à des groupements de surface sur le carbone. Les capacités sont mesurées pour les trois systèmes à une vitesse de balayage de 5 mV.s<sup>-1</sup> et sont calculées par intégration de la CV selon le modèle De Levie pour les supercondensateurs (Eq.1) :<sup>31</sup>

$$C_s = \frac{2 \int_{V_i}^{V_f} i \cdot dV}{m \cdot v} \quad (1)$$

Dans cette équation,  $C_s$  est la capacité spécifique,  $i$  l'intensité du courant et la vitesse de balayage  $v$ ,  $m$  la masse d'une électrode et  $V$  le potentiel. Les capacités spécifiques mesurées à une vitesse de balayage de 5 mV.s<sup>-1</sup> pour les trois matériaux d'électrodes PICA, rGO et YP50 sont listées dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Capacités spécifiques** des différents matériaux d'électrodes en fonction de l'électrolyte utilisé

Matériau d'électrode	YP50		rGO		PICA	
	BMIImTFSI	Birédox IL	BMIImTFSI	Birédox IL	BMIImTFSI	Birédox IL
Capacité spécifique (F/g)	103	111	135	280	100	200

Pour le carbone activé PICA (Figure 7 a) et rGO (Figure 7 b), les CV correspondant à l'électrolyte birédox affichent une forme similaire à celles avec BMIImTFSI seul mais avec une augmentation considérable de l'amplitude. Comme indiqué dans le Tableau 1, celles-ci correspondent à des capacités plus ou moins doublées par rapport à l'électrolyte BMIImTFSI. En revanche, pour YP50 Figure 7c, les CV, sont les mêmes pour les deux électrolytes, avec une capacité d'environ 110 F.g<sup>-1</sup>.

Nous pouvons remarquer que pour le système à base d'électrodes rGO les CV ont une forme moins rectangulaire, comparée aux carbones activés. Ces distorsions sont caractéristiques d'un comportement ohmique. Les mesures ont été répétées et cette distorsion ne peut pas être

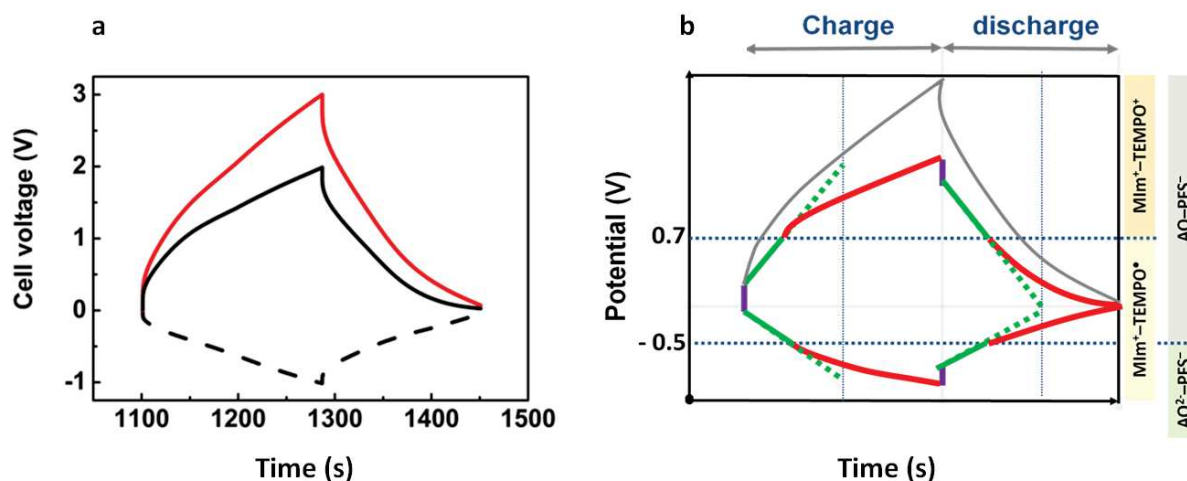


attribuée à l'électrolyte (il en est de même pour les autres cellules de la série), ni à l'assemblage de la cellule Swagelok. En outre, cette résistance reste la même pour l'électrolyte pur BMImTFSI et l'électrolyte birédox. Autre point important, pour le carbone activé YP50 nous pouvons observer que la capacité n'est pas impactée par l'électrolyte birédox. Étant donné que la capacité d'un supercondensateur à base de carbone est liée à l'état de surface et la porosité de l'électrode, qui conditionnent la facilité d'accès des ions, une analyse comparative de l'aire de surface et des caractéristiques poreuses des matrices carbonées utilisées a été effectuée (partie expérimentale de ce chapitre). Nous pouvons voir que l'YP50 est principalement un matériau microporeux (66% du volume de pores) possédant des micropores ayant un diamètre moyen inférieur à 0,9 nm. En revanche, rGO dispose lui d'une surface ouverte, avec un accès théoriquement illimité pour l'électrolyte, tandis que la structure poreuse du PICA apparaît comme la plus complexe, avec des micropores inférieurs à 1 nm de diamètre (pour 25% du volume poreux) et des mésopores variant de 2 à 5 nm de diamètre. Le volume mésoporeux représente 49% du volume total. Notre première hypothèse est que les écarts entre YP50 et les autres carbones testés devraient être attribués à un problème d'accessibilité pour les espèces électrolytiques à la surface de l'électrode : Pour YP50, les molécules du birédox ne peuvent pas atteindre la surface développée par les micropores, contrairement au carbone PICA qui possède des mésopores et au rGO qui offre une surface ouverte très disponible. L'adéquation entre le matériau d'électrode et l'électrolyte apparaît comme cruciale pour une grande efficacité. En ce qui concerne la réponse électrochimique que nous observons, l'échange d'électrons est très efficace. En effet, une orientation préférentielle des molécules birédox semble permettre un transfert rapide des électrons. Contrairement aux molécules rédox (hydroquinone et d'iode) utilisées par Frakowiack et al., ici la molécule anthraquinone semble adsorbée chimiquement à la surface de l'électrode pendant le transfert d'électrons (sphère interne).<sup>13</sup> Ce point sera discuté plus précisément dans le chapitre III.

Par cyclage galvanostatique les réactions se produisant aux électrodes positives et négatives ont été mises évidence. Quand le supercondensateur est chargé l'anion perfluorosulfonate portant la fonction rédox anthraquinone AQ-PFS<sup>-</sup> est réduit à l'électrode négative, en premier en AQ<sup>-</sup>-PFS<sup>-</sup> puis en AQ<sup>2-</sup>-PFS<sup>-</sup>. Parallèlement à l'électrode positive le cation imidazolium portant le groupement TEMPO MIm<sup>+</sup>-TEMPO<sup>•</sup> est oxydé en MIm<sup>+</sup>-TEMPO<sup>+</sup>. Comme l'anion portant le groupement anthraquinone se réduit à deux électrons la capacité théorique doit être deux fois plus élevée sur l'électrode négative. Pour distinguer les différentes contributions un dispositif

trois électrodes à base d'électrodes de PICA fonctionnant à température ambiante et utilisant le birédox IL à 0,5 M dans le BMImTFSI a été effectué. Les courbes en galvanostatique sont présentées dans la Figure 8 a, celles-ci montrent les mêmes caractéristiques que celles obtenues pour un comportement de type pseudocondensateurs. Les courbes montrent une contribution faradique ainsi qu'une contribution électrostatique. Par ailleurs, comme attendu l'électrode négative montre une capacité deux fois plus élevée que l'électrode positive.

Pendant la charge, lorsque les fenêtres de potentiel sont comprises entre 0 et 1,5 V, aucune des espèces redox ne sont réduites ou oxydées et le stockage de charge est dû à l'électrosorption des anions et des cations. Comme on s'y attendait, la courbe galvanostatique est linéaire dans le domaine de potentiel correspondant comme représenté dans la partie verte de la courbe sur la Figure 8 b.



**Figure 8 : Cyclage galvanostatique du système à trois électrodes (PICA/AgAgCl/PICA).** (a) courbe expérimentale obtenue pour le liquide ionique birédox à 0,5M dans le BMImTFSI à température ambiante, contribution des deux électrodes en rouge, en noir plein contribution de l'électrode positive et en pointillé noir électrode négative.

À une plus grande tension de cellule, l'AQ est réduite en AQ<sup>2-</sup> à l'électrode négative, tandis que le TEMPO est oxydé en TEMPO<sup>+</sup> à l'électrode positive. Ces réactions faradiques contribuent ensuite au stockage de charge ainsi que la contribution électrostatique. Ce comportement faradique est mis en évidence par un plateau galvanostatique en rouge sur la Figure 8 b. Lors de la décharge, à une tension de cellule supérieure à 1,5 V, AQ<sup>2-</sup> et TEMPO<sup>+</sup> restent et la contribution est purement électrostatique. En dessous de 1,5V, AQ<sup>2-</sup> et TEMPO<sup>+</sup> sont oxydés et

réduits en AQ et TEMPO, respectivement. Encore une fois, ces deux contributions différentes sont clairement mises en évidence par la mesure galvanostatique.

A température ambiante, le liquide ionique biredox n'est soluble dans le *BMimTFSI* à une concentration maximale d'environ 0,5 M. Dans ce contexte, une étude a été menée à une température de 60 °C pour utiliser le birédox IL à 100%. La capacité spécifique obtenue pour le système symétrique à base de birédox IL pur est d'environ 370 F.g<sup>-1</sup> (Figure 9). Cette valeur remarquable est proche des valeurs de la littérature pour les matériaux pseudocapacitifs (comme des oxydes de ruthénium à la surface des électrodes) et celle-ci est directement liée à la présence des espèces rédox du liquide ionique puisque pour les mêmes conditions (à 60 degré) l'électrolyte *BMimTFSI* seul ainsi que le biredox à 0,5M dans le *BMimTFSI* ont obtenu des capacités de  $\approx 95$  F.g<sup>-1</sup> et  $\approx 200$  F.g<sup>-1</sup> respectivement.

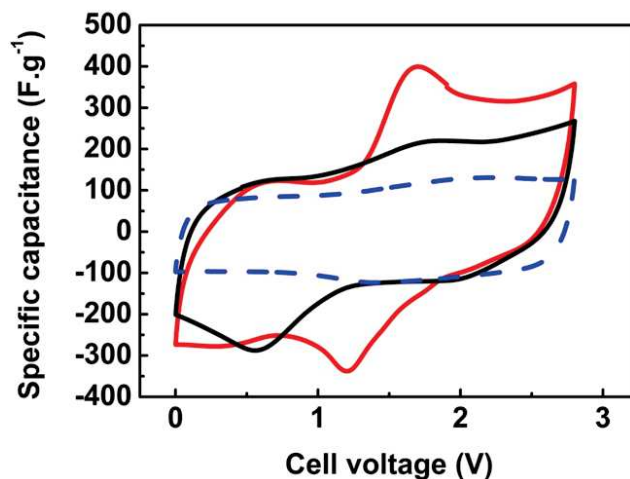
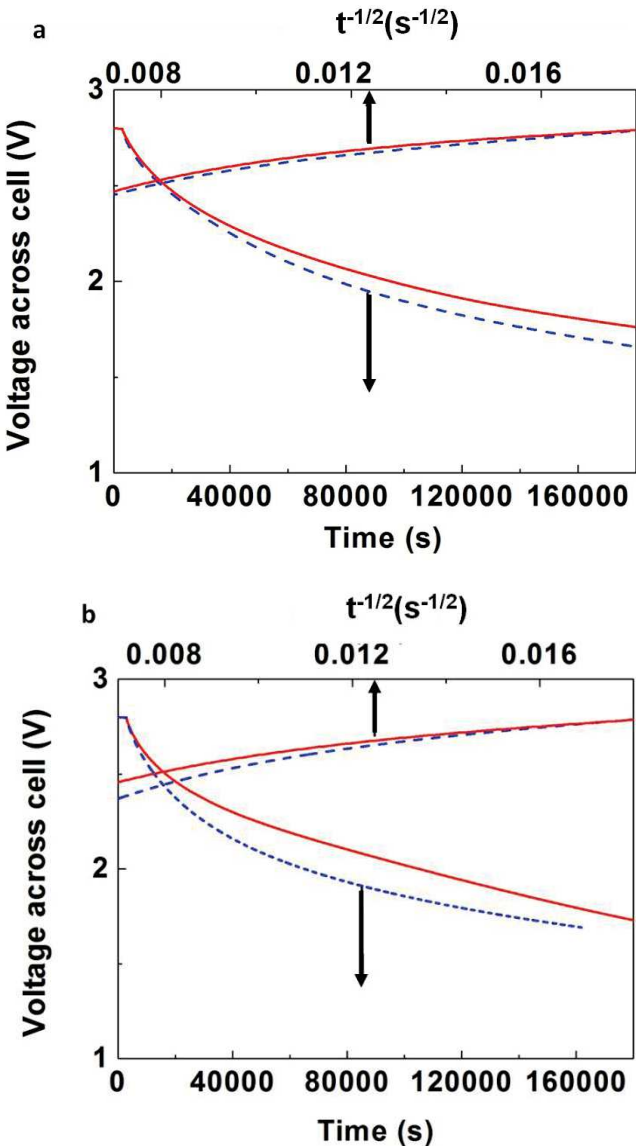


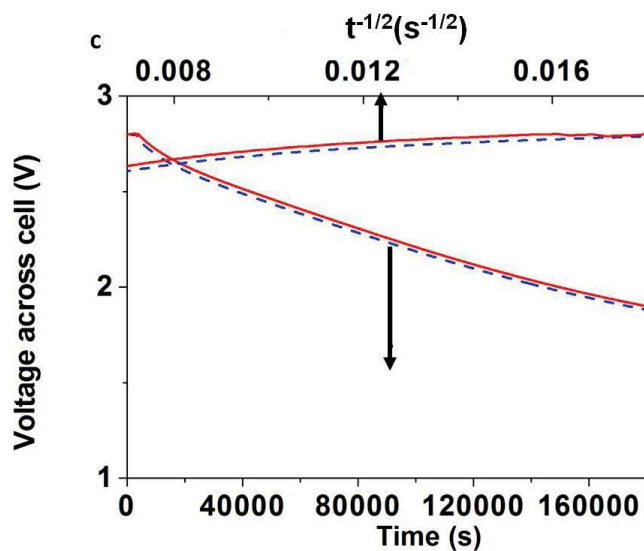
Figure 9 : Voltamétrie cyclique à 5 mV.s<sup>-1</sup> de l'électrolyte birédox à 100 % (ligne rouge) vs électrolyte BMImTFSI (ligne bleue) vs birédox IL à 0,5M dans le BMImTFSI (ligne noire) à une température de 60 °C.

### 3.2 Evaluation de l'auto décharge et du courant de fuite

L'auto-décharge et les courants de fuites sont les principales préoccupations lors de l'utilisation d'électrolytes actifs redox. Ils sont généralement identifiés par une décroissance de la tension du condensateur avec le temps lorsqu'il est laissé en circuit ouvert après la charge. Dans le pire des cas, cette chute de tension peut se produire en quelques minutes, ce qui conduit rapidement à

un dispositif inutilisable. Ce phénomène provient d'une redistribution des charges au sein des éléments capacitifs du système. Il est généralement limité pour un EDLC utilisé avec un électrolyte de type  $\text{NEt}_4\text{BF}_4$  classique ou des électrolytes à base de liquide ionique dont les ions (ou plus précisément les charges situées sur les électrodes) sont «piégés» dans la double couche à l'interface électrode-électrolyte. Dans le cas des espèces redox électrolytiques actifs, leur migration peut entraîner une réduction/oxydation spontanée, conduisant à une perte drastique de la charge stockée.





**Figure 10 : Evolution du potentiel en fonction du temps lors de l'autodécharge pour PICA (a), rGO (b) et YP50 (c)**

Dans la présente étude, l'auto- décharge et les mesures de courant de fuite ont été faites dans un supercondensateur symétrique constitué d'électrodes à base de carbone activés PICA et YP50 ou de rGO en milieu purement liquide ionique BMImTFSI ou liquide ionique BMImTFSI birédox à 0,5 M. Pour chaque matériau et chaque électrolyte, la cellule a été initialement chargée avec un courant de 1 mA jusqu'à 2,8 V et maintenue à ce potentiel pendant deux heures. La cellule est ensuite laissée en circuit ouvert et s'auto-décharge progressivement pendant plusieurs jours durant lesquels la chute de potentiel est mesurée (Figure 10). Les courants de fuite ont été mesurés lors de cette étape de charge par chronoampérométrie. Concernant les dispositifs à base de PICA et de rGO, les valeurs obtenues sont respectivement de 30 et 40  $\mu A \cdot F^{-1} \cdot V^{-1}$ . Ces valeurs apparaissent comme 2 à 3 fois inférieures à celles mesurées dans les dispositifs avec l'électrolyte BMImTFSI seul. Par une analyse un peu plus détaillée, on peut voir qu'au cours des premières heures, les SC montrent une décroissance de tension relativement rapide jusqu'à environ 2,5 V. Ensuite, un plateau est atteint à 1,7 - 1,8 V. En ce qui concerne l'auto-décharge, les courants mesurés par coulométrie sont rassemblés dans le Tableau 2.

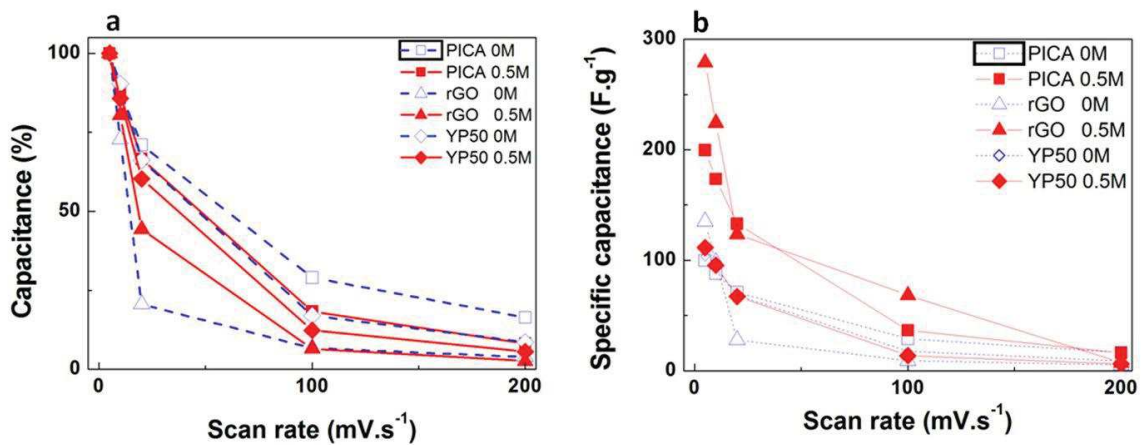
**Tableau 2 : courants d'autodécharge des différents matériaux d'électrodes en fonction de l'électrolyte utilisé**

Matériau d'électrode	YP50		rGO		PICA		
	Electrolyte	BMIImTFSI	Birédox IL (0.5M)	BMIImTFSI	Birédox IL (0.5M)	BMIImTFSI	Birédox IL (0.5M)
courant d'auto décharge (mA)			$3,9 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	
courant d'auto décharge faradique (mA.F <sup>-1</sup> )			$27,0 \cdot 10^{-3}$	$13,8 \cdot 10^{-3}$	$30,0 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	
courant de fuite (mA.F <sup>-1</sup> .V <sup>-1</sup> )			$99,2 \cdot 10^{-3}$	$40,1 \cdot 10^{-3}$	$102,0 \cdot 10^{-3}$	$30,9 \cdot 10^{-3}$	

Les dispositifs basés sur l'électrolyte BMIImTFSI pur sont utilisés comme références ; leurs courants d'autodécharge sont d'environ 4  $\mu$ A. Pour les dispositifs à base de birédox les courants d'autodécharge sont 2 à 3 fois inférieurs pour PICA et rGO. Les chiffres légèrement inférieurs pour le dispositif à base de PICA suggèrent que l'espèce électrolytique birédox au sein de la structure poreuse complexe de ce matériau a défavorisé légèrement l'autodécharge. Comme l'autodécharge et le courant de fuite sont associés à la diffusion des espèces électrolytiques, des écarts plus importants peuvent être mis en évidence en comparant la tension de désintégration de la cellule en fonction de la moitié du temps pour les deux électrolytes. Comme prévu pour un comportement de diffusion contrôlé, la tension décroît pour PICA et rGO (10 a et b), et sont linéairement dépendant de  $t^{-1/2}$  dans le liquide ionique BMIImTFSI pur. En revanche, concernant l'électrolyte birédox, certaines irrégularités apparaissent, en particulier dans l'intervalle de temps long. Les écarts de linéarité sont plus marqués pour rGO que pour PICA. Ces écarts sont attribués à un effet de diffusion anormale qui a lieu dans les électrodes poreuses. Dans le cas d'anomalie dans la couche de diffusion celle-ci n'est pas directement proportionnelle à la racine carrée du temps mais d'autres facteurs interviennent.<sup>19, 32</sup> Concernant les mesures pour les dispositifs à base d'YP50, il n'y a pas de différence significative entre l'électrolyte birédox et l'électrolyte classique. L'hypothèse avancée précédemment, sur l'importance de la taille des pores, paraît donc encore confirmée.

### 3.3 Mesures des puissances

La puissance des supercondensateurs est généralement évaluée par la rétention de la capacité et l'augmentation du rapport entre les capacités de charge et de décharge. Les capacités spécifiques relatives ont été mesurées par voltamétrie cyclique pour chaque échantillon à différentes vitesses de balayage de 5 à 200  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dans le BMImTFSI seul et le birédox. Les dispositifs à base de PICA, rGO et YP50 montrent une décroissance drastique de la capacité entre 20 et 200  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . On observe une perte de puissance qui est à peu près la même pour les deux électrolytes, birédox et BMImTFSI, et ne peut donc être attribuée à la présence du birédox.



**Figure 11 : Evolution des capacités relatives (à gauche) et spécifiques (à droite) dans les liquides ioniques birédox (en rouge) et le BMImTFSI (en bleu) pour les dispositifs symétriques préparés avec PICA, rGO et YP50 en fonction de la vitesse de balayage.**

Pour une meilleure compréhension de l'effet de l'électrolyte birédox, une comparaison de la densité de l'énergie et de la puissance de divers dispositifs symétriques à base de PICA a été faite en utilisant différents électrolytes.

L'énergie, exprimée en  $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ , est donnée par l'équation 2 :

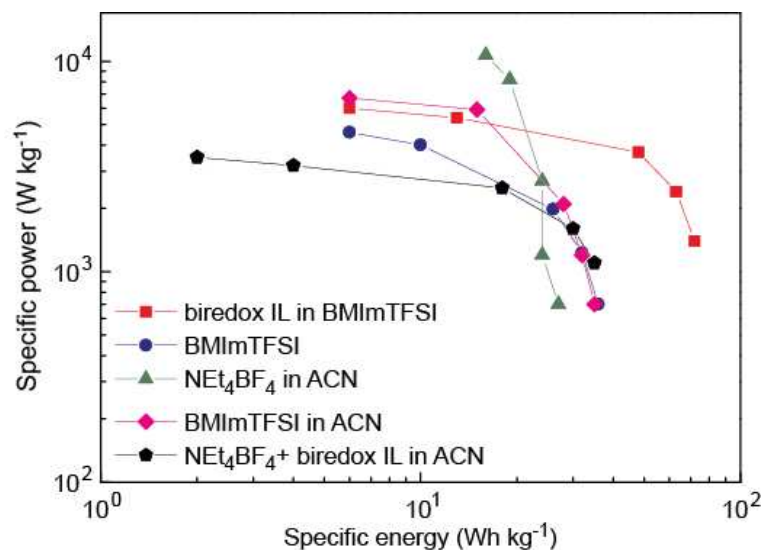
$$E = \frac{C_{sp} \times \Delta E^2}{2} \quad (2)$$

La puissance, exprimée en  $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ , se calcule grâce à l'équation 3 :

$$P = \frac{\Delta E^2}{4 \times R \times m} \quad (3)$$

Dans ces deux équations,  $\Delta E$ , exprimée en V, représente le potentiel d'utilisation de la cellule,  $C_{sp}$  la capacité spécifique du dispositif, exprimée en F par gramme de matériau actif,  $R$ , la résistance série équivalente, en  $\Omega$  et  $m$  la masse des électrodes du supercondensateur. La puissance, directement dépendante de la résistance série équivalente, est donc très influencée par la résistance due au transport des ions des électrolytes au travers des séparateurs, mais aussi par celle intervenant au niveau des interfaces électrolyte-électrode.

Le diagramme de Ragone, Figure 12, démontre la valeur ajoutée des groupements redox (carré plein) en termes de densité à  $220 \text{ Wh.Kg}^{-1}$ , au moins, le double de celle obtenue pour le BMImTFSI pur (cercle plein) ou à 0,5 M en solution dans l'acétonitrile (losange plein). L'électrolyte birédox ne peut pas concurrencer l'électrolyte  $\text{NEt}_4\text{BF}_4$  dans l'acétonitrile en termes de puissance (triangle solide), mais avec  $6 \text{ KW.Kg}^{-1}$ , il surpasse le BMImTFSI ( $5 \text{ KW.Kg}^{-1}$ ) et est comparable au mélange BMImTFSI/acétonitrile. Enfin, on observe un léger gain d'énergie à partir d'un mélange complexe de birédox et  $\text{NEt}_4\text{BF}_4$  dans l'acétonitrile (étoile pleine), mais celui ci est obtenu au détriment de capacités de puissance limitées.



**Figure 12 : Diagramme de Ragone pour des supercondensateurs symétriques à base de PICA, utilisés avec le mélange BMImTFSI + birédox et d'autres électrolytes.**

De ces comportements de puissance, on peut d'abord supposer que (i) la conductivité ionique des liquides ioniques BMImTFSI n'est que faiblement altérée par la présence des groupements



birédox, et (ii) la résistance de transfert de charge associée aux réactions redox impliquées a un effet limité.

Dans un dispositif classique EDLC, la nature des processus électrostatiques de charge-décharge conduit à une puissance  $P$  spécifique (exprimée en  $W.kg^{-1}$ ) qui peut être obtenue en utilisant l'équation (4) :

$$P = \frac{\Delta E^2}{4R} \quad (4)$$

$\Delta E$  (en V) est la tension de fonctionnement de la cellule, qui est déterminée par la stabilité thermodynamique de l'électrolyte et peut être encore influencée par une activité électrocatalytique des matériaux d'électrode qui pourraient favoriser la décomposition de l'électrolyte.  $R$  est la résistance en série équivalente ou ESR (en Ohm), qui est non seulement composée de la résistance de la solution, mais également de la résistance intrinsèque du matériau, le contact et le collecteur de courant, la résistance à la diffusion des ions dans les matériaux d'électrodes et à travers le séparateur. Par conséquent, pour obtenir des performances intéressantes, il est essentiel de réduire au minimum l'ensemble de ces résistances. En outre, le transfert de charge est dû à des réactions faradiques mises en jeu (comme dans les dispositifs pseudo-capacitif que nous étudierons chapitre III). Une autre approche pour insister sur ce point, est de discuter des performances du système en terme de constante de temps (temps de charge / décharge du condensateur électrochimique à double couche). La constante de temps peut être obtenue en simulant le voltamogramme cyclique (Equation 5)

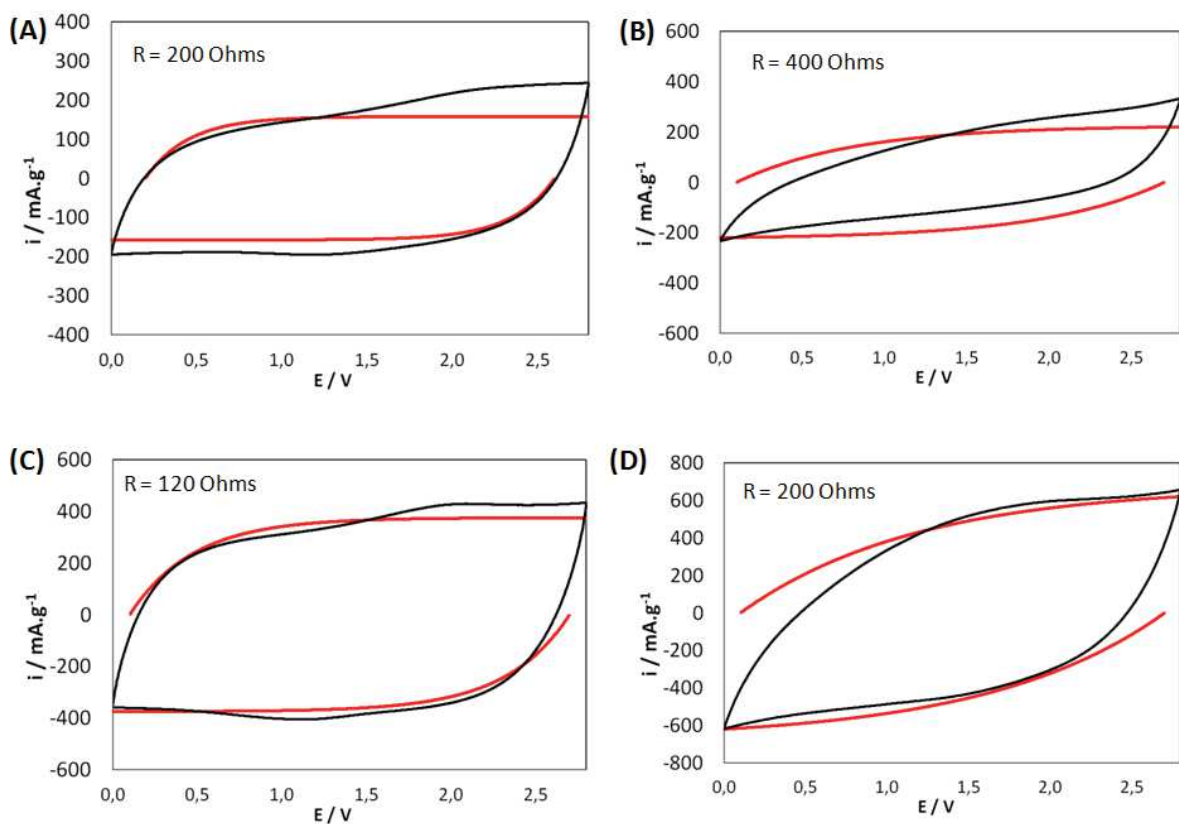
$$i = \nu C_d \left[ 1 - e^{-\frac{t}{C_d R_s}} \right] \quad (5)$$

Avec  $i$  le courant (en A),  $\nu$  la vitesse de balayage ( $V.s^{-1}$ ),  $C_d$  étant la capacité de double couche (en F),  $t$  est le temps de l'expérience ( $t$  en s,  $E(t) = \nu t + E_i$ ) et  $R_s$  est la résistance de la solution (en ohms). La constante de temps est donnée par l'équation (6) :

$$\tau = R_s \cdot C_d \quad (6)$$

Pour obtenir la constante de temps du birédox, des CV à différentes vitesses de balayage pour le BMImTFSI et le birédox sont analysées et reliées aux équations (4) et (6).<sup>33</sup>

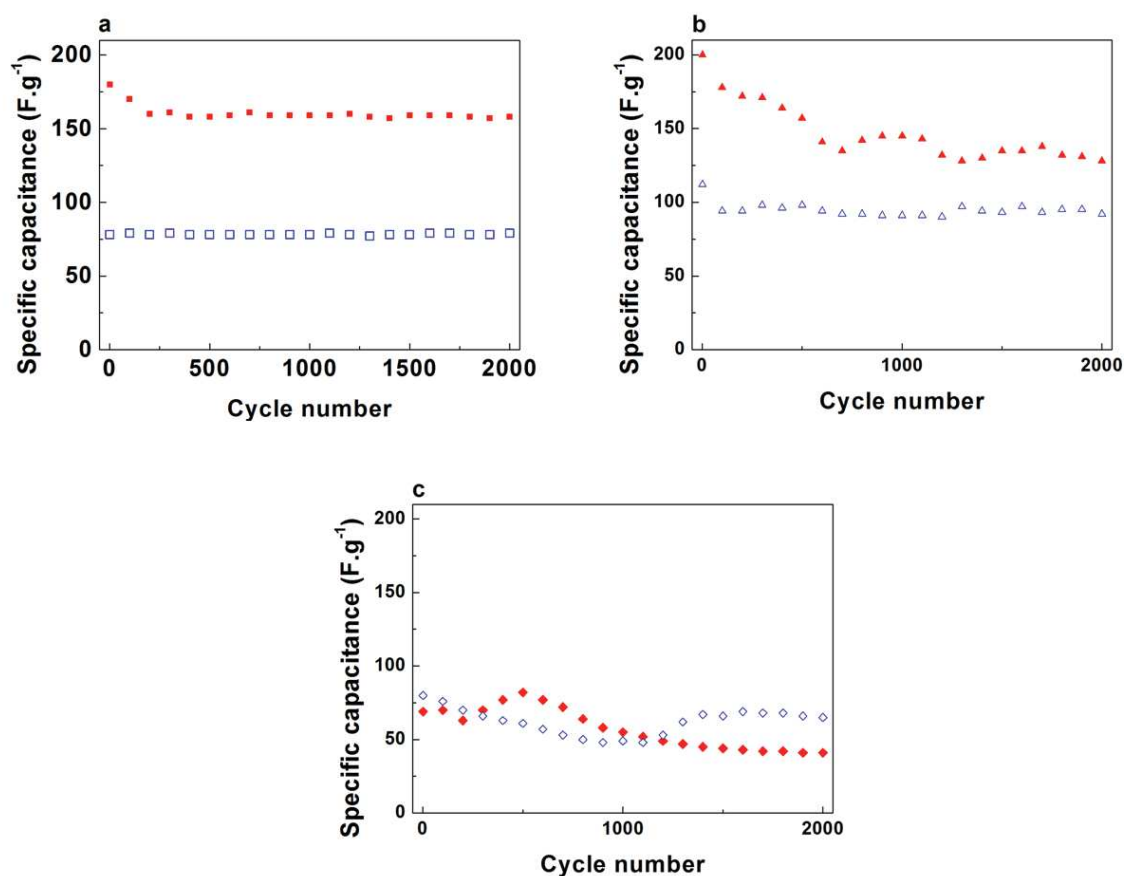
Les résultats montrent les limites du système d'un point de vue cinétique lorsque l'électrolyte est un liquide ionique. Le retard de charge ou de décharge est au moins la valeur de cette constante de temps. En utilisant l'équation (6) la résistance globale estimée de BMImTFSI et des dispositifs à base de liquides ioniques birédox sont 200 et 300 ohms (valeur calculée en ajustant les courbes de la Figure 13 B et C). En comparaison, la spectroscopie d'impédance électrochimique est effectuée et la résistance globale du dispositif est obtenue. Dans le cas de l'EIE, la résistance globale est d'environ 50 Ohms, inférieure à la résistance obtenue par voltamétrie cyclique. Finalement, les données montrent que le liquide ionique birédox comme nouvel électrolyte a seulement un petit impact sur la constante de temps de la charge/décharge. En d'autres termes, les dispositifs utilisant des liquides ioniques classiques délivrent une puissance similaire à la littérature, alors qu'en utilisant le birédox on peut observer une augmentation significative de la capacité.



**Figure 13 : Détermination de la résistance par voltamétrie cyclique expérimentale et simulée.**

### 3.4 Stabilité de cyclage en milieu birédox

La Figure 14 montre la capacité spécifique pour chacun des dispositifs de plus de 2000 cycles de galvanostatiques à 1,5 A/g en utilisant le liquide ionique BMimTFSI (ligne pointillée bleue) et le liquide ionique birédox (ligne rouge continue) comme électrolytes. Ici, les mesures galvanostatiques conduisent aux mêmes observations qu'avec la voltamétrie cyclique. L'utilisation de l'électrolyte birédox double la capacité, à l'exception de l'échantillon YP50 pour lequel la capacité est la même qu'avec BMimTFSI pur. Le comportement de cyclage à long terme du liquide ionique birédox et du BMimTFSI montre une capacité assez stable pour 2000 cycles, même si certaines variations peuvent être observées pour le rGO.



**Figure 14 : Evolution de la capacité spécifique** des électrodes de PICA (A), rGO (B) et YP50 (C) au cours du cyclage galvanostatique avec une densité de courant de 1,5 A.g<sup>-1</sup>.

Roldan et al. ont également étudié le stockage des charges avec l'hydroquinone comme électrolyte électroactif aqueux avec quatre types d'électrodes de carbone différents.<sup>34</sup> L'ajout de l'hydroquinone a considérablement augmenté la capacité pour tous les matériaux carbonés, mais la valeur de cette capacité et sa stabilité au cours du cyclage se sont avérées dépendantes de la nature du carbone. Le comportement de cyclage à long terme a montré une diminution de 65 % de la capacité initiale après 2000 cycles. Cela a été attribué à une réduction / oxydation incomplète sur le cyclage dans la fenêtre de tension de fonctionnement.

## 4 Conclusions

En conclusion, nous avons montré la synthèse d'une nouvelle génération d'électrolyte à base de liquide ionique : **les birédox**. Pour cela nous avons fonctionnalisé un anion et un cation avec une espèce redox, respectivement avec l'anthraquinone et le TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxyl). L'utilisation de ce nouvel électrolyte dans un système de supercapacité a montré l'impact favorable sur les performances de ces systèmes. En effet, une augmentation de la capacité a pu être observée, celle-ci est de 100% soit  $200 \text{ F.g}^{-1}$  à une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ . Ceci peut être expliqué par le rôle que jouent les espèces redox appartenant au liquide ionique. Contrairement aux dispositifs EDLC classiques offrant un stockage purement électrostatique, ici nous ajoutons un stockage pseudo-capacitif (faradique) grâce aux espèces redox.

Nous avons évalué les caractéristiques du birédox en l'employant dans des supercondensateurs avec trois grands types d'électrodes de carbone possédant une distribution sensiblement différente concernant la taille des pores. Nous avons mis en évidence que la taille de ces pores a un impact sur le fonctionnement de ce liquide ionique birédox. Lorsque les pores du matériau d'électrodes sont trop petits comparés à la taille des ions du birédox il n'y a pas augmentation de la capacité. Cependant, la taille de ces ions redox freine la diffusion à travers les électrodes de carbone poreux, ce qui ralentit l'auto-décharge. Ces résultats représentent donc une réponse à ce qui constitue le principal obstacle au développement des supercondensateurs à haute énergie ; ils ouvrent un nouveau champ d'application dans les matériaux redox.

## 5 Références bibliographiques

1. Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M., Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, (16), 2930-2946.
2. Choi, N.-S.; Chen, Z.; Freunberger, S. A.; Ji, X.; Sun, Y.-K.; Amine, K.; Yushin, G.; Nazar, L. F.; Cho, J.; Bruce, P. G., Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors. *Angewandte Chemie International Edition* 51, (40), 9994-10024.
3. Augustyn, V.; Come, J. r. m.; Lowe, M. A.; Kim, J. W.; Taberna, P.-L.; Tolbert, S. H.; Abruaf, H. c. D.; Simon, P.; Dunn, B., High-rate electrochemical energy storage through Li<sup>+</sup> intercalation pseudocapacitance. *Nat Mater* 12, (6), 518-522.
4. Merlet, C. I.; Rotenberg, B.; Madden, P. A.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Gogotsi, Y.; Salanne, M., On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nat Mater* 11, (4), 306-310.
5. Weissmann, M.; Crosnier, O.; Brousse, T.; Bélanger, D., Electrochemical study of anthraquinone groups, grafted by the diazonium chemistry, in different aqueous media-relevance for the development of aqueous hybrid electrochemical capacitor. *Electrochimica Acta* 82, 250-256.
6. Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-Meyer, M. C. W.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J., Electrochemical Energy Storage for Green Grid. *Chemical Reviews* 111, (5), 3577-3613.
7. Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P.; Taberna, P. L., Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science* **2006**, 313, (5794), 1760-1763.
8. Simon, P.; Gogotsi, Y., Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater* **2008**, 7, (11), 845-854.
9. Merlet, C.; Rotenberg, B.; Madden, P. A.; Salanne, M., Computer simulations of ionic liquids at electrochemical interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, (38), 15781-15792.
10. Huang, J.; Sumpter, B. G.; Meunier, V., Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, (3), 520-524.
11. Kondrat, S.; Kornyshev, A., Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23, (2), 022201.
12. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B., Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat Mater* **2009**, 8, (8), 621-629.
13. Frackowiak, E.; Lota, G.; Pernak, J., Room-temperature phosphonium ionic liquids for supercapacitor application. *Applied Physics Letters* **2005**, 86, (16), 164104.

14. Varzi, A.; Balducci, A.; Passerini, S., Natural Cellulose: A Green Alternative Binder for High Voltage Electrochemical Double Layer Capacitors Containing Ionic Liquid-Based Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* 161, (3), A368-A375.
15. Brandt, A.; Balducci, A., Theoretical and practical energy limitations of organic and ionic liquid-based electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors. *Journal of Power Sources* 250, 343-351.
16. Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M., Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* 334, (6058), 928-935.
17. Merlet, C.; Péan, C.; Rotenberg, B.; Madden, P. A.; Daffos, B.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Salanne, M., Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors. *Nat Commun* 4.
18. Merlet, C. I.; Salanne, M.; Rotenberg, B., New Coarse-Grained Models of Imidazolium Ionic Liquids for Bulk and Interfacial Molecular Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, (14), 7687-7693.
19. Shim, Y.; Kim, H. J., Nanoporous Carbon Supercapacitors in an Ionic Liquid: A Computer Simulation Study. *ACS Nano* 4, (4), 2345-2355.
20. Lota, G.; Fic, K.; Frackowiak, E., Alkali metal iodide/carbon interface as a source of pseudocapacitance. *Electrochemistry Communications* 13, (1), 38-41.
21. Senthilkumar, S. T.; Selvan, R. K.; Melo, J. S., Redox additive/active electrolytes: a novel approach to enhance the performance of supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability* **2013**, 1, (40), 12386-12394.
22. Yu, H.; Wu, J.; Fan, L.; Lin, Y.; Xu, K.; Tang, Z.; Cheng, C.; Tang, S.; Lin, J.; Huang, M.; Lan, Z., A novel redox-mediated gel polymer electrolyte for high-performance supercapacitor. *Journal of Power Sources* 198, 402-407.
23. Wang, Y.; Cardona, C. M.; Kaifer, A. E., Molecular Orientation Effects on the Rates of Heterogeneous Electron Transfer of Unsymmetric Dendrimers. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, (41), 9756-9757.
24. Sathyamoorthi, S.; Suryanarayanan, V.; Velayutham, D., Organo-redox shuttle promoted protic ionic liquid electrolyte for supercapacitor. *Journal of Power Sources* 274, 1135-1139.
25. Ghilane, J.; Fontaine, O.; Martin, P.; Lacroix, J. C.; Randriamahazaka, H., Formation of negative oxidation states of platinum and gold in redox ionic liquid: Electrochemical evidence. *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, (8), 1205-1209.
26. Fontaine, O.; Lagrost, C.; Ghilane, J.; Martin, P.; Trippe, G.; Fave, C.; Lacroix, J. C.; Hapiot, P.; Randriamahazaka, H. N., Mass transport and heterogeneous electron transfer of a ferrocene derivative in a room-temperature ionic liquid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, 632, (1-2), 88-96.

27. Chen, X.; Xu, D.; Qiu, L.; Li, S.; Zhang, W.; Yan, F., Imidazolium functionalized TEMPO/iodide hybrid redox couple for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, (31), 8759-8765.
28. Yu, H.; Fan, L.; Wu, J.; Lin, Y.; Huang, M.; Lin, J.; Lan, Z., Redox-active alkaline electrolyte for carbon-based supercapacitor with pseudocapacitive performance and excellent cyclability. *Rsc Advances* **2**, (17), 6736-6740.
29. Rosanske, T. W.; Evans, D. H., Rate constants for the electrode reactions of some quinones in aprotic media at platinum, gold and mercury electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, *72*, (3), 277-285.
30. Gupta, N.; Linschitz, H., Hydrogen-Bonding and Protonation Effects in Electrochemistry of Quinones in Aprotic Solvents. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, (27), 6384-6391.
31. de Levie, R., On porous electrodes in electrolyte solutions. *Electrochimica Acta* **1963**, *8*, (10), 751-780.
32. Lota, G.; Frackowiak, E., Striking capacitance of carbon/iodide interface. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, (1), 87-90.
33. Randriamahazaka, H.; Asaka, K., Electromechanical Analysis by Means of Complex Capacitance of Bucky-Gel Actuators Based on Single-Walled Carbon Nanotubes and an Ionic Liquid. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, (41), 17982-17988.
34. Roldán, S.; Blanco, C.; Granda, M.; Menéndez, R.; Santamaría, R., Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, (7), 1699-1701.



# Chapitre III

**L'impact de la taille des ions sur les dynamiques de transfert de masse et de transfert électronique : approximation de la théorie de Marcus-Hush pour comprendre ces dynamiques**

# Sommaire

**Chapitre III** : L'impact de la taille des ions sur les dynamiques de transfert de masse et de transfert électronique: approximation de la théorie de Marcus-Hush pour comprendre ces dynamiques

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>69</b>
<b>2</b>	<b>Résultats et discussion :</b>	<b>72</b>
2.1	Caractérisation électrochimique : mesures des coefficients de diffusion et détermination des rayons hydrodynamiques	72
2.1.1	<i>Description générale des voltammogrammes des ILs birédox</i>	72
2.1.2	<i>Evaluation des potentiels de demi vague</i>	74
2.1.3	<i>Sphère interne vs sphère externe</i>	76
2.1.4	<i>Détermination du coefficient de diffusion et du rayon solvaté</i>	78
2.2	Effet du rayon solvaté sur la dynamique d'oxydo-réduction : la compréhension de la constante de vitesse via la théorie Marcus	79
2.3	Corrélation entre constante de vitesse des liquides ioniques birédox et l'approche de Compton	87
<b>3</b>	<b>Conclusions</b>	<b>89</b>
<b>4</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>90</b>

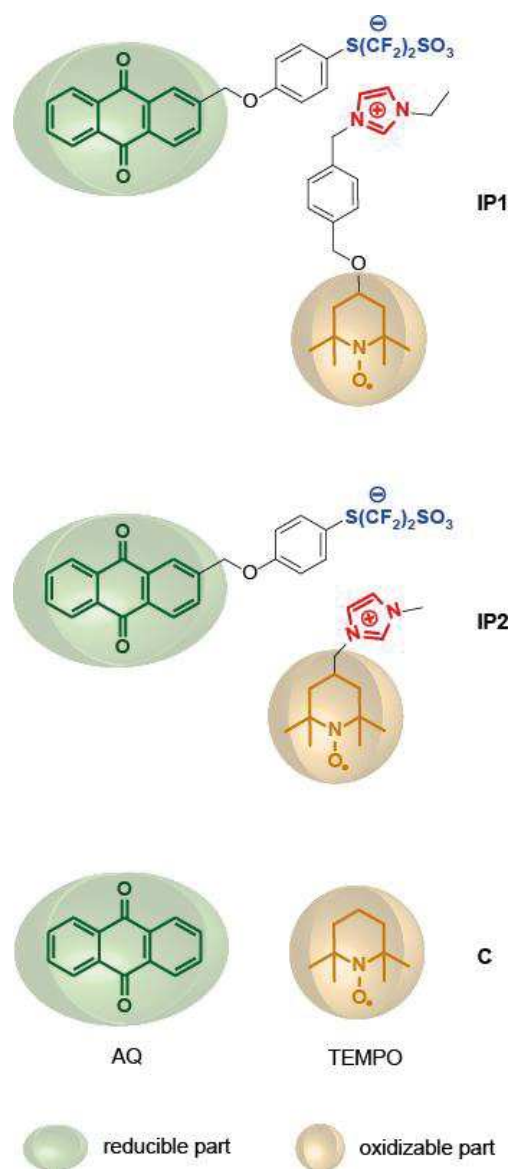
## Table des illustrations

Figure 1 : Les types de liquides ioniques birédox étudiés dans ce travail et leur dénomination. _____	70
Figure 2 : Caractérisation électrochimique de IP1 (a) et IP2 (c) : _____	73
Figure 3 : Réduction de l'antraquinone et oxydation du TEMPO _____	74
Figure 4: Diagramme de Born illustrant la réaction rédox d'un couple rédox solvaté. _____	75
Figure 5 : Représentation du transfert d'électrons par sphère interne vs sphère externe _____	77
Figure 6 : Démonstration du transfert d'électrons par sphère externe vs sphère interne pour le TEMPO (a) et AQ (b). _____	77
Figure 7 : Courbe théorique représentant la constante cinétique en fonction du rayon solvaté. ____	82
Figure 8 : Pseudos constantes de vitesses $k_\lambda$ et $k_{HAB}$ en fonction du rayon solvaté comme indiqué dans les équations (11) et (12). _____	84
Figure 9 : Evolution de la constante de vitesse avec les rayons solvatés obtenus par les équations. (7), (11) et (12). _____	86
Figure 10 : Représentation schématique de l'orientation préférentielle des espèces rédox lors du transfert d'électrons. _____	88

## 1 Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre II, la conception de liquides ioniques avec l'addition de groupements rédox sur le cation ou l'anion permet d'étendre les propriétés de l'électrolyte au-delà de la solvatation des espèces et du transport des ions.<sup>1, 2</sup> En effet, l'utilisation de navettes rédox dans les électrolytes permet d'améliorer les caractéristiques du stockage d'énergie.<sup>3</sup> Dans les batteries lithium-ion les navettes rédox sont utilisées dans les électrolytes pour empêcher la surcharge et / ou diminuer la surtension pendant le processus de charge.<sup>3, 4</sup> Pour réaliser ce transfert d'électrons, la navette rédox doit être plus rapide que l'oxydation / réduction du solvant. Concernant les batteries lithium-air les navettes rédox ont été proposées pour catalyser la réduction d'O<sub>2</sub> pendant la décharge et la décomposition de Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors de la charge.<sup>5, 6</sup> Pour les deux, charge et décharge, un transfert d'électrons rapide du médiateur rédox est indispensable. Les mêmes critères sont applicables pour augmenter la capacité spécifique des supercondensateurs au moyen d'espèces électroactives. Effectivement, la vitesse du transfert d'électrons limite la puissance des supercondensateurs.<sup>7-9</sup> Dans le cas de l'électrochromisme, la conception d'espèces rédox avec un transfert rapide d'électrons est importante pour obtenir un changement rapide de couleur.<sup>10</sup>

L'avantage évident dans l'utilisation des liquides ioniques rédox est la possibilité d'obtenir un électrolyte tout-en-un où les concentrations des ions et des espèces rédox sont maximisées. De plus, les espèces ioniques rédox possèdent une meilleure solubilité par rapport à des molécules neutres. Un travail récent a montré que ces électrolytes électroactifs peuvent empêcher la surcharge au niveau des cathodes de batteries Li-ion.<sup>3 11-13</sup> Récemment, Chen et al. ont illustré l'utilisation d'un liquide ionique avec un cation imidazolium TEMPO dans une cellule solaire à colorant (cellule de Grätzel).<sup>14</sup> L'utilisation d'un liquide ionique viologène dans des dispositifs d'électrochromisme a été rapporté par Diamond et al.<sup>15</sup> **Dans tous ces exemples, la dynamique rédox rapide est critique pour les applications visées.** Ici, nous avons synthétisé un deuxième birédox ILs avec un cation de taille différente. Il comprend le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxyle (TEMPO) attaché à un cation N-méthylimidazolium et l'antraquinone (AQ) attachée à un anion tétrafluoroéthansulfonate, Figure 1.



**Figure 1 : Les types de liquides ioniques birédox étudiés dans ce travail et leur dénomination.** Paire d'ions 1 (IP1) : 2-méthylxaphénylperfluorosulfonate-anthraquinone et méthylimidazolium-p-xylyloxa-TEMPO, paire d'ion 2 (IP2) : 2-méthylxaphénylperfluorosulfonate-anthraquinone et méthylimidazolium-TEMPO. Composé C : anthraquinone et TEMPO.

La voie de synthèse donne ainsi accès à des espèces rédox avec une grande différence de rayon hydrodynamique (espaceur différent entre les cations pour IP1 et IP2). La question est de savoir dans quelle mesure l'encombrement volumique des ions influence les cinétiques de transfert d'électrons, et donc si la taille des ions impose une limite pour les applications visées. Pour aborder cette question, la voltamétrie cyclique est un outil puissant pour évaluer les dynamiques et les relier à la taille des espèces rédox. En effet, elle permet de sonder le transfert de l'électron et le transport de masse, qui sont directement liés, respectivement, à la constante de vitesse et

à la diffusion des espèces solvatées. La théorie de Marcus-Hush permet de rationaliser les dynamiques de transferts d'électrons par rapport au rayon solvaté. La constante de vitesse  $k_0$  d'une espèce électroactive est fortement dépendante du rayon solvaté  $r_{solv}$ . La relation entre ce rayon solvaté  $r_{solv}$  et l'efficacité du transfert électronique donné par la constante de vitesse  $k_0$  a été établie, entre-autre, par Compton et al. dans une série d'articles.<sup>16-19</sup> Cette relation a été prouvée seulement pour les espèces électroactives dissoutes dans des solvants moléculaires classiques, mais a échoué à expliquer les résultats expérimentaux pour des réactions électrochimiques dans certains solvants tels que les liquides ioniques. En raison de la difficulté connue pour décrire le transfert d'électrons dans les ILs par la théorie de Marcus-Hush, nous avons choisi d'étudier les birédox ILs en solution dans l'acétonitrile, où le rapprochement de Compton est accepté pour décrire adéquatement le transfert d'électrons. Nous constaterons que le transfert d'électrons des paires respectives d'ions **IP1** et **IP2** (Figure 10) n'est pas régi par les rayons globaux des ions solvatés, comme dans l'approche classique. En effet, nous allons montrer que seulement la partie rédox de l'ion contribue au rayon impliqué dans le transfert électronique. Par conséquent, les constantes de vitesses se rapprochent de celles de l'espèce libre, ce qui est une condition préalable pour les applications envisagées. Afin d'élucider ce comportement, nous déterminons séparément les contributions concernant l'énergie de réorganisation de celle de l'effet tunnel, à partir de la théorie de Marcus qui relie le transfert d'électrons  $k_0$  avec le rayon solvaté  $r_{solv}$ , telle que donnée par Compton et al.<sup>18</sup> Pour ce faire, nous avons séparé la constante cinétique  $k_0$  en deux pseudo constantes,  $k_\lambda$  et  $k_{Hab}$ , qui représentent la contribution de l'énergie de réorganisation et de l'effet tunnel (ou contribution de la probabilité de transmission électronique). Nous corroborons cette approche par la mesure de  $k_0$  et  $r_{solv}$  dans des solutions d'acétonitrile pour les deux birédox ILs (**IP1** et **IP2**) qui diffèrent par la taille des cations. Les rayons solvatés seront obtenus à partir des coefficients de diffusion par le biais de l'équation de Stokes-Einstein. La constante de vitesse sera obtenue par l'analyse en voltamétrie cyclique à grande vitesse de balayage. Bien que le formalisme puisse apparaître quelque peu spécifique, le résultat sera à prendre en considération dans le développement de dispositifs électrochimiques mettant en jeu un rédox ILs.

## 2 Résultats et discussion :

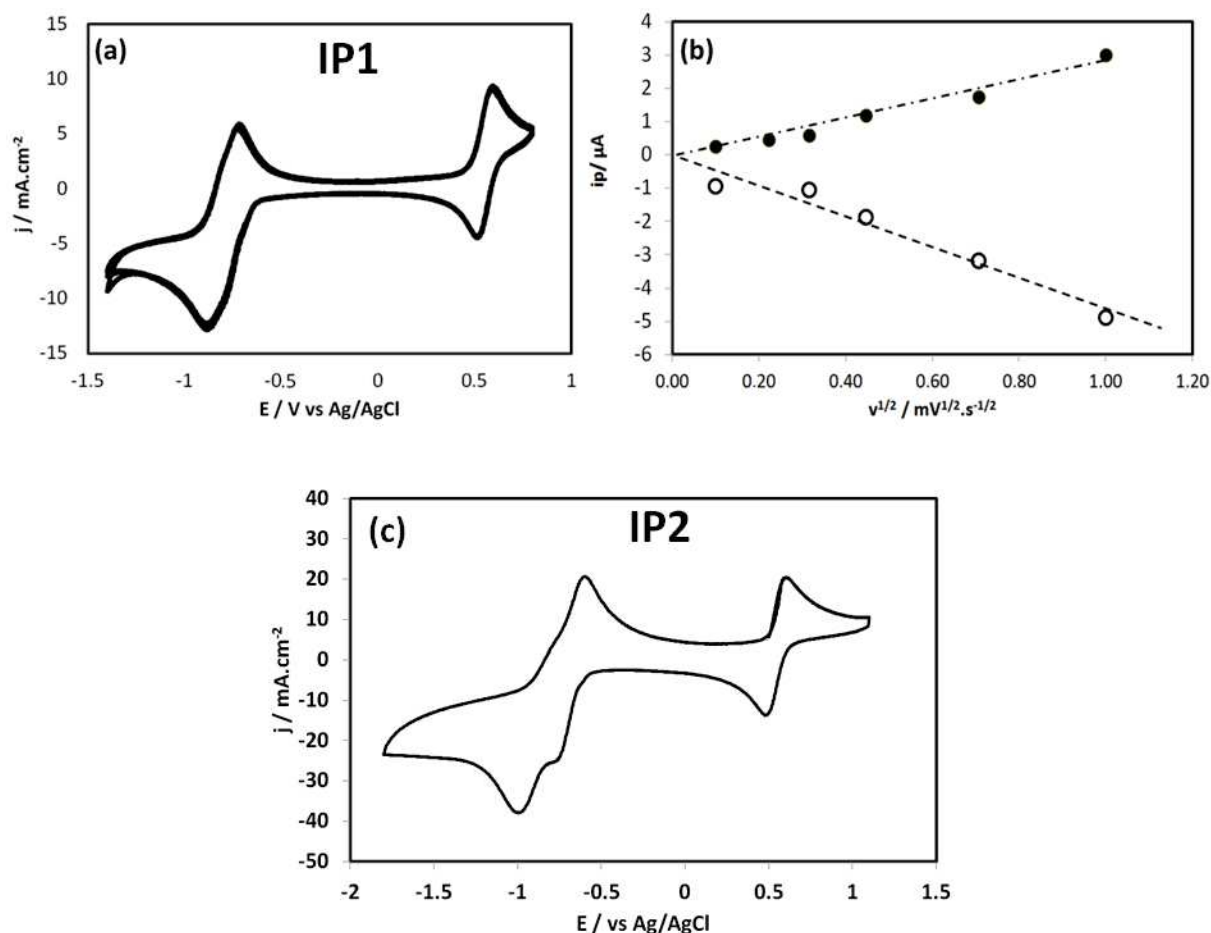
La détermination des coefficients de diffusions et des rayons solvatés des cations TEMPO sont obtenus à partir des mesures de voltamétrie cyclique. Pour obtenir les constantes de vitesses nous utilisons la méthode de Nicholson.<sup>20</sup> Ces constantes de vitesses sont reliées aux rayons solvatés par l'intermédiaire de l'approche décrite par Compton<sup>18</sup>, même si ce modèle est une approximation de la complexité du formalisme de Marcus-Hush pour décrire le transfert électronique. Par la suite, nous discuterons de l'écart obtenu entre les rayons solvatés calculés à partir des coefficients de diffusions et des constantes de vitesses où nous exprimons explicitement les contributions de la réorganisation de solvant et des effets tunnels.

Nous avons choisi d'examiner les propriétés de ces liquides ioniques birédox en solution dans l'acétonitrile, comme solvant moléculaire, plutôt qu'en milieu liquide ionique, pour pouvoir utiliser la théorie de Marcus-Hush. Cette théorie s'est avérée approximable dans de telles solutions, mais a connu des difficultés pour décrire le transfert d'électrons dans les liquides ioniques, où les phénomènes sont plus complexes.<sup>11, 21, 22</sup>

### 2.1 Caractérisation électrochimique : mesures des coefficients de diffusion et détermination des rayons hydrodynamiques

#### 2.1.1 Description générale des voltammogrammes des ILs birédox

Les propriétés électrochimiques de transport de masse et de transfert d'électrons des birédox **IP1** et **IP2** ont été étudiés par voltamétrie cyclique (CV) en solution dans le MeCN à 0,5 M de LiClO<sub>4</sub>. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus sur le TEMPO et l'AQ commerciaux dans le même électrolyte support. Le MeCN est un solvant couramment utilisé pour déterminer les constantes de vitesse et le rayon solvaté. Les CV des birédox **IP1** et **IP2** à 2 mM dans MeCN sont présentées dans la Figure 2 (a) et (c).



**Figure 2 : Caractérisation électrochimique de IP1 (a) et IP2 (c) :** voltamétrie cyclique réalisée à une concentration de 2 mM de birédox dans l'électrolyte support  $\text{LiClO}_4$  à 0,5 M dans MeCN avec une électrode d'or (2 mm de diamètre) et une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (b) représente pour IP1 le courant  $i_p$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Les cercles pleins (●) et ouverts (○) représentent respectivement l'oxydation TEMPO et la première réduction de l'AQ.

Le pic anodique à environ 0,6 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  correspond à l'oxydation du radical  $\text{R}^\bullet$  du TEMPO en cation  $\text{R}^+$ , et le pic cathodique correspond à la réduction de ce cation en radical. Entre 0 et -1,5 volt vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  on observe la réduction de l'antraquinone (AQ) en radical anion ( $\text{AQ}^{\cdot-}$ ) (Figure 3). Par ailleurs, on observe un pic de réduction plus un épaulement de celui ci conformément à ce qui est décrit dans la littérature. Effectivement, la réduction de l'antraquinone met en jeu deux électrons.<sup>23, 24</sup> Ce qui est confirmé par l'intensité de courant obtenue pour la réduction de l'antraquinone, environ deux fois plus grande que pour l'oxydation du TEMPO (qui elle met en jeu un seul électron). Par ailleurs, ces CV à la vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , où la différence entre les potentiels de pic anodique et cathodique est en accord avec la valeur théorique,



reflètent un comportement réversible. De plus le courant varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui va dans le sens d'un transfert s'effectuant par diffusion semi-infinie, Figure 2 b.

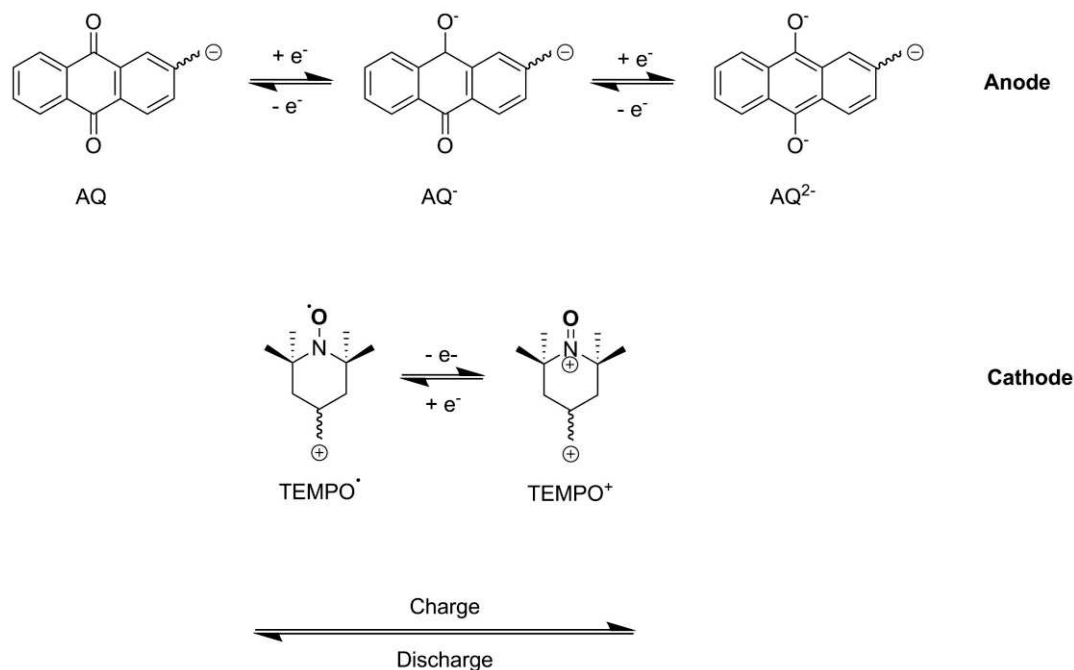


Figure 3 : Réduction de l'anthraquinone et oxydation du TEMPO

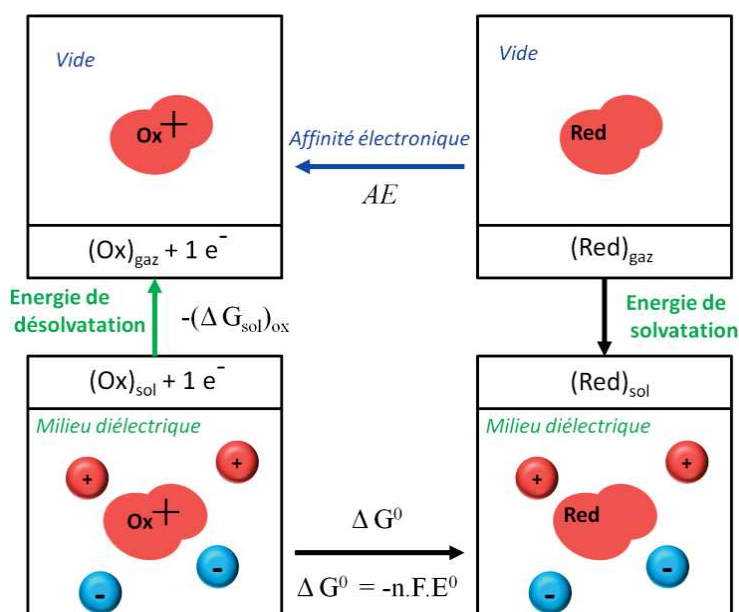
### 2.1.2 Evaluation des potentiels de demi vague

Pour étudier la position relative d'un potentiel électrochimique, il est ainsi nécessaire de comparer au TEMPO et anthraquinone commercial. Ici les molécules d'anthraquinone et de TEMPO commercial sont considérées comme références. Ainsi, pour étudier la position du  $E_{1/2}$  des anions et cations des liquides ioniques birédox, la sonde TEMPO a été rajoutée dans la solution électrolytique (l'anthraquinone commerciale a été utilisée pour l'anion). Le Tableau 1 montre les valeurs obtenues dans l'acétonitrile. Ainsi les valeurs de potentiel standard des cations portant le TEMPO dans les birédox **IP1** et **IP2** (TEMPOMim<sup>+</sup>) sont respectivement de 240 mV et 170 mV, valeurs plus positives que pour le TEMPO libre dans le même électrolyte support.

**Tableau 1 : Demi potentiel  $E_{1/2}$  des groupements rédox libres et ceux attachés à des ions dans les birédox.**

Espèces	$E_{1/2}$ (mV vs référence interne)
AQ	0 vs AQ
AQ-LIPS	-290 vs AQ
TEMPO	0 vs TEMPO
TEMPO IP2	+170
TEMPO IP1	+240

Lorsque le diagramme de Born est analysé cette différence de potentiel peut être mieux comprise.<sup>11</sup> La Figure 4 illustre ce diagramme de Born. Nous supposons que le modèle de Born est applicable et que le milieu équivaut à un milieu continu caractérisé par une constante diélectrique statique. De plus, les ions solvatés sont assimilés à des sphères indéformables. Enfin, on ne tient compte que des interactions électrostatiques.



**Figure 4: Diagramme de Born illustrant la réaction rédox d'un couple rédox solvaté.**

Dans ce diagramme, deux types d'énergie interviennent : l'affinité électronique et l'énergie de solvation (ou de désolvatation). D'après le modèle de Born, la solvation des cations imidazolium-TEMPO est plus importante ( $(\Delta G_{sol})_{red}$  est plus négatif) que celle du TEMPO à cause

de la charge du TEMPO-BMim<sup>+</sup>. Comparons maintenant le processus de solvation de la forme oxydée (TEMPO<sup>+</sup>Mim<sup>+</sup> et TEMPO<sup>+</sup>). La solvation de TEMPO<sup>+</sup>Mim<sup>+</sup> ( $(\Delta G)_{sol\ ox}$  est plus négatif) est plus importante que celle de TEMPO<sup>+</sup> toujours à cause de la charge. Ainsi, la désolvation de l'espèce TEMPO<sup>+</sup>Mim<sup>+</sup> nécessite une énergie plus importante que pour le TEMPO. D'après le cycle de Born, le résultat peut être discuté selon l'influence de la solvation et l'influence purement électronique. Entre le TEMPO et le TEMPOMim<sup>+</sup>, la charge supplémentaire sur le TEMPO substitué augmente le potentiel  $E_0$  car il est plus difficile d'introduire une charge positive sur une espèce déjà positive. L'effet de solvation donne le résultat inverse une espèce chargée interagit plus fortement avec son microenvironnement. Ainsi, ces deux effets peuvent expliquer cette différence de potentiel entre le TEMPO et le TEMPOMim<sup>+</sup>. Pour la même raison, les première et deuxième réductions de l'anion portant l'AQ possèdent un potentiel  $E_{1/2}$  respectivement de 240 et 180 mV, plus négatif que celui de l'AQ libre dans le même électrolyte support.

### 2.1.3 Sphère interne vs sphère externe

La figure 2 montre le courant de pic d'oxydation du TEMPO et le premier pic de réduction de l'AQ en fonction de la vitesse de balayage. Afin de distinguer le processus sphère interne du processus de sphère externe, nous avons réalisé une voltamétrie cyclique suivant la procédure proposée par Bard et al. avec des chaînes alkyles greffées (C<sub>4</sub>) sur la surface de l'électrode, Figure 5.<sup>25</sup>

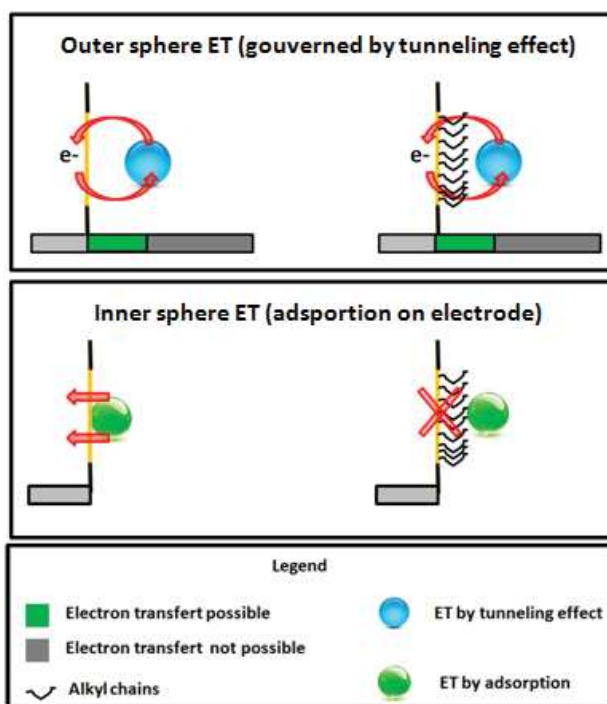


Figure 5 : Représentation du transfert d'électrons par sphère interne vs sphère externe

On observe que l'AQ subit une étape d'adsorption à l'électrode, ce qui indique un transfert par sphère interne (Figure 6).

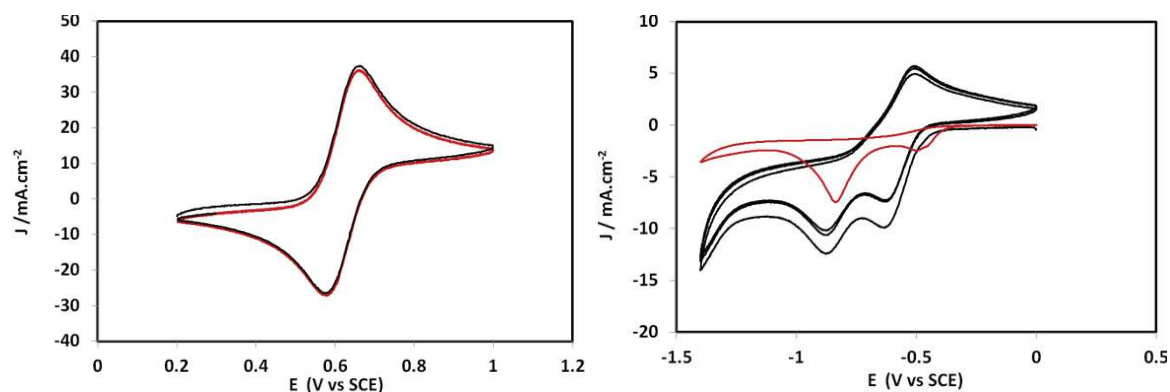


Figure 6 : Démonstration du transfert d'électrons par sphère externe vs sphère interne pour le TEMPO (a) et AQ (b). La ligne noire représente les mesures sur une électrode d'or (diamètre 2 mm) et la ligne rouge représente les mesures après greffage d'une chaîne alkyl sur la surface de l'électrode (Bu-SH est utilisé pour le greffage). 1 mM de TEMPO ou d'AQ sont dissout dans MeCN à 0,5 M de  $\text{LiClO}_4$ . La vitesse de balayage est de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , l'électrode de référence est en Ag/AgCl et la contre électrode en Pt.

Au contraire du TEMPO, qui lui subit un transfert par sphère externe, puisqu'il n'y a pas d'observation d'un processus d'adsorption,<sup>26</sup> le processus de transfert d'électrons par sphère interne que subit l'AQ est par ailleurs bien établi dans la littérature.<sup>27</sup>

#### 2.1.4 Détermination du coefficient de diffusion et du rayon solvato

Le coefficient de diffusion pour les dérivés du TEMPO peut être calculé en utilisant l'équation de Randles-Sevcik :<sup>28</sup>

$$i_p = 0.446 nFS. C \left( \frac{nFDv}{RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons,  $F$  la constante de Faraday,  $S$  la surface d'électrode,  $R$  la constante des gaz parfait,  $T$  la température,  $C$  la concentration,  $D$  le coefficient de diffusion, et  $v$  la vitesse de balayage. Le coefficient de diffusion est proportionnel au rayon solvato  $r_{solv}$  selon l'équation de Stokes-Einstein :

$$r_{solv} = \frac{k_B T}{P \pi \eta D} \quad (2)$$

où  $\eta$  est la viscosité,  $k_B$  la constante de Boltzman et  $P$  prend la valeur 4 ou 6, suivant que, lors de la diffusion, la molécule s'accroche au solvant ou au contraire a peu d'interactions avec celui-ci. Sur la base des équations (1) et (2), les rayons solvato et les coefficients de diffusion des dérivés du TEMPO dans IP1 et IP2 ont été déterminés et reportés dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : Propriétés électrochimiques et hydrodynamiques des cations 1 et 2.**  $r_{solv}$  est le rayon des cations solvato calculé avec l'équation Stoke-Einstein,  $r_{unsolv}$  est le rayon des cations nus estimé avec le logiciel ChemDraw

Cation	$D / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$r_{solv} / \text{Å}$	$r_{unsolv} / \text{Å}$
1	$1,56 \times 10^{-6}$	40	13
2	$4,53 \times 10^{-6}$	16	8
TEMPO	$1,22 \times 10^{-5}$	4	4

Les rayons des cations non solvato ont été estimés à partir du logiciel ChemDraw afin d'avoir un outil simple de comparaison. Les rayons des cations **IP1** et **IP2** sont respectivement 3 et 2 fois plus grands que celui du TEMPO commercial (voir les valeurs dans le tableau 1). Cependant, l'augmentation des rayons ioniques est beaucoup plus élevée si nous considérons les rayons

solvatés, ils ont été mesurés respectivement entre 10 et 4 fois plus grands que pour le TEMPO commercial. Il convient de noter une forte hausse des valeurs obtenues, même si des erreurs liées aux interactions entre le solvant et la molécule doivent être prises en compte (Tableau 2). Ces données indiquent que la charge du groupement imidazolium des cations IP1 et IP2 a un effet marqué sur la solvatation globale de la molécule.

## 2.2 Effet du rayon solvaté sur la dynamique d'oxydo-réduction : la compréhension de la constante de vitesse via la théorie Marcus

Dans les dispositifs électrochimiques utilisant des espèces rédox, que ce soit au cours de la charge ou de la décharge, l'efficacité du transfert d'électrons est décrite par la constante cinétique  $k_0$ . En plus des propriétés environnementales, tels que le solvant ou les ions présents en solution, celle-ci est en grande partie déterminée par la taille de l'espèce rédox solvatée.

La constante de vitesse de transfert d'électron hétérogène peut, selon la méthode de Nicholson, être déterminée à partir des CV et plus précisément de la différence des potentiels pic à pic  $\Delta E_p$ .<sup>20</sup> Depuis les travaux de Butler-Volmer dans les années 1930, le lien entre une mesure de courant lié directement à l'efficacité de la réaction électrochimique et à la constante de vitesse est bien établi. Mais la relation de Butler-Volmer est seulement un résultat phénoménologique et ne tient pas compte des phénomènes physico-chimiques impliqués dans le transfert d'électrons. Depuis, les travaux de Marcus<sup>29</sup>, Hush<sup>30</sup> et Levich<sup>31</sup> ont montré que la relation liant la constante cinétique au rayon solvaté était due à une multitude de paramètres physiques. La raison pour laquelle le rayon solvaté a un impact sur  $k_0$  est que les phénomènes physiques impliqués dans le transfert d'électron dépendent fortement de ce rayon. Le Tableau 3 montre la différence entre la valeur des rayons solvatés obtenue à partir de mesures hydrodynamiques et celle déterminée par la théorie de Marcus.

**Tableau 3 : Propriétés électrochimiques et hydrodynamiques des cations 1 et 2,  $k_0$  est la constante de vitesse calculée avec la méthode de Nicholson, et  $r_{TE}$  est le rayon du cation solvaté impliqué dans le transfert d'électrons (calculée avec les équations 7-8-9)**

Cation	$k_0/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	$r_{TE} / \text{Å}$
1	0,2	14
2	1,4	8
TEMPO	2	4

La théorie de Marcus permet de comprendre cet écart, qui représente les contributions des principaux paramètres physiques qui déterminent le transfert d'électrons, à savoir la réorganisation du solvant et les effets tunnels. Avant d'exprimer explicitement ces contributions, le formalisme classique et la signification physique des différents termes méritent d'être redéfinis.

Dans les premiers travaux théoriques le facteur pré-exponentiel pour la constante de vitesse a été écrit en fonction d'un nombre de collision.<sup>32-34</sup> Le formalisme actuellement utilisé conduit à des expressions comme :

$$k_{ET} = Z_{el} \cdot e^{\frac{(\lambda+\Delta G^0)^2}{4\lambda RT}} = \kappa_{el} \cdot K_p \cdot \nu_n \cdot e^{\frac{(\lambda+\Delta G^0)^2}{4\lambda RT}} \quad (3)$$

où  $K_p$  est la constante d'équilibre pour le précurseur complexe de formulation,  $\nu_n$  est la fréquence pour franchir la barrière d'énergie libre (vibration nucléaire) ,  $\lambda$  est l'énergie de réorganisation et  $\kappa_{el}$  est la probabilité de transition de l'électron par effet tunnel.<sup>16</sup> L'équation (3) peut être utilisée pour le transfert d'électrons à la fois hétérogène à une électrode ou le transfert d'électrons homogène. Pour le transfert d'électron hétérogène le facteur pré-exponentiel est d'environ  $10^3\text{-}10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>REF [33, 35]</sup> Pour le transfert d'électron hétérogène l'état initial peut être considéré comme une molécule de réactif qui est suffisamment proche de l'électrode pour permettre le transfert d'électrons. L'hypothèse de base pour un transfert d'électrons par sphère externe est que seule une faible interaction électronique des deux espèces réactives est requise pour produire un simple transfert d'électrons. Si le transfert

d'électrons se produit par effet tunnel, la probabilité de transmission électronique peut s'écrire selon l'équation (4) : <sup>37, 39, 40</sup>

$$\kappa_{el} = \kappa_{el}^0 \cdot e^{\beta \cdot r_{solv}} \quad (4)$$

où,  $\kappa_{el}^0$  est le coefficient de transmission électronique à la surface et  $\beta$  est un facteur d'atténuation reflétant l'effet tunnel.

Les vibrations nucléaires peuvent être exprimées par l'équation.(5) :

$$v_n = \frac{1}{\tau_D} \sqrt{\frac{\lambda}{4 \cdot \pi \cdot R \cdot T}} \quad (5)$$

Enfin, l'expression de la constante cinétique  $k_{ET}$  est exprimée par :

$$k_{ET} = \kappa_{el}^0 \cdot e^{\beta \cdot r_{solv}} K_p \cdot \frac{1}{\tau_D} \sqrt{\frac{\lambda}{4 \cdot \pi \cdot R \cdot T}} \cdot e^{\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4 \cdot \lambda \cdot R \cdot T}} \quad (6)$$

Alternativement aux équations (3) à (6), l'expression de la constante de vitesse peut être écrite avec des paramètres sans dimension comme dans l'équation (7) (où  $\Delta G^0=0$ , lorsque  $k_{ET} = k_0$ ). Celle-ci est utilisée pour produire le tracé de la constante cinétique en fonction du rayon solvaté comme indiqué dans la Figure 7.

$$k_0 = A \cdot \sqrt{\frac{\Lambda}{r_{solv}}} \cdot e^{-\frac{\Lambda}{r_{solv}}} \cdot e^{-\beta \cdot r_{solv}} \quad (7)$$

Avec A donné par l'équation (8) :

$$A = \frac{Q}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot R \cdot T}} \quad (8)$$

Avec Q et  $\Lambda$  définis par les équations (9) et (10) :

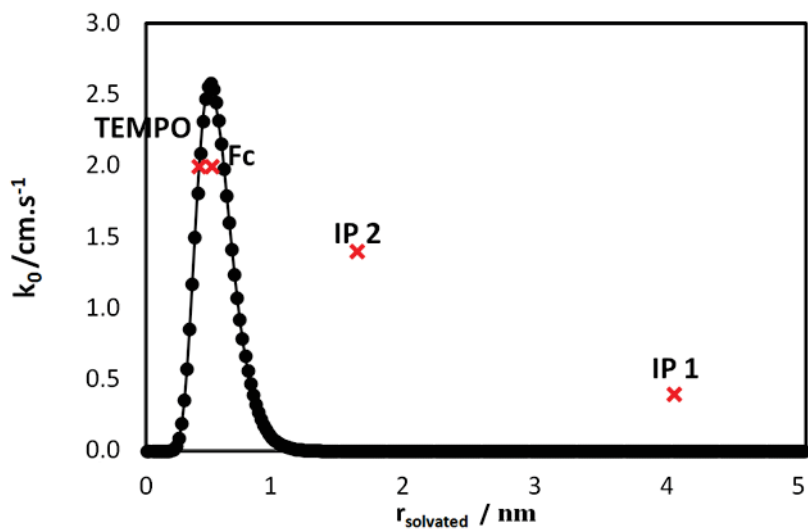
$$Q = \kappa_{el}^0 \cdot K_p \cdot \tau_D^{-1} \quad (9)$$

$$\Lambda = \frac{N_A \cdot e^2}{32 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T} \left( \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_S} \right) \quad (10)$$

où  $\tau_D$  est le temps de relaxation de Debye,  $N_A$  le nombre d'Avogadro, e la charge électrique élémentaire,  $\beta$  est le facteur d'atténuation dans le formalisme classique de l'effet tunnel,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon_{op}$  la constante diélectrique à haute fréquence et  $\epsilon_S$  la constante diélectrique à basse fréquence.



Le rapport  $\frac{\lambda}{r_{solv}}$  est l'expression classique de l'énergie de réorganisation donnée par Marcus.<sup>32</sup> L'équation (7) est donnée par Compton dans la littérature.<sup>16-18</sup> Le formalisme classique de la théorie de Marcus-Hush peut être trouvé par réarrangement des équations (7) à (10) (démontré ci-dessus).<sup>32, 33, 36</sup> Cette équation est une approximation de la constante de vitesse pour un transfert d'électrons hétérogène à sphère externe en fonction du rayon solvaté. Dans notre étude, elle représente l'élément clé pour montrer la relation entre la constante cinétique et le rayon solvaté.



**Figure 7 : Courbe théorique représentant la constante cinétique en fonction du rayon solvaté.** Les valeurs expérimentales pour les cations 1 et 2 ainsi que le tempo libre et le Fc libre.

La validité de cette expression a été montrée par Compton et al. pour une série de dérivés ferrocènes et anthracéniques comme illustré sur la Fig. 7, pour des valeurs de  $Q$  entre 1 et 10.  $10^6 \text{ cm.s}^{-1}$  et  $\beta$  compris entre 1 et  $2 \text{ A}^{-1}$ .<sup>REF[16-18]</sup> Ces valeurs sont physiquement raisonnables, car les valeurs de  $\beta$  utilisées varient généralement de 1 et  $2 \text{ A}^{-1}$  (Figure 11 pour différentes courbes avec différentes gammes de  $\beta$ ). Une valeur de  $Z_{el}$  autour de  $30 \cdot 10^4 \text{ cm.s}^{-1}$  est trouvée, ce qui est en adéquation avec le nombre donné par Marcus et al. en 1956.<sup>32</sup> Ces résultats montrent que la constante cinétique peut être approximée par l'équation (7) pour le transfert d'électrons hétérogène à sphère externe dans les solvants classiques. Du point de vue microscopique, le transfert d'électrons, tel qu'il est utilisé dans la théorie de Marcus et exprimé par les équations (3) et (7), est généralement déterminé par deux paramètres principaux (sans surtension). L'énergie de réorganisation  $\lambda$  et le facteur de couplage  $H_{AB}$ ; l'énergie de réorganisation définit l'énergie nécessaire pour réorganiser la sphère de solvation pendant le transfert d'électrons.

Elle est donnée par la relation entre le solvant et l'énergie de réorganisation exprimée par Marcus, qui est valable sous la réserve que la couche de solvation seule, mais non la molécule elle-même, change de conformation lors du transfert d'électrons.<sup>32-34, 36</sup> Les facteurs de couplage sont définis par l'affinité entre l'état initial et final.<sup>35</sup> Dans l'approximation du transfert d'électrons par sphère externe, le facteur de couplage est décrit par l'effet tunnel. La théorie du transfert d'électrons est difficile et le formalisme actuel représente une approximation de la dynamique.

Comme le montre la Figure 7, le TEMPO libre et le ferrocène libre ont une bonne corrélation avec la prédiction de Compton, équations (7) à (10).<sup>REF[20-23]</sup> Cela confirme que cette expression est applicable aux espèces électroactives en solution dans un solvant classique tel que le MeCN. En revanche, dans le cas des cations (1 et 2) imidazolium portant une espèce rédox telle que le TEMPO, l'équation (3) ne prédit pas correctement la constante cinétique. Par conséquent, des effets supplémentaires sont à envisager.

Bien que la diminution de la constante cinétique et l'augmentation du rayon solvato au-dessus de 5 Å (le maximum sur la Figure 7) soit qualitativement prédit, les valeurs sont largement sous-estimées par un facteur de plus de 10<sup>5</sup>. Pour comprendre cette différence pour les espèces électroactives non-classiques, représentées par nos rédox ILs, nous proposons de reformuler l'équation 7 en séparant les contributions de l'énergie de réorganisation et le facteur de couplage (contribution de l'effet tunnel dans le transfert électronique). Cela devrait permettre de clarifier la contribution qui régit principalement  $k_0$  sur une certaine gamme de rayons dans la Figure 7. Nous exportons la partie de l'équation 7 qui décrit la contribution de l'énergie de réorganisation et obtenons l'Eq. 11:

$$\sqrt{\frac{\Lambda}{r_{solv}}} \cdot e^{-\frac{\Lambda}{r_{solv}}} = k_{\lambda} \quad (11)$$

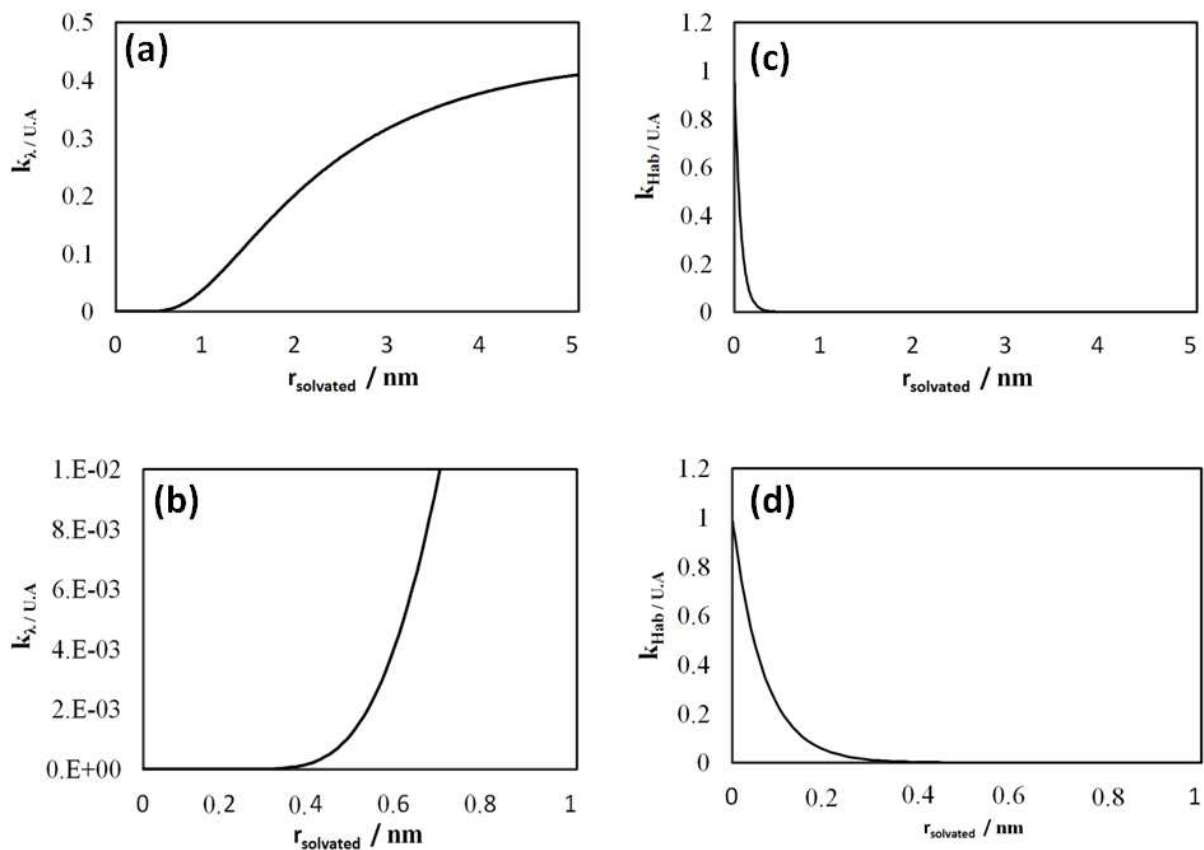
De manière analogue, on note la partie qui décrit la contribution de l'effet tunnel comme l'équation (12) :

$$e^{-\beta \cdot r_{solv}} = k_{HAB} \quad (12)$$

L'équation globale (7) est alors réécrite comme l'équation (13) :

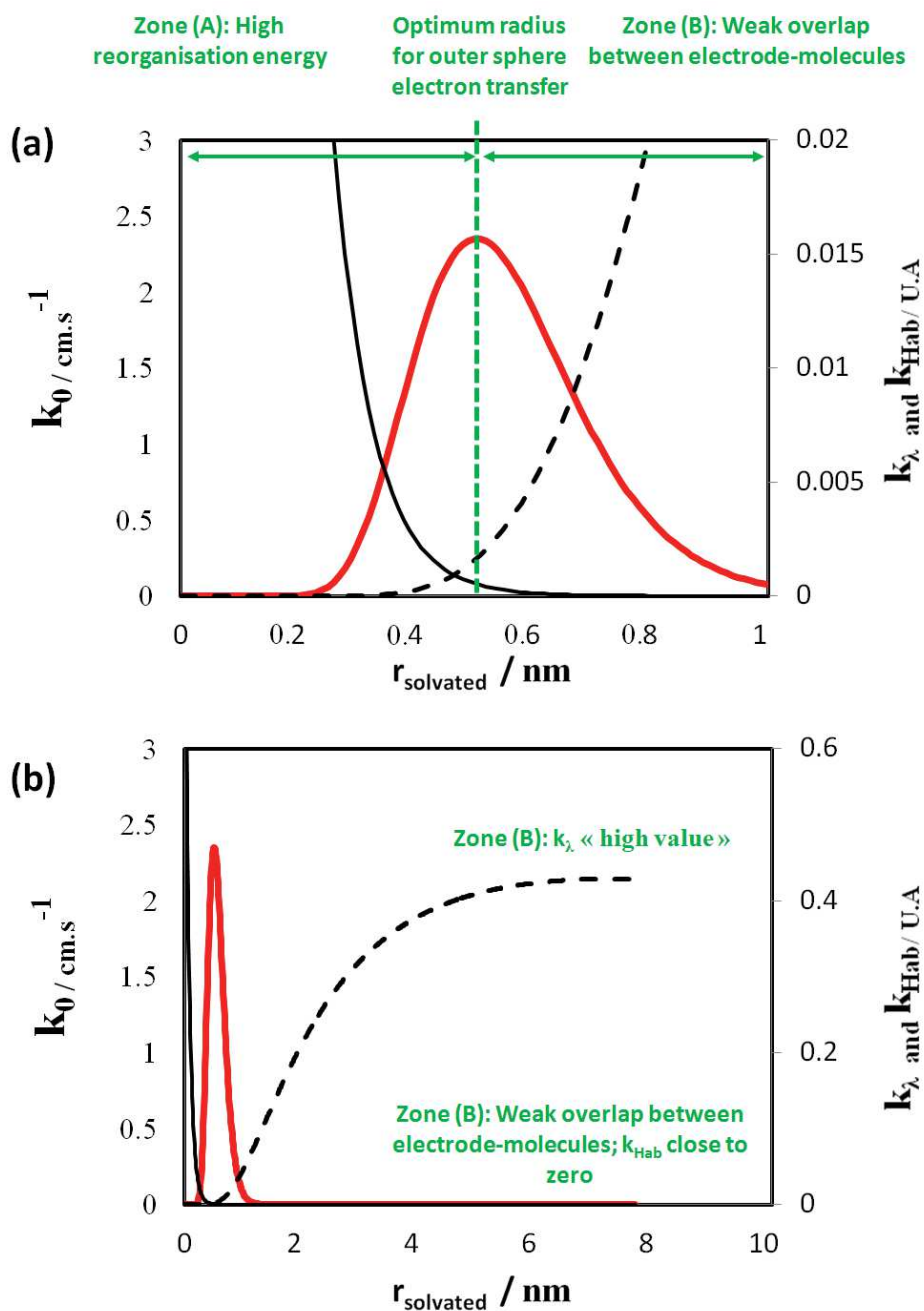
$$k_0 = A \cdot k_{\lambda} \cdot k_{HAB} \quad (13)$$

Cette expression est exactement le même formalisme que dans celui de Marcus (équation 3), avec les contributions de l'énergie de réorganisation et de l'effet tunnel explicités au travers des coefficients  $k_\lambda$  et  $k_{HAB}$ .<sup>REF[16-19]</sup> Si le transfert d'électrons est seulement régi par l'énergie de réorganisation, l'expression de la constante cinétique serait alors  $k_0 = A \cdot k_\lambda$ . Ainsi, les constantes de vitesses augmentent avec l'augmentation des rayons solvatés, comme le montre la Figure 8a et b. A l'inverse, si seule la contribution de l'effet tunnel est considérée, alors la pseudo constante cinétique,  $k_{HAB}$ , diminue avec un rayon croissant, Figure 8 c et d. En d'autres termes, si le transfert d'électrons n'est régi que par l'effet tunnel, la constante cinétique diminue avec l'augmentation du rayon solvaté, parce que la distance entre l'électrode et la molécule augmente avec le rayon solvaté selon la conception classique de l'effet tunnel. Il est intéressant de voir qu'entre 0 et 3 Å, la pseudo constante cinétique représentant l'énergie de réorganisation est pratiquement nulle, ce qui affecte considérablement la constante cinétique globale même si l'effet tunnel est évidemment très favorisé à des distances aussi proches.



**Figure 8 :** Pseudos constantes de vitesses  $k_\lambda$  et  $k_{HAB}$  en fonction du rayon solvaté comme indiqué dans les équations (11) et (12).

La Figure 9 représente l'évolution de la constante cinétique selon le rayon solvaté en utilisant le nouveau formalisme de l'équation (13). C'est-à-dire en combinant le  $k_\lambda$ , énergie de réorganisation, et le  $k_{HAB}$  et la constante  $A$ . Fait important, la forme de la courbe de la Figure 9 est la même que celle de la courbe donnée par Compton et al. Sur la Figure 8, un rayon critique apparaît autour de 5 Å. Pour les molécules de taille inférieure à 5 Å, la valeur de réorganisation est élevée et la variation de la constante cinétique dépend de la variation de l'énergie de réorganisation. Pour les molécules supérieures à 5 Å, la faible distance entre l'électrode et la molécule provoque la diminution de la constante cinétique pendant que le rayon solvaté augmente. Enfin, deux zones peuvent être envisagées : la zone (A) concernant la haute énergie de réorganisation et la zone (B) concernant l'effet tunnel.

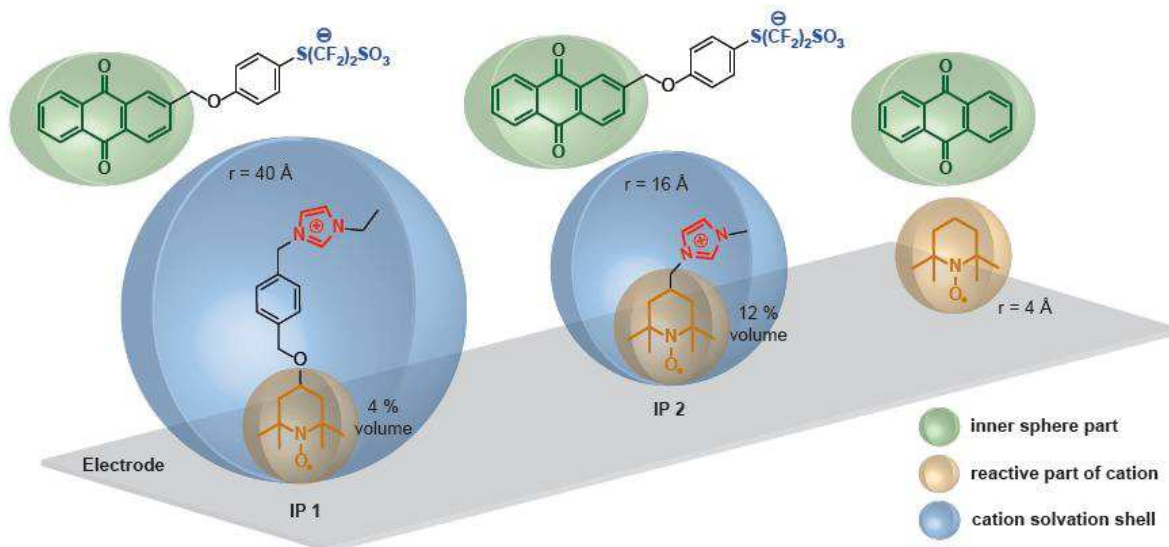


**Figure 9 : Evolution de la constante de vitesse avec les rayons solvatés obtenus par les équations. (7), (11) et (12). En rouge la représentation de la constante de vitesse  $k_0$  (axe de gauche), en noir la représentation de la pseudo constante de vitesse  $k_{HAB}$  (axe de droite) et en pointillé noir la pseudo constante de vitesse  $k_\lambda$  (axe de droite). (a) le rayon est compris entre 0 et 5Å et (b) le rayon est compris entre 0 et 100Å.**

## 2.3 Corrélation entre constante de vitesse des liquides ioniques birédox et l'approche de Compton

Les rayons solvatés du ferrocène et du TEMPO sont proches du rayon critique d'environ 5 Å (obtenu par l'approche théorique dans l'équation.3) qui, selon l'équation. (7), marque la transition de la prédominance de la réorganisation à celle de l'effet tunnel. Les cations 1 et 2 sont dans la zone B, dans cette zone la plus longue distance entre l'électrode et la molécule implique une diminution de la constante cinétique. Dans le cadre de molécules volumineuses comme **IP1** et **IP2**, c'est la distance d'approche du centre rédox à l'interface de l'électrode qui va déterminer la vitesse du transfert électronique. Cependant, cette information n'explique pas la valeur de nos constantes de vitesse. Au regard du formalisme exprimé juste avant, **selon la taille globale de nos molécules solvatées, le transfert électronique aurait du être nul.**

Cependant, si nous calculons un rayon solvaté à partir de la constante de vitesse alors ce rayon solvaté est différent de celui obtenu par le coefficient de diffusion. Le tableau 1 compare les valeurs obtenues via les deux approches pour les cations 1 et 2 et le TEMPO libre. Pour les cations 1 et 2, le rayon calculé à partir de la constante de vitesse est plus faible que le rayon calculé à partir du coefficient de diffusion. Cela signifie que la totalité du volume de la molécule solvatée contrôle sa mobilité, tandis que seulement une partie de ce volume contrôle le transfert d'électrons. Ces volumes peuvent être quantifiés et les fractions impliquées dans le transfert d'électrons peuvent être déterminées (Figure 10). Seulement 4,1% et 12,9% du volume solvaté des cations 1 et 2, respectivement, affecte le transfert d'électrons. Cela exige que les cations 1 et 2 doivent avoir une orientation préférentielle qui porte le fragment rédox à proximité immédiate de la surface de l'électrode pour obtenir un transfert d'électrons plus efficace. Ceci est en accord avec la conclusion récente de Nikitin et al., le transfert d'électrons avec le Ferrocene a une forte dépendance à l'égard de l'orientation par rapport à la surface. Ceci reflète la dépendance du coefficient de transmission électronique avec la distance électrode-molécule, en fonction de l'orientation de la molécule rédox active. La possibilité que l'orientation de la molécule ait un impact sur le transfert d'électrons n'est pas un concept nouveau. Vers 1985, Marcus et al. ont montré l'importance des effets d'orientation sur les réactions de transfert d'électrons entre deux molécules.<sup>37, 38</sup> En d'autres termes, le facteur de couplage est plus élevé pour des angles spécifiques entre donneur et accepteur d'électrons.



**Figure 10 : Représentation schématique de l'orientation préférentielle des espèces rédox lors du transfert d'électrons.**

Dans la même idée, mais avec transfert d'électrons hétérogène au contraire du travail de Marcus et al., Wang et al. ont montré que pour un ferrocène modifié lié à une espèce dendrimérique (par exemple pour les grosses molécules avec un site rédox actif localisé), l'orientation vers la surface de l'électrode influence fortement le taux de transfert d'électrons.

Dans ce travail, nous ajoutons l'explication, rationalisée par une reformulation de la théorie de Marcus, que seule une partie de la molécule contribue au transfert d'électrons, tandis que l'autre partie est inerte. Par conséquent, dans le cas des centres rédox asymétriques, la constante de vitesse hétérogène n'est pas en corrélation avec le rayon solvaté de la molécule mais plus avec le volume de la partie de la molécule possédant les fonctions d'oxydo-réduction. Nous tenons à souligner que le but de la présente étude était seulement de mieux comprendre le comportement des liquides ioniques birédox nouvellement synthétisés. En utilisant des approches théorique plus récentes<sup>39</sup>, il serait certainement possible d'améliorer la précision des valeurs obtenues mais probablement sans changer le sens principal des résultats obtenus.

### 3 Conclusions

Les liquides ioniques birédox présentent la particularité de posséder des fonctions rédox à la fois sur le cation et sur l'anion. En vue de leur utilisation en tant qu'électrolytes dans des dispositifs de stockage de l'énergie, leur efficacité lors du transfert d'électrons est cruciale. Dans ce contexte une étude par voltamétrie cyclique a été réalisée afin d'établir la relation qu'il peut exister entre le rayon solvaté de ces molécules et la constante cinétique. Pour cela, la théorie de Marcus a été utilisée. La reformulation de cette théorie nous a permis d'identifier les deux grands paramètres régissant le processus de transfert, à savoir la contribution due à l'énergie de réorganisation et la contribution due à l'effet tunnel. La principale conclusion de ce travail, est que le transfert d'électrons n'est pas contrôlé par la taille de l'ion dans sa globalité, mais seulement par la taille de la partie impliquant le processus rédox greffée sur l'ion. Cette information nous confirme donc que la taille de ces nouveaux liquides ioniques n'altère pas l'efficacité du transfert électronique pour autant que le transfert de masse ne soit pas affecté. Ainsi, dans le chapitre précédent, nous avons montrés que le IL birédox peut être envisagé pour augmenter la capacité globale de supercondensateurs, à condition que la taille des pores du carbone conducteur utilisé soit adaptée à la taille des ions. Pour des applications dans les batteries lithium-ion, lithium-air ou des systèmes électrochromes, la taille des ions solvatés ne devrait pas être un problème pour atteindre une cinétique rapide.



## 4 Références bibliographiques

1. Hapiot, P.; Lagrost, C., Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chemical Reviews* **2008**, 108, (7), 2238-2264.
2. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B., Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat Mater* **2009**, 8, (8), 621-629.
3. Forgie, J. C.; Rochefort, D., Electroactive imidazolium salts based on 1,4-dimethoxybenzene rédox groups: synthesis and electrochemical characterisation. *Rsc Advances* **2013**, 3, (30), 12035-12038.
4. Forgie, J. C.; El Khakani, S.; MacNeil, D. D.; Rochefort, D., Electrochemical characterisation of a lithium-ion battery electrolyte based on mixtures of carbonates with a ferrocene-functionalised imidazolium electroactive ionic liquid. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, (20), 7713-7721.
5. Lim, H.-D.; Song, H.; Kim, J.; Gwon, H.; Bae, Y.; Park, K.-Y.; Hong, J.; Kim, H.; Kim, T.; Kim, Y. H.; Lepró, X.; Ovalle-Robles, R.; Baughman, R. H.; Kang, K., Superior Rechargeability and Efficiency of Lithium–Oxygen Batteries: Hierarchical Air Electrode Architecture Combined with a Soluble Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition* 53, (15), 3926-3931.
6. Gao, X.; Chen, Y.; Johnson, L.; Bruce, P. G., Promoting solution phase discharge in Li-O<sub>2</sub> batteries containing weakly solvating electrolyte solutions. *Nat Mater* advance online publication.
7. Lota, G.; Fic, K.; Frackowiak, E., Alkali metal iodide/carbon interface as a source of pseudocapacitance. *Electrochemistry Communications* 13, (1), 38-41.
8. Lota, G.; Frackowiak, E., Striking capacitance of carbon/iodide interface. *Electrochemistry Communications* **2009**, 11, (1), 87-90.
9. Frackowiak, E.; Fic, K.; Meller, M.; Lota, G., Electrochemistry Serving People and Nature: High-Energy Ecocapacitors based on Rédox-Active Electrolytes. *ChemSusChem* 5, (7), 1181-1185.
10. Heckmann, A.; Lambert, C., Organic Mixed-Valence Compounds: A Playground for Electrons and Holes. *Angewandte Chemie International Edition* 51, (2), 326-392.
11. Fontaine, O.; Lagrost, C.; Ghilane, J.; Martin, P.; Trippe, G.; Fave, C.; Lacroix, J. C.; Hapiot, P.; Randriamahazaka, H. N., Mass transport and heterogeneous electron transfer of a ferrocene derivative in a room-temperature ionic liquid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, 632, (1-2), 88-96.
12. Ghilane, J.; Fontaine, O.; Martin, P.; Lacroix, J. C.; Randriamahazaka, H., Formation of negative oxidation states of platinum and gold in rédox ionic liquid: Electrochemical evidence. *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, (8), 1205-1209.

13. Ghilane, J.; Lacroix, J. C., Formation of a Bifunctional Rédox System Using Electrochemical Reduction of Platinum in Ferrocene Based Ionic Liquid and Its Reactivity with Aryldiazonium. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, (12), 4722-4728.
14. Chen, X.; Xu, D.; Qiu, L.; Li, S.; Zhang, W.; Yan, F., Imidazolium functionalized TEMPO/iodide hybrid rédox couple for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, (31), 8759-8765.
15. Kavanagh, A.; Fraser, K. J.; Byrne, R.; Diamond, D., An Electrochromic Ionic Liquid: Design, Characterization, and Performance in a Solid-State Platform. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5, (1), 55-62.
16. Clegg, A. D.; Rees, N. V.; Klymenko, O. V.; Coles, B. A.; Compton, R. G., Marcus Theory of Outer-Sphere Heterogeneous Electron Transfer Reactions: Dependence of the Standard Electrochemical Rate Constant on the Hydrodynamic Radius from High Precision Measurements of the Oxidation of Anthracene and Its Derivatives in Nonaqueous Solvents Using the High-Speed Channel Electrode. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (19), 6185-6192.
17. Clegg, A. D.; Rees, N. V.; Klymenko, O. V.; Coles, B. A.; Compton, R. G., Experimental Validation of Marcus Theory for Outer-Sphere Heterogeneous Electron-Transfer Reactions: The Oxidation of Substituted 1,4-Phenylenediamines. *ChemPhysChem* **2004**, 5, (8), 1234-1240.
18. Clegg, A. D.; Rees, N. V.; Klymenko, O. V.; Coles, B. A.; Compton, R. G., Marcus theory of outer-sphere heterogeneous electron transfer reactions: High precision steady-state measurements of the standard electrochemical rate constant for ferrocene derivatives in alkyl cyanide solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, 580, (1), 78-86.
19. Henstridge, M. C.; Laborda, E.; Rees, N. V.; Compton, R. G., Marcus "Hush" Chidsey theory of electron transfer applied to voltammetry: A review. *Electrochimica Acta* 84, (0), 12-20.
20. Nicholson, R. S., Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analytical Chemistry* **1965**, 37, (11), 1351-1355.
21. Brinis, N.; Aoudia, K.; Chaal, L.; Saidani, B.; Deslouis, C., Heterogeneous electron transfer and diffusivities of ferrocene/ferrocenium couple in toluene/phosphonium-based ionic liquid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, 692, 46-52.
22. Siraj, N.; Grampp, G.; Landgraf, S.; Punyain, K., Cyclic Voltammetric Study of Heterogeneous Electron Transfer Rate Constants of Various Organic Compounds in Ionic Liquids: Measurements at Room Temperature. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2013**, 227, (1), 105-119.
23. Rosanske, T. W.; Evans, D. H., Rate constants for the electrode reactions of some quinones in aprotic media at platinum, gold and mercury electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, 72, (3), 277-285.

24. Gupta, N.; Linschitz, H., Hydrogen-Bonding and Protonation Effects in Electrochemistry of Quinones in Aprotic Solvents. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, (27), 6384-6391.
25. Bard, A. J., Inner-Sphere Heterogeneous Electrode Reactions. Electrocatalysis and Photocatalysis: The Challenge. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, (22), 7559-7567.
26. Chen, P.; Fryling, M. A.; McCreery, R. L., Electron Transfer Kinetics at Modified Carbon Electrode Surfaces: The Role of Specific Surface Sites. *Analytical Chemistry* **1995**, 67, (18), 3115-3122.
27. Hubig, S. M.; Rathore, R.; Kochi, J. K., Steric Control of Electron Transfer. Changeover from Outer-Sphere to Inner-Sphere Mechanisms in Arene/Quinone Rédox Pairs. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, (4), 617-626.
28. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley: 2000.
29. Marcus, R. A., Theoretical relations among rate constants, barriers, and Broensted slopes of chemical reactions. *The Journal of Physical Chemistry* **1968**, 72, (3), 891-899.
30. Hush, N. S., Adiabatic theory of outer sphere electron-transfer reactions in solution. *Transactions of the Faraday Society* **1961**, 57, (0), 557-580.
31. V G Levich, a.; Krylov, V. S., Surface-Tension-Driven Phenomena. *Annual Review of Fluid Mechanics* **1969**, 1, (1), 293-316.
32. Marcus, R. A., On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *The Journal of Chemical Physics* **1956**, 24, (5), 966-978.
33. Marcus, R. A., On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 43, (2), 679-701.
34. Marcus, R. A., On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. II. Applications to Data on the Rates of Isotopic Exchange Reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1957**, 26, (4), 867-871.
35. Savéant, J.-M., Effect of the Electrode Continuum of States in Adiabatic and Nonadiabatic Outer-Sphere and Dissociative Electron Transfers. Use of Cyclic Voltammetry for Investigating Nonlinear Activation-Driving Force Laws. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, (36), 9387-9395.
36. Marcus, R. A., On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. III. Applications to Data on the Rates of Organic Rédox Reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1957**, 26, (4), 872-877.
37. Cave, R. J.; Klippenstein, S. J.; Marcus, R. A., A semiclassical model for orientation effects in electron transfer reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, 84, (6), 3089-3098.
38. Siders, P.; Cave, R. J.; Marcus, R. A., A model for orientation effects in electron-transfer reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, 81, (12), 5613-5624.

39. Merlet, C.; Péan, C.; Rotenberg, B.; Madden, P. A.; Daffos, B.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Salanne, M., Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors. *Nat Commun* 4.

# Chapitre IV

**Application des liquides ioniques redox comme objets supramoléculaires dans un Buckygel rédox : étude des cascades de transferts électroniques**

# Sommaire

**Chapitre IV : Application des liquides ioniques redox comme objets supramoléculaires dans un Buckygel rédox : étude des cascades de transferts électroniques**

<b>1. Introduction</b>	<b>97</b>
<b>2. Synthèse et propriétés thermiques du bucky-Gel rédox : 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide@NTCs</b>	<b>99</b>
2.1. Synthèse du liquide ionique rédox : 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TEMPO-MelmTFSI)	100
2.2. Préparation du bucky-Gel rédox : 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide@NTCs	101
2.3. Propriétés thermiques de 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide@NTCs et du 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	101
<b>3. Etudes électrochimiques du 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide</b>	<b>103</b>
3.1. Voltamétrie cyclique sur ultramicroélectrode du 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	103
3.2. Propagation des charges à travers le liquide ionique rédox : phénomène de diffusion chimique	105
<b>4. Mesures électrochimiques du bucky-Gel rédox : 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide@NTCs</b>	<b>108</b>
4.1. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique de 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide@NTCs	108
4.2. Etude par microélectrode à cavité de 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide@NTCs	114
<b>5. Utilisation du <i>bucky-Gel rédox</i> en tant qu'électrode dans un système de supercondensateur : mesures préliminaires</b>	<b>116</b>
<b>6. Conclusion</b>	<b>117</b>
<b>7. Références bibliographiques</b>	<b>118</b>

# Table des illustrations

Figure 1 : Illustration du procédé de fabrication et interactions mises en jeu dans le Bucky-Gel rédox.	98
Figure 2 : Schéma réactionnel de la synthèse conduisant au <i>TEMPO-MeImTFSI</i> (3- <i>TEMPO</i> -1-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide).	100
Figure 3 : Photographie du <i>buckygel rédox</i> à différents pourcentage en poids de NTCs. De 0,01%, 0,02 %, 0,5% et 5% en poids de NTCS respectivement.	101
Figure 4 : Comparaison des comportements thermiques du <i>buckygel</i> et du liquide ionique rédox.	102
Figure 5 : Voltamétrie cyclique du <i>TEMPO-MeImTFSI</i> pur à 25°C (température ambiante) avec une ultramicroélectrode.	103
Figure 6 : Réaction redox du <i>TEMPO-MeImTFSI</i> .	104
Figure 7 : Évolution de la couche de diffusion en fonction du temps (inverse de la vitesse de balayage) lorsqu'on applique un potentiel largement supérieur au $E_{1/2}$ du couple.	104
Figure 8 : Illustration des deux diffusions présentes dans le milieu, à savoir la diffusion physique et la diffusion chimique.	106
Figure 9 : Étude de Murray et al du liquide ionique ferrocenyl-imidazolium par voltamétrie cyclique (10 mV/s).	107
Figure 10 : Mesures de conductivités du liquide ionique <i>TEMPO-MeImTFSI</i> et du <i>bucky-Gel rédox</i> (différentes proportions de <i>TEMPO-MeImTFSI@NTCs</i> ) par spectroscopie d'impédance électrochimique.	109
Figure 11 : Illustration des interactions au sein du redox-Bucky-Gel, avec et sans percolation.	111
Figure 12 : Représentation des circuits électriques équivalents utilisés comme modèle de comportement au sein du redox Bucky-Gel.	112
Figure 13 : Représentation de la contribution électronique et ionique au sein du redox- <i>buckygel</i> en fonction du pourcentage de NTCs.	113
Figure 14 : Illustration d'une micro électrode à cavité (CME)	114
Figure 15 : Électrochimie sur micro électrode à cavité du <i>bucky-Gel rédox</i> à 5%.	115
Figure 16 : Voltamétrie cyclique à 5 mV.s <sup>-1</sup> d'un système dissymétriques deux électrodes composé d'une électrode de PICA et d'une électrode à base bucky-Gel rédox à 5% en poids de NTCS.	116

## 1. Introduction

Dans les chapitres précédents nous avons mis en évidence la synthèse et l'utilisation d'une nouvelle génération de liquides ioniques électroactifs. Ceux-ci ont prouvé leur efficacité en tant qu'électrolyte dans les dispositifs de supercondensateurs. Au travers d'une étude fondamentale des cinétiques de transfert électronique, nous avons mis en évidence que ce transfert est conditionné par une orientation préférentielle des ions rédox libres en solution à la surface de l'électrode. Dans le présent chapitre nous allons étendre notre étude au transfert électronique s'effectuant dans un *buckygel* préparé à partir d'un liquide ionique rédox et utilisé comme matériau d'électrode. La première condition pour préparer le *Buckygel* est que le liquide ionique rédox soit liquide à température ambiante. Nous avons alors utilisé le *TEMPO-MeImTFSI* (3-*TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide*) comme liquide ionique électroactif. Outre l'aspect électrochimique, ce chapitre nous donne un aperçu du potentiel des liquides ioniques comme agents structurants dans la fabrication d'électrodes fonctionnelles.

La découverte des *buckygels* a été faite dans les années 2000, avec un article paru en 2003 dans *Science* par Aida et al.<sup>1</sup> Le *buckygel* est facilement préparé par mélange mécanique, soit par broyage dans un mortier, soit par une forte sonication.<sup>2</sup> Au cours de ces traitements, le liquide ionique peut interagir avec la surface des nanotubes de carbone (NTCs) au moyen d'interactions  $\pi$ - $\pi$ , Van Der Waals et électrostatiques (Figure 1).<sup>3, 4</sup> Comme rappelé dans le chapitre bibliographique, des réseaux percolants sont obtenus avec de faibles quantités de nanotubes (ici de l'ordre de 2% en masse), conduisant à la formation de gels physiques.



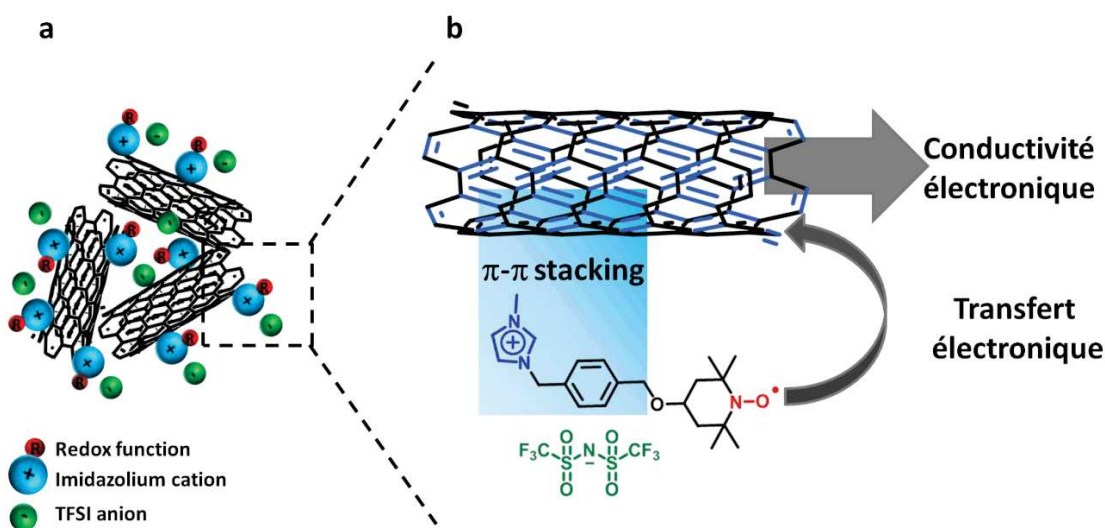


Figure 1 : Illustration du procédé de fabrication et interactions mises en jeu dans le Bucky-Gel rédox .

De nombreuses applications électrochimiques sont possibles en utilisant ces nouveaux matériaux, comme par exemple des électrodes modifiées pour des applications analytiques, des biocapteurs ou des dispositifs de stockage de l'énergie (typiquement supercondensateurs ou batteries Li-air).<sup>5-11</sup> En particulier, en raison de leur bonne stabilité chimique, de leur bonne conductivité et de leurs larges fenêtres électrochimiques, les ILs sont aussi devenus des matériaux très prometteurs pour disperser les NTCs et modifier les électrodes.<sup>12</sup> Rappelons que les applications des NTCs sont très souvent fortement limitées du fait de leur mauvaise dispersibilité dans de nombreux solvants.<sup>13</sup> Dans ce contexte, les *buckygels* sont aussi utilisés pour la fabrication d'actionneurs souples, du fait que les liquides ioniques peuvent fonctionner à l'air sans autres électrolytes.<sup>9, 14</sup> Afin de répondre aux exigences d'énergie et de puissance dans le domaine des batteries au lithium, des matériaux prototypes nanostructurés mésoporeux et décorés par des *buckygel* ont été proposés par Joachim Maier et al.<sup>15</sup> En particulier, une diminution de la taille des nanoparticules de fer fluorée couplées avec une phase conductrice *buckygel* semble très efficace pour améliorer l'électroactivité.<sup>16</sup> Pour cela, le *buckygel* utilisé était à base de nanotubes de carbone et de liquide ionique imidazolium.<sup>17</sup> Dans les applications des supercondensateurs, les *buckygels* offrent la possibilité d'obtenir un système à base de polymère organique et flexible.<sup>10, 18</sup> Dans ces systèmes, les EDLCs avec les NTCs ont démontré une capacité de surface plus élevée qu'avec des carbones activés, mais une capacité spécifique plus basse.<sup>10</sup>

Dans la batterie lithium-air, Guo et al., rapportent la conception d'une cathode à base de carbone, Ru-IL- NTCs (avec des nanodots de ruthénium ancrés sur la surface des NTCs).<sup>19</sup>

Pour toutes ces applications, la conception de liquides ioniques fonctionnels représente une approche intéressante pour ajuster des propriétés et améliorer les performances des dispositifs.<sup>20-22</sup> Comme vu dans les chapitres précédents, il est possible de former des liquides ioniques spécifiques en fonction des applications visées. Une meilleure compréhension des comportements électrochimiques du IL rédox lorsque qu'il est pur ou en solution, ou bien lorsqu'il est inclus dans un matériau d'électrode comme dans un Bucky-Gel, reste nécessaire.

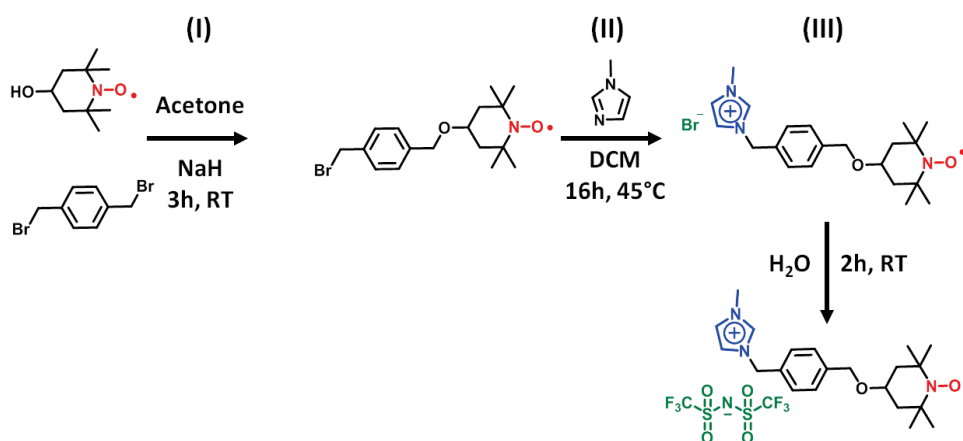
Dans le présent chapitre, nous nous proposons de préparer de nouveaux *buckygel* par combinaison du *3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide* (*TEMPO-MeImTFSI*), lequel est liquide à température ambiante ( $T_g = -31^\circ\text{C}$ ), avec des nanotubes de carbone à multi-paroi. Les comportements électrochimiques du liquide ionique pur et du *buckygel* rédox sont comparés à température ambiante. Plus précisément, une étude de la réponse rédox du groupement TEMPO est effectuée par voltamétrie cyclique, en utilisant une ultramicroélectrode pour le liquide ionique pur et une microélectrode à cavité pour le *buckygel* rédox. Les conductivités ioniques et électroniques du *buckygel* rédox sont étudiées au moyen de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce travail offre une nouvelle illustration du potentiel des *buckygels* pour toutes les applications évoquées ci-dessus. En particulier, la possibilité d'ajouter des propriétés redox ouvre des perspectives vers de nouvelles préparations d'électrodes modifiées. Néanmoins, l'étude des dynamiques de transfert électronique et de transfert de masse reste à réaliser dans le contexte spécifique à chaque application.

## **2. Synthèse et propriétés thermiques du bucky-Gel rédox : 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide@NTCs**

La préparation du *buckygel* rédox comprend 2 étapes : la première étape est la synthèse du *3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide* (*TEMPO-MeImTFSI*, Figure 2), la deuxième est la formation du gel en combinant le liquide ionique rédox avec les NTCs.

## 2.1. Synthèse du liquide ionique rédox : 3-TEMPO-1-méthylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (TEMPO-MeImTFSI)

La première étape de la synthèse implique une synthèse d'éther de Williamson du 4-hydroxy-TEMPO et de l' $\alpha$ - $\alpha'$ -dibromo-*p*-xylène suivie d'une réaction de quaternisation avec du 1-méthylimidazole pour donner le cation TEMPO-MeImBr (3-TEMPO-1-méthylimidazoliumbromure). La dernière étape est une réaction de métathèse entre l'anion TFSI (bis(trifluorométhylsulfonyle)imide) et le TEMPO-MeImBr en milieu aqueux. Notons que Fall et al., ont aussi décrit une synthèse efficace d'un liquide ionique portant une fonction TEMPO en utilisant une méthode de «click chemistry» pour l'ancrage du TEMPO sur le cation imidazolium.<sup>23</sup>



- (I) Williamson ether synthesis from 4-hydroxy-TEMPO and  $\alpha$ - $\alpha'$ -dibromo-*p*-xylene
- (II) Quaternization step
- (III) Metathetic step

Figure 2 : Schéma réactionnel de la synthèse conduisant au TEMPO-MeImTFSI (3-TEMPO-1-méthylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide).

## 2.2. Préparation du bucky-Gel rédox : 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide@NTCs

Le gel rédox est facilement préparé par broyage manuel dans un mortier (15 minutes) suivi d'une forte sonication (30 min) après addition des NTCs dans le liquide ionique *TEMPO-MeImTFSI*. Différentes proportions de nanotubes de carbone ont été utilisées, depuis 0,01% jusqu'à 20 % en poids de NTCs. Ces différentes proportions entraînent une différence de morphologie du gel : un taux élevé de nanotubes de carbone (supérieur à 10 % en poids) donne une forme poudreuse alors qu'une quantité plus faible de nanotubes de carbone donnent un gel (Figure 3).

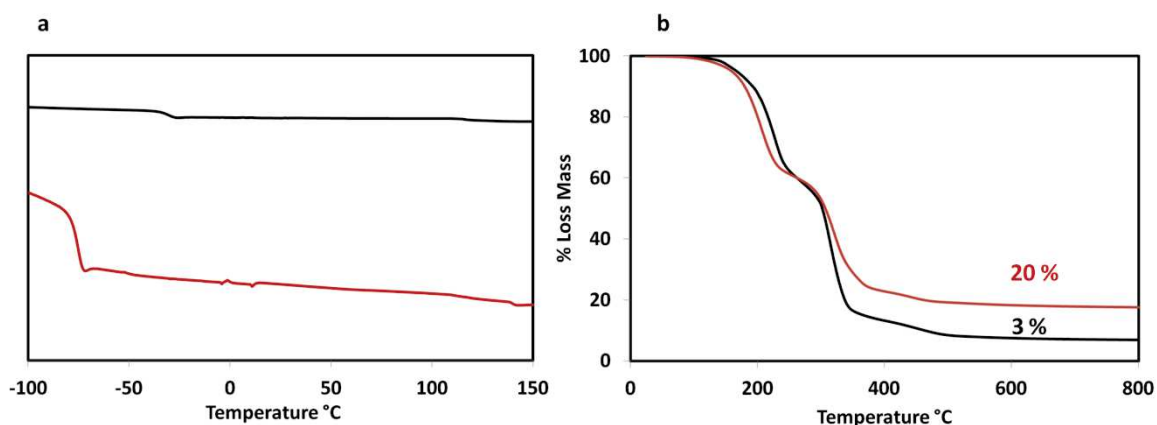


Figure 3 : Photographie du *buckygel rédox* à différents pourcentage en poids de NTCs. De 0,01%, 0,02 %, 0,5% et 5% en poids de NTCS respectivement.

## 2.3. Propriétés thermiques de 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide@NTCs et du 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide

D'un point de vue général, il n'est pas toujours facile de prédire la température de fusion d'un liquide ionique en raison du nombre de paramètres qui interviennent.<sup>24</sup> Concernant le liquide ionique TEMPO (*TEMPO-MeImTFSI*) utilisé dans ce travail, celui-ci révèle une température de transition vitreuse  $T_g$  de  $-31^\circ\text{C}$ . Il est donc liquide à température ambiante et cette propriété thermique est indispensable pour construire un Buckygel (Figure 4 a). Cette température de transition vitreuse s'abaisse de façon significative dans le gel à 20% en poids de NTCs (courbe

rouge de la Figure 4). Ces résultats diffèrent de ceux rapportés dans le Science de Fukushima et al.<sup>1</sup>, puisqu'il n'y a pas de pic exothermique (à  $T = -52^{\circ}\text{C}$ ) dans notre étude. Nous attribuons cette différence à la différence des systèmes étudiés.<sup>25</sup>



**Figure 4 : Comparaison des comportements thermiques du *buckygel* et du liquide ionique rédox.**

(a) DSC et (b) ATG du *TEMPO-MeImTFSI* (3-*TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*) (ligne noir), du *bucky-Gel rédox* (1-méthylimidazolium-bis-3-*TEMPO* (trifluorométhylsulfonyl)imide)@NTCs avec 20% en poids de NTCs (ligne rouge), enregistrées à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Des mesures par analyses thermogravimétriques ont également été réalisées afin de déterminer les températures de dégradation du *TEMPO-MeImTFSI* et du *Bucky-Gel rédox*. Les résultats obtenus (Figure 4b), montrent une légère perte en poids (moins de 5 % en poids) aux alentours de  $230^{\circ}\text{C}$ , révélant une stabilité thermique élevée, bien au-delà de la plage d'intérêt pour l'application dans les *Bucky-Gels*.<sup>12</sup> Ce résultat est valable à la fois pour le *TEMPO-MeImTFSI* et pour le redox *Bucky-Gel*. Par ailleurs, la courbe rouge représente l'ATG du *bucky-Gel rédox* possédant 20% en poids de NTCs, au delà de  $400^{\circ}\text{C}$  un résidu massique de 20 % est trouvé, ce qui confirme que la perte en masse autour de  $300^{\circ}\text{C}$  correspond au *TEMPO-MeImTFSI*.

### 3. Etudes électrochimiques du 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

#### 3.1. Voltamétrie cyclique sur ultramicroélectrode du 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

L'étude par voltamétrie cyclique du liquide ionique rédox pur est montrée dans la Figure 5. La voltamétrie cyclique à  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  et à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  est faite en utilisant une ultramicroélectrode dans le *TEMPO-MelmTFSI* pur (à température ambiante,  $25^\circ \text{C}$ ).

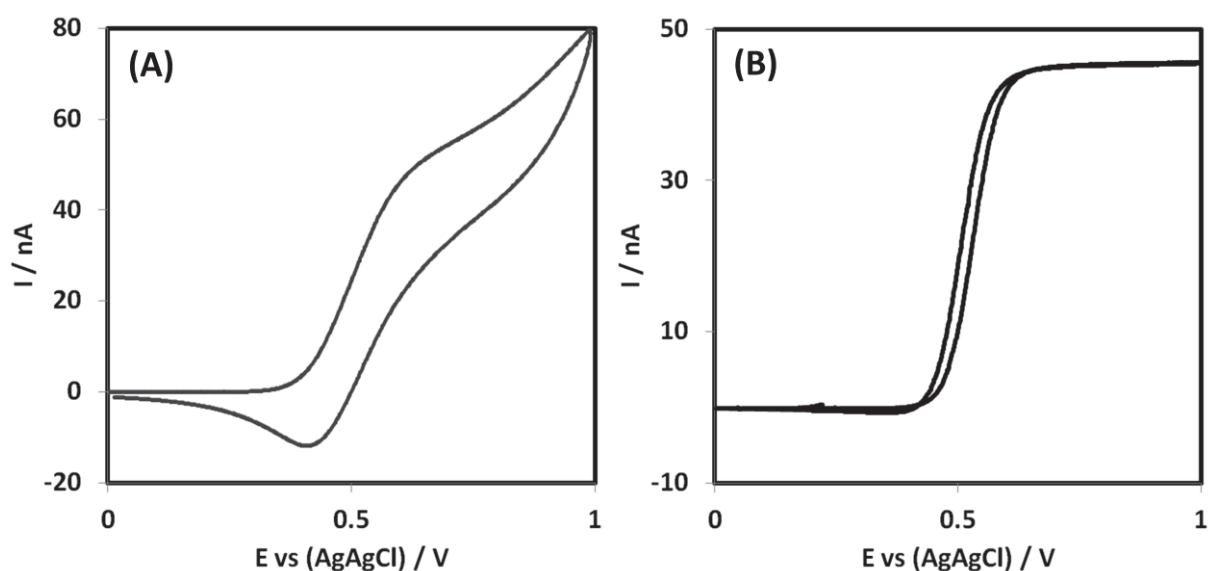
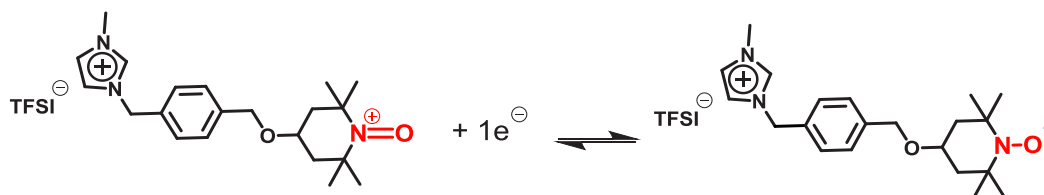


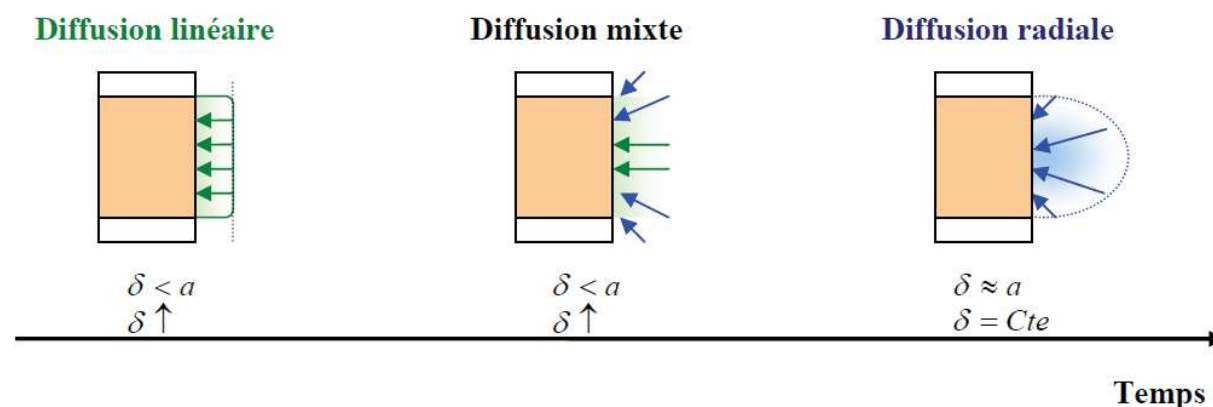
Figure 5 : Voltamétrie cyclique du *TEMPO-MelmTFSI* pur à  $25^\circ \text{C}$  (température ambiante) avec une ultramicroélectrode. (10 micromètres de diamètre) (A) à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  et (B)  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ . La contre-électrode est un fil de platine et l'électrode de référence Ag/AgCl.

Nous retrouvons la forme sigmoïde attendue pour une ultramicroélectrode avec un plateau de courant (Figure 5) pour toutes les vitesses de balayages testées. Le courant obtenu résulte de l'oxydation puis de la réduction du TEMPO comme indiqué dans la Figure 6 :



**Figure 6 :** Réaction redox du *TEMPO-MelmTFSI*. 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide.

Le courant à l'état stationnaire observé pour la Figure 5B, de forme sigmoïde, indique des conditions de diffusion radiale pures (Figure 7). Dans la Figure 5A, la forme non idéale de la courbe est le résultat des phénomènes de diffusion particuliers dans les milieux visqueux. Ces différents phénomènes sont explicités dans la Figure 7.



**Figure 7 :** Évolution de la couche de diffusion en fonction du temps (inverse de la vitesse de balayage) lorsqu'on applique un potentiel largement supérieur au  $E_{1/2}$  du couple. Avec  $\delta$  la couche de diffusion et  $a$  le rayon de l'ultramicroélectrode.

Dans ces milieux liquides ioniques la combinaison entre une diffusion radiale et une diffusion linéaire, appelée diffusion mixte explique la forme du voltammogramme.<sup>26</sup> En fait, dans les milieux visqueux, les phénomènes de transport de masse à l'interface de l'ultramicroélectrode sont très lents pour obtenir une couche de diffusion proche de la dimension du rayon de l'UME. L'état stationnaire apparaît seulement au bout d'un certain temps caractéristique (quand  $\delta \approx a$ ).

La viscosité du liquide ionique influence fortement le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire car l'épaisseur de la couche de diffusion est donnée par l'équation (1) :

$$\delta = \sqrt{\pi D t} \quad (1)$$

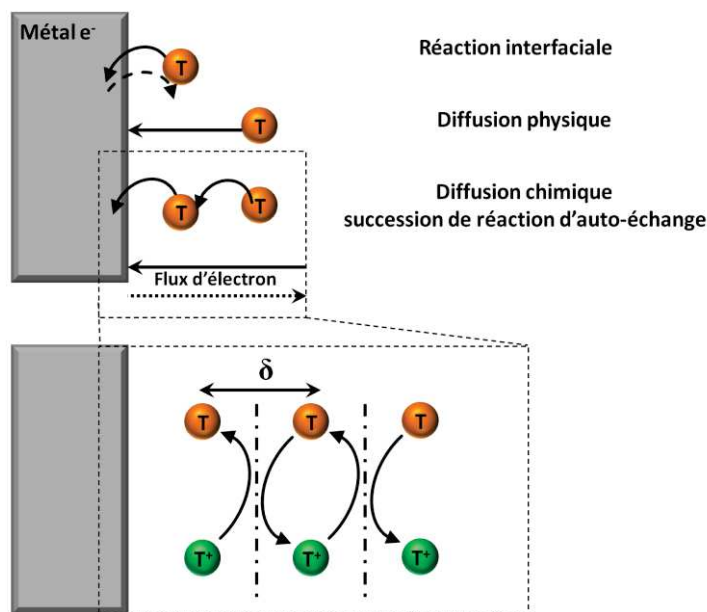
Avec  $\delta$  la couche de diffusion en cm,  $D$  le coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $t$  le temps en s.

Par ailleurs, dans les milieux très concentrés il est connu que la diffusion résultante est une combinaison de diffusion physique et de diffusion dite chimique.<sup>27</sup>

### **3.2. Propagation des charges à travers le liquide ionique rédox : phénomène de diffusion chimique**

En électrochimie, la réaction interfaciale d'une espèce rédox vis-à-vis de l'électrode engendre une diffusion pour apporter une espèce capable de donner (ou d'accepter) des électrons (Figure 8). On a donc un apport d'électrons (ou de trous) vers l'électrode. Selon les propriétés physico-chimiques du milieu, cet apport d'électrons est une diffusion physique (Figure 8 b) et (ou) une succession de réactions d'auto-échange (Figure 8c). Ce deuxième phénomène est nommé diffusion chimique. On néglige les effets de la migration et de la convection. Une réaction d'auto-échange peut-être définie comme une réaction rédox mettant en jeu le même couple rédox.





**Figure 8 : Illustration des deux diffusions présentes dans le milieu, à savoir la diffusion physique et la diffusion chimique.** (-) L'espèce donne des électrons. (- - -) L'espèce accepte des électrons (ou donne des trous).

La diffusion apparente, englobant les deux mécanismes, est naturellement exprimée comme la somme des contributions des deux types de diffusion (équation (2)) :

$$D_{APP} = D_{phys} + D_{chim} \quad (2)$$

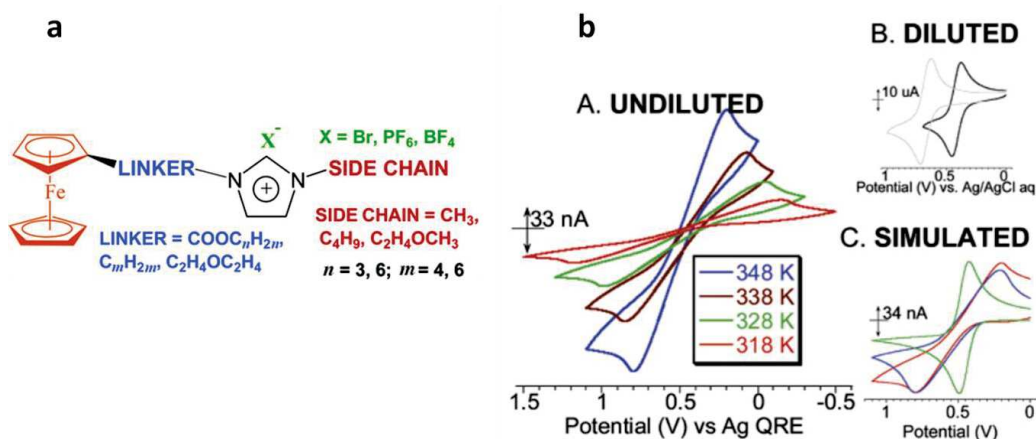
$D_{phys}$  est le coefficient de diffusion physique des sites rédox et  $D_{chim}$  est le coefficient de diffusion chimique.

La détermination des coefficients de diffusion et sa comparaison au coefficient de diffusion du TEMPO dissous dans ce milieu ont été réalisées dans l'objectif de discerner les contributions de la diffusion physique et de la diffusion chimique dans notre milieu liquide ionique rédox. Une estimation du coefficient de diffusion apparent ( $D_{app}$ ) peut être donnée en utilisant le courant à l'état stationnaire ( $i_{ss}$ ) issu du voltamogramme cyclique (Figure 6 B), l'équation (3) donne l'expression du coefficient de diffusion apparent.

$$D_{app} = \frac{i_{ss}}{4.n.F.a.C} \quad (3)$$

Avec  $D_{app}$  le coefficient de diffusion apparent (en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ), le courant de l'état stationnaire  $i_{ss}$  nA (48 nA),  $F$  la constante de Faraday  $96485 \text{ C.mol}^{-1}$ ,  $C$  la concentration en  $\text{mol.cm}^{-3}$  (de  $3 \text{ mol.l}^{-1}$ ,

dans notre milieu concentré) et  $a$  est le rayon en  $\mu\text{m}$  ( $10 \mu\text{m}$ , dans notre cas). Sur la base de l'équation (1) et du voltamogramme cyclique de la figure 2B, le coefficient de diffusion apparent est de  $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . En utilisant du TEMPO dissout dans le milieu (à  $0,2 \text{ mol/l}$ ), une valeur autour de  $8,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  est trouvée à partir de l'équation (1) rapportée à la concentration et à la valeur du courant limite du TEMPO ( $i_{ss} = 2 \text{ nA}$ ). Selon l'équation 2, la diffusion chimique contribuerait alors pour 70-80 % du transport des électrons entre les unités TEMPO et l'électrode. De plus, une viscosité de  $800 \text{ cP}$  a été trouvée (mesures réalisées à l'aide de Jean Marc Fromental au laboratoire L2C). Cette valeur de viscosité est en accord avec nos résultats. En effet, pour un milieu comme l'acétonitrile (dont la viscosité est de  $0,34 \text{ CP}$ ), les coefficients de diffusion sont de l'ordre de grandeur de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Rappelons que, dans ces calculs, un certain nombre d'approximations ont été réalisées : (i) Nous avons considéré que le TEMPO dissout ne diffuse que par un phénomène de diffusion physique, (ii) Le TEMPO a été considéré comme étant 3 fois moins volumineux que le *TEMPO-MeImTFSI* (cf, chapitre 3). En conclusion, plus qu'un résultat quantitatif, cette contribution de 70 % de la diffusion chimique dans la propagation de la charge est un résultat qualitatif qui prouve la contribution d'un transport de charges particulier dans ce milieu concentré et visqueux. Murray et al.<sup>28</sup> ont réalisé une étude en milieu liquide ionique rédox à base de ferrocène dont les réponses électrochimiques sont illustrées Figure 9 :



**Figure 9 : Étude de Murray et al du liquide ionique ferrocenyl-imidazolium par voltamétrie cyclique (10 mV/s).** (a) Structure du liquide ionique étudié. (b) Dans un milieu non dilué (A) et dans un milieu dilué (B). Le composé II est dilué dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ajouté de  $\text{Bu}_4\text{-ClO}_4$  à  $0,2 \text{ M}$ . Dans (A) et (B) l'électrode de travail est une ultramicroélectrode de  $12,5 \mu\text{m}$ .<sup>29</sup>

L'étude souligne que lorsque le composé est dilué dans un solvant usuel, la réponse électrochimique est identique à la réponse du ferrocène en solution. Par contre, dans le milieu non dilué, la diffusion se réalise de la même manière que dans des polymères rédox<sup>28</sup>, c'est à dire en combinant diffusions chimique et physique. Au sein de leur milieu liquide ionique pur, la valeur du coefficient apparent est dominée par la diffusion chimique avec une valeur de  $5.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Cette étude de Murray et al., appuie les résultats que nous avons exposés précédemment.<sup>28</sup>

#### **4. Mesures électrochimiques du bucky-Gel rédox : 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide@NTCs**

Les propriétés électrochimiques du *bucky-Gel rédox* (3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide@NTCs) sont analysées grâce à la mesure de conductivité par spectroscopie d'impédance électrochimique, en présence de différents % en poids de NTCs, permettant de différencier les différentes contributions de conduction tant ionique qu'électronique. Parallèlement, la réponse électrochimique du TEMPO à l'intérieur du *bucky-Gel rédox* est analysée par voltamétrie cyclique au moyen de microélectrodes à cavité (CME) (Figure 15).

##### **4.1. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique de 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide@NTCs**

Les diagrammes de Nyquist et de Bode ont été enregistrés à un potentiel de circuit ouvert entre  $10^{-3}$  et  $10^6$  Hz pour le liquide ionique rédox (3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide) et les *buckygels* redox avec différentes proportions de NTCs(Figure 10).

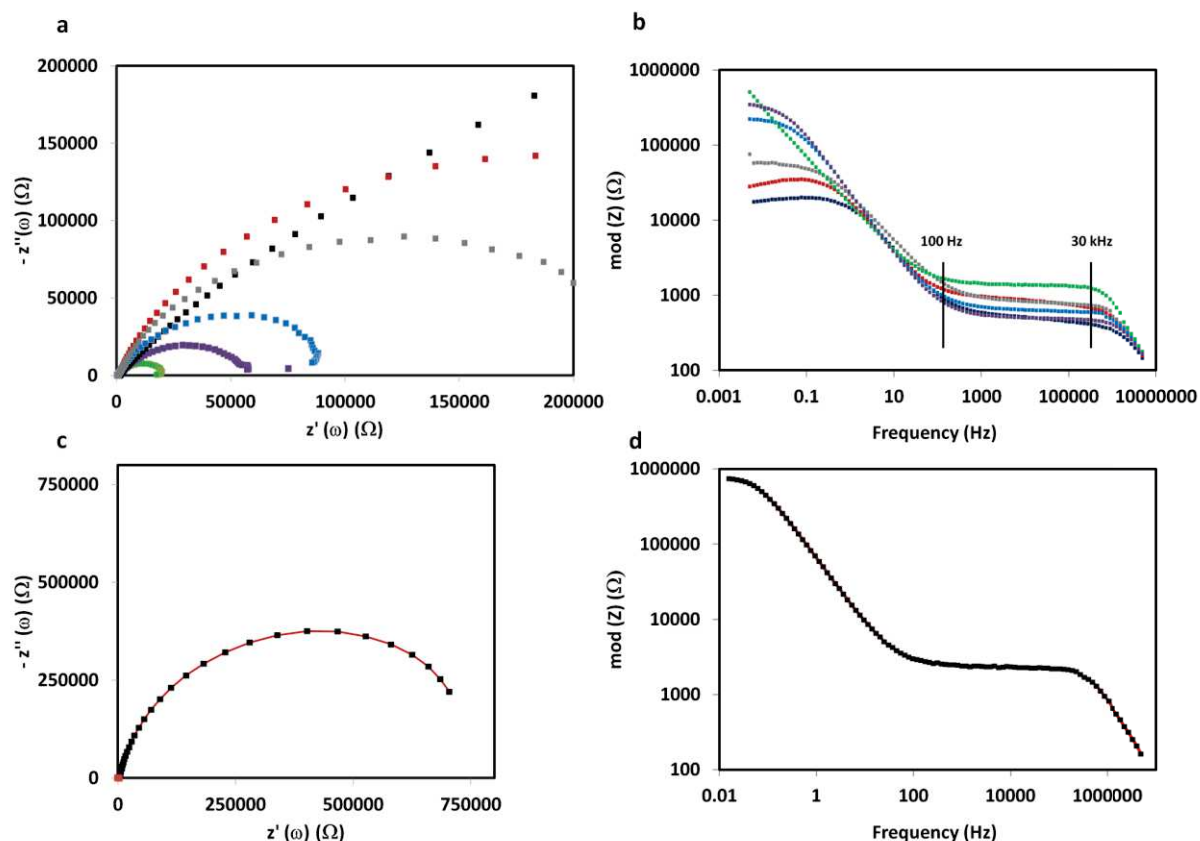


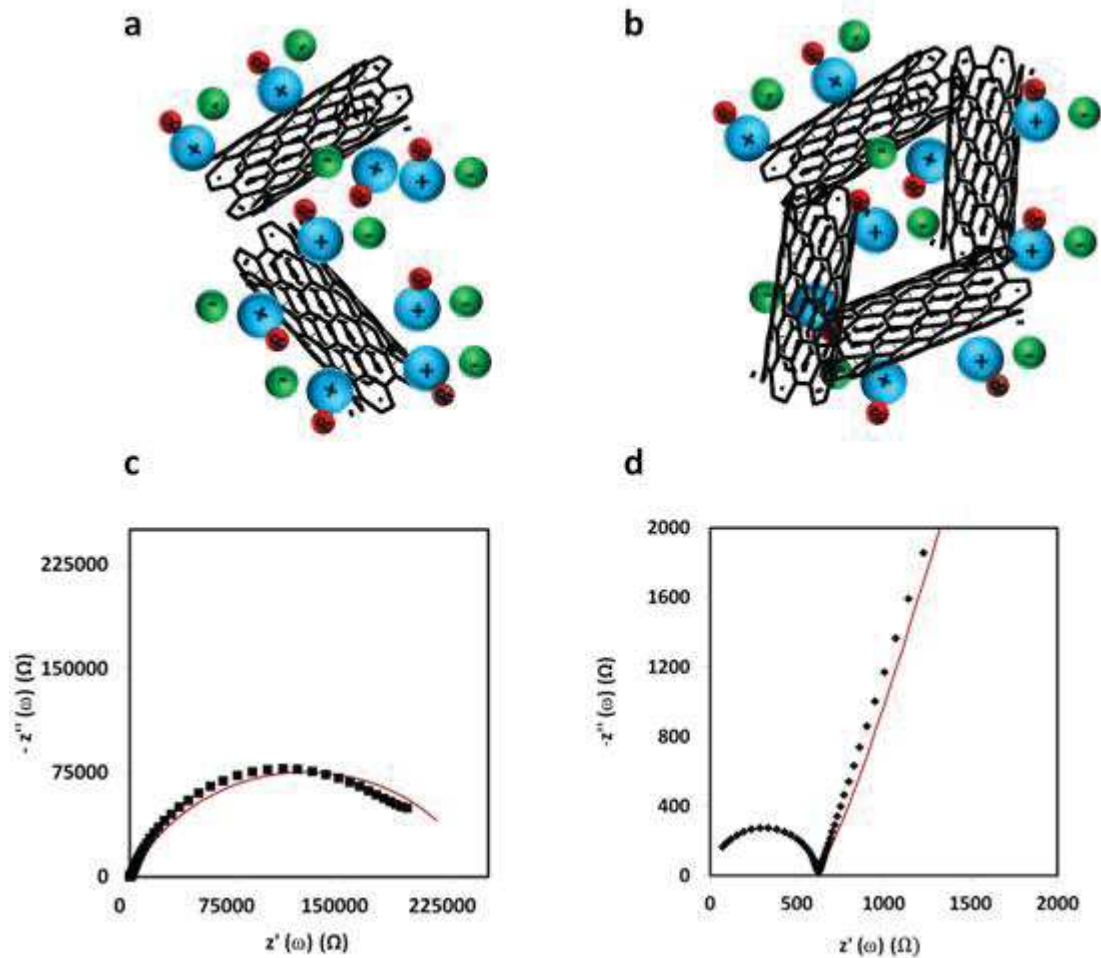
Figure 10 : Mesures de conductivités du liquide ionique *TEMPO-MelmTFSI* et du *bucky-Gel rédox* (différentes proportions de *TEMPO-MelmTFSI@NTCs*) par spectroscopie d'impédance électrochimique. (a) Diagramme de Nyquist pour le *bucky-Gel rédox* à différents ratios de NTCs, 0,01 % en poids (vert) , 1% en poids (violet) , 2% en poids (bleu) , 4% en poids (gris) , 10 % en poids (rouge) et 20 % en poids (noir), (b) diagramme de Bode pour le *bucky-Gel rédox* aux différents ratios de NTCs (c) diagramme de Nyquist pour le *TEMPO-MelmTFSI* sans CNTs expérimental (noir) simulé (ligne rouge) et (d) diagramme de Bode pour le *TEMPO-MelmTFSI* sans CNTs expérimental (noir) simulé (ligne rouge).

A des fréquences allant de 30 kHz à 100 Hz, le module atteint un plateau similaire pour tous les échantillons. En utilisant la constante de la cellule et la valeur de la résistivité, la détermination de la conductivité est obtenue (Figure 10 c). Une conductivité ionique de  $1.2 \text{ mS.cm}^{-1}$  est obtenue pour le *TEMPO-MelmTFSI* et une conductivité de  $2.10^{-5} \text{ mS.cm}^{-1}$  pour 2 % en poids de NTCs est trouvée pour le *bucky-Gel rédox*. Cette conductivité ionique a été attribuée à la conduction ionique du cation *TEMPO-imidazolium* (d'indice T-im dans l'équation) et de l'anion *TFSI* selon l'équation (4).

$$\sigma = \frac{F^2}{RT} [ z_{T-im}^2 D_{T-im} C_{T-im} + z_{TFSI}^2 D_{TFSI} C_{TFSI} ] \quad (4)$$

Où  $z$  représente le nombre de charge,  $T$  est la température en  $K$ ,  $C$  la concentration de l'espèce en  $\text{mol.cm}^{-3}$ , et  $D$  en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  le coefficient de diffusion, respectivement,  $D_{T-im}$  du cation *TEMPO-imidazolium* et  $D_{TFSI}$  de l'anion.

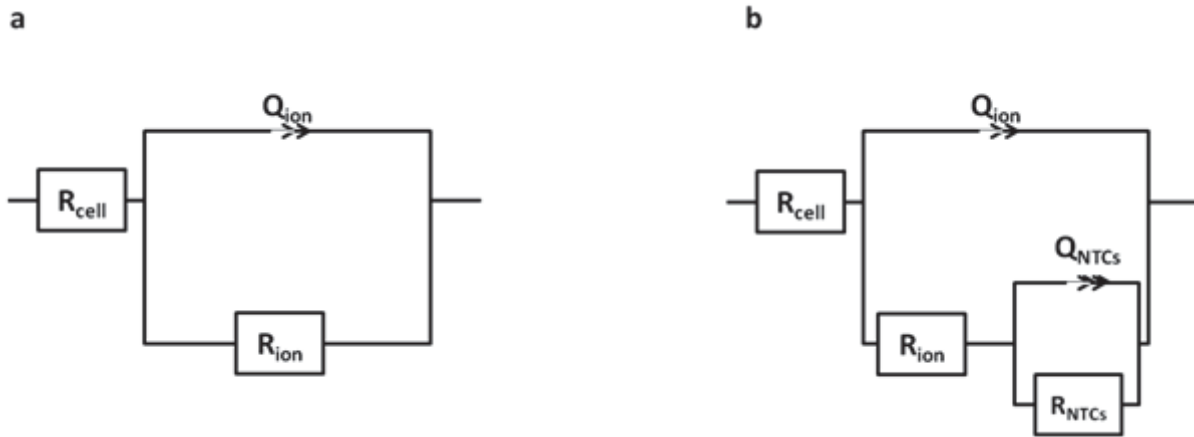
A des fréquences plus basses, entre 100 Hz et 1 MHz, trois domaines de réponse peuvent être distingués. Pour l'échantillon ne contenant pas de CNTs, le module est représenté dans le diagramme de Bode par une droite avec une pente proche de -1 (Figure 10 b). Concernant le *bucky-Gel rédox*, deux comportements différents apparaissent en fonction du pourcentage en poids de NTCs. En effet, à partir d'un certain pourcentage en NTCs, ici situé entre 0,1 et 0,2 % en poids, les NTCs forment un réseau percolant, ce qui signifie qu'au-dessus de cette concentration les nanotubes de carbone forment un réseau continu permettant aux électrons de circuler d'une électrode à l'autre (Figure 11).



**Figure 11 : Illustration des interactions au sein du redox-Bucky-Gel, avec et sans percolation. (a) et (b) illustration du *bucky-Gel redox* au-dessous et au-dessus du seuil de percolation(c) et (d) les diagrammes de Nyquist correspondant.**

Pour décrire les propriétés électroniques du système, nous proposons, Figure 12 a et b, les circuits électriques équivalents au-dessous et au-dessus du seuil de percolation. Cette analyse s'est inspirée du travail effectué par B. Le Ouay et C. Laberty portant sur l'étude des conductivités ioniques et électroniques d'un gel de silices dopées avec des nanotubes de carbone. Ce gel de silice a été élaboré par une voie aqueuse réalisée à pH neutre et à température ambiante. La gomme arabique, un biopolymère qui possède une grande affinité envers le carbone, ainsi que le dodécyl sulfonate de sodium et le dodécylsulfate de sodium benzylsulfonate avaient été choisis pour disperser les CNTs dans l'étude de Le Ouay et al. Ainsi, par spectroscopie d'impédance électrochimique ils ont montré que la conduction ionique de leur

matériau était due aux ions dans le gel de silice indépendamment des NTCs, le seuil de percolation de ceux-ci se trouvant à 0,175 % en poids.<sup>30</sup>



**Figure 12 :** Représentation des circuits électriques équivalents utilisés comme modèle de comportement au sein du redox Bucky-Gel. (a) circuit correspondant à un système non percolant et (b) à un système percolant.

Ce schéma électrique peut être décomposé en deux parties, chacune correspondant à un phénomène physico-chimique du système. Une résistance  $R_{cell}$  correspondant à la résistance globale de la cellule de mesure ; la migration des ions est décrite par une résistance  $R_{ion}$  associée en série avec un élément capacitif  $Q_{ion}$ . Un élément de phase constante (équation 5) est utilisé au lieu d'un condensateur plan pour tenir compte de la non idéalité des électrodes. La conduction électronique est quant à elle représentée par une résistance  $R_{elec}$  résultant de la conduction électronique des CNTs en fonction de leur percolation.

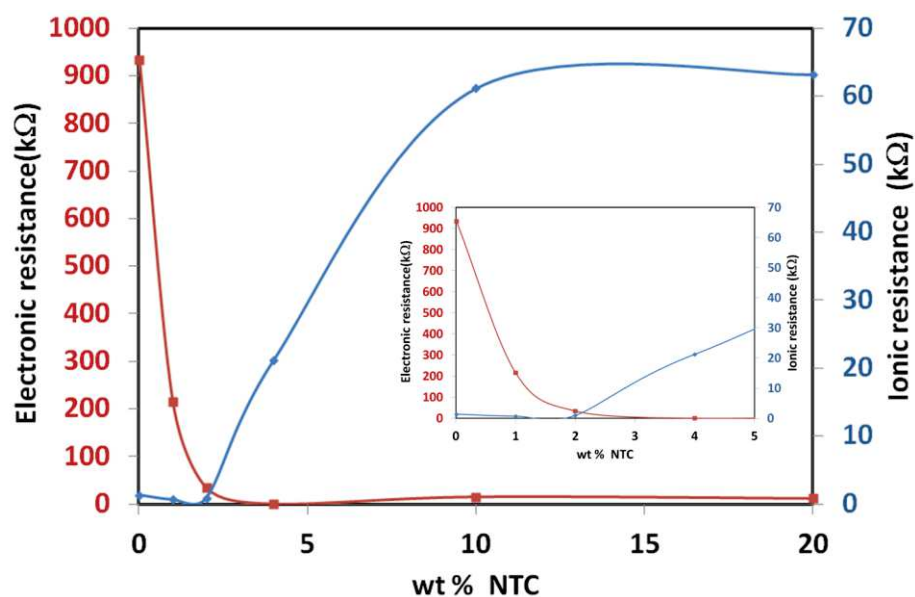
$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (5)$$

Où, l'élément  $Q$  de phase constante est en  $F.cm^{-2}.s^{\alpha-1}$

La partie du circuit correspondant à la présence des NTCs est celle se trouvant en parallèle (Figure 12) de la branche concernant la migration des ions. Les diagrammes d'impédance

expérimentaux ont été réalisés en utilisant un potentiostat EC- lab v9.98. Les valeurs prédites pour la résistance de la solution des ions restent dans la même plage sur plusieurs cycles pour tous les échantillons pour des compositions supérieures à 2 % en poids de nanotubes de carbone.

En utilisant un logiciel de simulation EC-Lab et le circuit déterminé Figure 12 b, les résistances électroniques et ioniques du bucky-Gel rédox ont été déterminées pour chaque valeur de pourcentage en NTCs étudiée.



**Figure 13 : Représentation de la contribution électronique et ionique au sein du redox-buckygel en fonction du pourcentage de NTCs.** Pourcentage de NTCs à l'intérieur du rédox buckygel en fonction de la contribution de la résistance électronique (rouge) et la contribution de résistance ionique (bleu). Dans le zoom le pourcentage de NTCs entraînant une contribution de la conductivité ionique plus grande.

La Figure 13 représente la résistance électronique (courbe rouge) et la résistance ionique (courbe bleue) en fonction du pourcentage de nanotubes de carbone. Le seuil de percolation à 2 % en poids de nanotubes de carbone est clairement mis en évidence (agrandissement sur la Figure 13). En termes de tenue mécanique et de conductivité, pour l'utilisation de ce *bucky-Gel rédox* comme matériau d'électrode, la composition optimale en NTCs devrait se situer entre 2 et 5% en poids.



#### 4.2. Etude par microélectrode à cavité de 3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide@NTCs

Les propriétés de conduction ionique et électrique du *bucky-Gel rédox* ont été étudiées en utilisant l'EIS. En ce qui concerne l'électroactivité du TEMPO dans un tel milieu composite, celle-ci a été analysée en utilisant des microélectrodes à cavité. Certains articles ont souligné l'intérêt des microélectrodes à cavité pour l'étude des matériaux en poudre ou de nature composite.<sup>31-33</sup> Comme tout composite, une CME donne des informations sur l'activité redox, ici du *TEMPO-MelmTFSI* encapsulé dans un gel. Des mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule classique à trois électrodes. L'électrode de travail est une microélectrode à cavité constituée par un tube en verre dans lequel un fil de platine de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre a été fermé hermétiquement. Ensuite, une microcavité a été effectuée sur la pointe et remplie de *bucky-Gel rédox* en utilisant l'électrode comme un pilon (Figure 14).

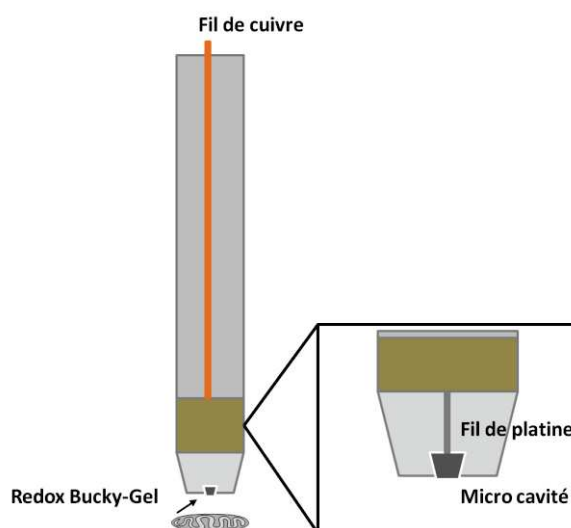
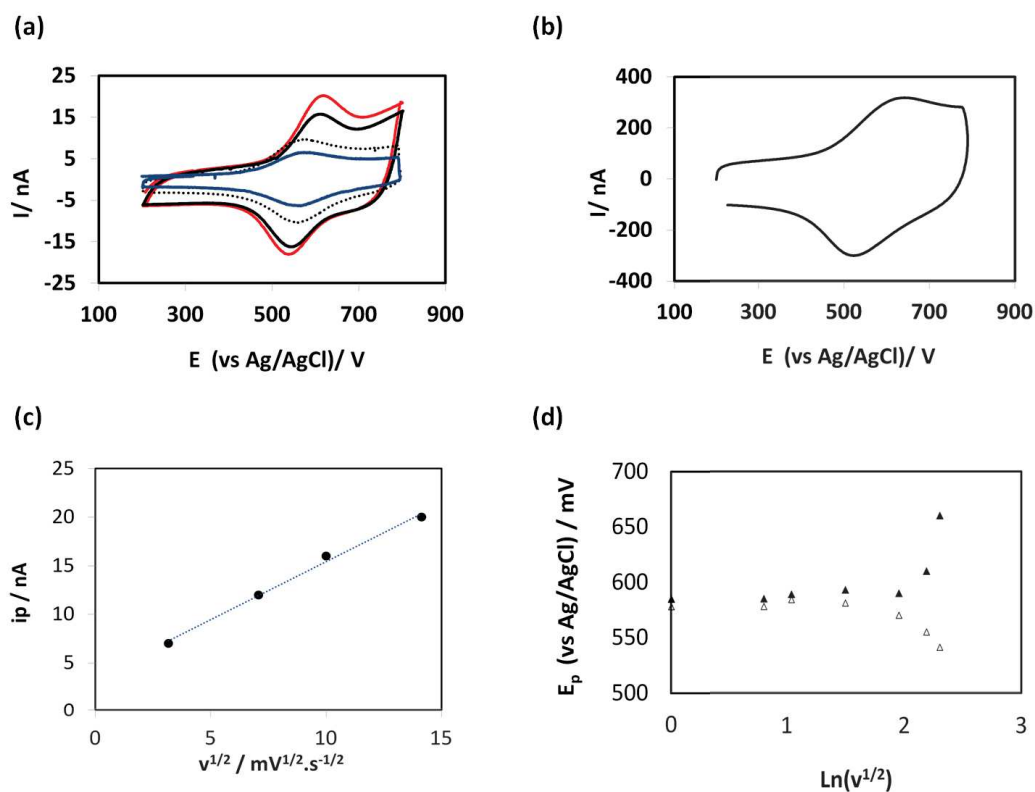


Figure 14 : Illustration d'une micro électrode à cavité (CME)

Un voltammogramme typique d'une fonction redox est obtenu pour le *bucky-Gel rédox* à 5% en poids de NTCs à différentes vitesses de balayage allant de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  à  $10 \text{ V.s}^{-1}$ . Les voltammogrammes obtenus sont présentés dans les Figure 15 a et b. La présence d'un pic d'oxydation à  $600 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ , ainsi qu'une réversibilité sensiblement au même potentiel, est la réponse typique attendue pour la fonction TEMPO. Des pics symétriques et une forme réversible ( $\Delta E_p$  proche de zéro) sont observés pour des vitesses de balayage entre  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $1 \text{ V.s}^{-1}$ . Pour des vitesses supérieures à  $1 \text{ V.s}^{-1}$ , le  $\Delta E_p$  augmente avec l'augmentation de la vitesse

de balayage reflétant ainsi une irréversibilité (transfert électronique lent).<sup>34-36</sup> Le courant total observé résulte de l'oxydation/réduction du *TEMPO-MeImTFSI* et de la capacité de double couche électrochimique se trouvant à l'interface des NTCs.



**Figure 15 :** Électrochimie sur micro électrode à cavité du *bucky-Gel rédox* à 5%. (a) voltamétrie cyclique à trois électrodes du *bucky-Gel rédox* à 5% en poids de NTCs, à différentes vitesses de balayage de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ , (b) à  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , avec une contre électrode en platine et une référence en Ag/AgCl. Comportement diffusionnel du *bucky-Gel rédox* dans une micro électrode à cavité évalué par voltamétrie cyclique. (c) représentation du courant en fonction de la racine carré de la vitesse, (d) représentation du  $\Delta E_p$  en fonction du logarithme de la racine carré de la vitesse.

La Figure 15 c montre l'évolution du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Ce résultat, une droite, prouve une propagation des électrons entre le TEMPO et la surface des nanotubes de carbone par un processus diffusionnel. La propagation peut procéder par une succession de sauts d'électron allant des groupements TEMPO de la solution les plus éloignés à ceux qui sont les plus proches des nanotubes de carbone. Nous avons alors une diffusion chimique à une échelle plus locale que pour le liquide ionique rédox pur (étudié à la

partie 3.2). Ce résultat conforte l'idée que, dans un tel milieu, une cascade de transferts électronique a lieu : (1) des unités TEMPO entre-elles par diffusion chimique, (2) Des TEMPO vers les CNTs, (3) Des CNTs entres eux. La détermination d'une constante de vitesse de  $2 \text{ cm.s}^{-1}$  (déterminé par la méthode de Nicholson, voir chap III) montre que l'ensemble des transferts électroniques est rapide.<sup>37</sup> Ce résultat est important dans une perspective d'application dans un dispositif devant fournir de la puissance.

## 5. Utilisation du *bucky-Gel rédox* en tant qu'électrode dans un système de supercondensateur : mesures préliminaires

Un système de supercondensateur à deux électrodes asymétriques a été testé avec une électrode à base de *bucky-Gel rédox* contenant 5% en poids de NTCs et une électrode de PICA (préparée comme au chapitre II). L'électrolyte utilisé est le *BMimTFSI* et les deux électrodes sont séparées par une membrane à base de cellulose commerciale. La figure 16 montre la réponse obtenue en voltamétrie cyclique de ce système à une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ . Il apparait que les fonctions TEMPO du *bucky-Gel rédox* influencent la réponse obtenue puisque des pics rédox sont présents. Cependant, ce système montre de grandes limitations, puisqu'après une dizaine de cycles à la même vitesse de balayage l'intensité de courant est divisée par trois. Dans ce contexte, l'étude n'a pas été poursuivie.

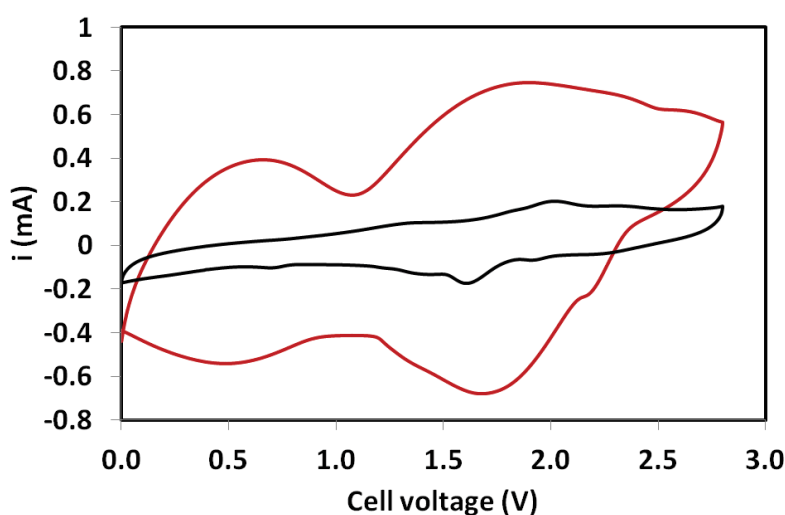


Figure 16 : Voltamétrie cyclique à  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  d'un système dissymétrique deux électrodes composé d'une électrode de PICA et d'une électrode à base *bucky-Gel rédox* à 5% en poids de NTCS. En rouge le deuxième cycle et en noir le cinquantième cycle.

## 6. Conclusion

Lors de ce chapitre, la synthèse d'un nouveau liquide ionique rédox ainsi que son immobilisation sous forme de *buckygel* ont été présentés. Les propriétés thermiques ont été discutées et sont conformes pour les applications envisagées. L'étude par voltamétrie cyclique sur ultramicroélectrode du *3-TEMPO-1-methylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (TEMPO-MeImTFSI)* a permis de mettre en évidence les phénomènes de diffusion propres aux milieux visqueux. Cette diffusion peut être séparée en deux contributions, l'une physique, l'autre chimique. Nous avons mis en évidence que dans le liquide ionique *TEMPO-MeImTFSI* la diffusion chimique prédomine à hauteur de 70 %. La spectroscopie d'impédance électrochimique du *bucky-Gel rédox* a montré qu'à partir d'un pourcentage en poids de seulement 2 % de NTCs, ceux-ci forment un réseau percolant, ce qui ajoute une conductivité électronique au système. Par micro électrode à cavité, la cinétique des transferts électroniques induits par l'électroactivité du TEMPO dans le *buckygel* a été évaluée, révélant ainsi des transferts électroniques rapides. Ce résultat est important dans une perspective d'application dans un dispositif devant fournir de la puissance. Cependant, les premiers essais dans un système de supercapacité n'ont pas été concluants. Un lien covalent entre les unités liquides ioniques rédox semble indispensable.

## 7. Références bibliographiques

1. Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T., Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2003**, 300, (5628), 2072-2074.
2. Fukushima, T.; Kosaka, A.; Yamamoto, Y.; Aimiya, T.; Notazawa, S.; Takigawa, T.; Inabe, T.; Aida, T., Dramatic Effect of Dispersed Carbon Nanotubes on the Mechanical and Electroconductive Properties of Polymers Derived from Ionic Liquids. *Small* **2006**, 2, (4), 554-560.
3. Fukushima, T.; Aida, T., Ionic liquids for soft functional materials with carbon nanotubes. *Chemistry - A European Journal* **2007**, 13, (18), 5048-5058.
4. Zhao, Y.; Hu, Z., Graphene in Ionic Liquids: Collective van der Waals Interaction and Hindrance of Self-Assembly Pathway. *The Journal of Physical Chemistry B* **117**, (36), 10540-10547.
5. Lu, W.; Fadeev, A. G.; Qi, B.; Smela, E.; Mattes, B. R.; Ding, J.; Spinks, G. M.; Mazurkiewicz, J.; Zhou, D.; Wallace, G. G.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, S. A.; Forsyth, M., Use of Ionic Liquids for Conjugated Polymer Electrochemical Devices. *Science* **2002**, 297, (5583), 983-987.
6. Fukushima, T.; Asaka, K.; Kosaka, A.; Aida, T., Fully Plastic Actuator through Layer-by-Layer Casting with Ionic-Liquid-Based Bucky Gel. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, (16), 2410-2413.
7. Lee, C. K.; Shin, S. R.; Mun, J. Y.; Han, S.-S.; So, I.; Jeon, J.-H.; Kang, T. M.; Kim, S. I.; Whitten, P. G.; Wallace, G. G.; Spinks, G. M.; Kim, S. J., Tough Supersoft Sponge Fibers with Tunable Stiffness from a DNA Self-Assembly Technique. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, (28), 5116-5120.
8. Lu, W.; Qu, L.; Henry, K.; Dai, L., High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources* **2009**, 189, (2), 1270-1277.
9. Mukai, K.; Asaka, K.; Kiyohara, K.; Sugino, T.; Takeuchi, I.; Fukushima, T.; Aida, T., High performance fully plastic actuator based on ionic-liquid-based bucky gel. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, (17), 5555-5562.
10. Katakabe, T.; Kaneko, T.; Watanabe, M.; Fukushima, T.; Aida, T., Electric Double-Layer Capacitors Using Bucky Gels Consisting of an Ionic Liquid and Carbon Nanotubes. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, 152, (10), A1913-A1916.
11. Bak, B. M.; Kim, S.-K.; Park, H. S., Binder-free, self-standing films of iron oxide nanoparticles deposited on ionic liquid functionalized carbon nanotubes for lithium-ion battery anodes. *Materials Chemistry and Physics* **144**, (3), 396-401.

12. Tunckol, M.; Durand, J. r. m.; Serp, P., Carbon nanomaterials–ionic liquid hybrids. *Carbon* **50**, (12), 4303-4334.
13. Hu, C.; Hu, S., Carbon Nanotube-Based Electrochemical Sensors: Principles and Applications in Biomedical Systems. *Journal of Sensors* **2009**, 2009, 40.
14. Choi, B. G.; Park, H.; Park, T. J.; Kim, D. H.; Lee, S. Y.; Hong, W. H., Development of the electrochemical biosensor for organophosphate chemicals using CNT/ionic liquid bucky gel electrode. *Electrochemistry Communications* **2009**, 11, (3), 672-675.
15. Gebresilassie Eshetu, G.; Armand, M.; Scrosati, B.; Passerini, S., Energy Storage Materials Synthesized from Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, (49), 13342-13359.
16. Li, C.; Gu, L.; Tong, J.; Maier, J., Carbon Nanotube Wiring of Electrodes for High-Rate Lithium Batteries Using an Imidazolium-Based Ionic Liquid Precursor as Dispersant and Binder: A Case Study on Iron Fluoride Nanoparticles. *ACS Nano* **5**, (4), 2930-2938.
17. Wang, Z.; Zhang, Q.; Kuehner, D.; Xu, X.; Ivaska, A.; Niu, L., The synthesis of ionic-liquid-functionalized multiwalled carbon nanotubes decorated with highly dispersed Au nanoparticles and their use in oxygen reduction by electrocatalysis. *Carbon* **2008**, 46, (13), 1687-1692.
18. Pushparaj, V. L.; Shaijumon, M. M.; Kumar, A.; Murugesan, S.; Ci, L.; Vajtai, R.; Linhardt, R. J.; Nalamasu, O.; Ajayan, P. M., Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, 104, (34), 13574-13577.
19. Lou, P.; Li, C.; Cui, Z.; Guo, X., Job-sharing cathode design for Li-O<sub>2</sub> batteries with high energy efficiency enabled by in situ ionic liquid bonding to cover carbon surface defects. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, (1), 241-249.
20. Ding, Y.; Sun, X.; Zhang, L.; Mao, S.; Xie, Z.; Liu, Z.-W.; Su, D. S., Entrapping an Ionic Liquid with Nanocarbon: The Formation of a Tailorable and Functional Surface. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, (1), 231-235.
21. Lee, J.; Aida, T., "Bucky gels" for tailoring electroactive materials and devices: the composites of carbon materials with ionic liquids. *Chemical Communications* **47**, (24), 6757-6762.
22. Paul, A.; Samanta, A., Solute Rotation and Solvation Dynamics in an Alcohol-Functionalized Room Temperature Ionic Liquid. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, (18), 4724-4731.
23. Fall, A.; Sene, M.; Gaye, M.; Gãmez, G.; Fall, Y., Ionic liquid-supported TEMPO as catalyst in the oxidation of alcohols to aldehydes and ketones. *Tetrahedron Letters* **51**, (34), 4501-4504.
24. Zhang, W.; Qiu, L.; Chen, X.; Yan, F., Imidazolium Functionalized Bis-2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) Bi-redox Couples for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta* **117**, 48-54.

25. Carrian, F. J.; Sanes, J.; Bermadez, M. a.-D.; Arribas, A., New Single-Walled Carbon Nanotubes Ionic Liquid Lubricant. Application to Polycarbonate Stainless Steel Sliding Contact. *Tribology Letters* **41**, (1), 199-207.
26. Cheng, I. F.; Whiteley, L. D.; Martin, C. R., Ultramicroelectrode ensembles. Comparison of experimental and theoretical responses and evaluation of electroanalytical detection limits. *Analytical Chemistry* **1989**, 61, (7), 762-766.
27. Murray, S. M.; O'Brien, R. A.; Mattson, K. M.; Ceccarelli, C.; Sykora, R. E.; West, K. N.; Davis, J. H., The Fluid-Mosaic Model, Homeoviscous Adaptation, and Ionic Liquids: Dramatic Lowering of the Melting Point by Side-Chain Unsaturation. *Angewandte Chemie International Edition* **49**, (15), 2755-2758.
28. Harper, A. S.; Leone, A. M.; Lee, D.; Wang, W.; Ranganathan, S.; Williams, M. E.; Murray, R. W., Ion Atmosphere Relaxation Controlled Electron Transfers in Cobaltocenium Polyether Molten Salts. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (40), 18852-18859.
29. Balasubramanian, R.; Wang, W.; Murray, R. W., Redox Ionic Liquid Phases: Ferrocenated Imidazoliums. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (31), 9994-9995.
30. Le Ouay, B.; Lau-Truong, S. p.; Flahaut, E.; Brayner, R.; Aubard, J.; Coradin, T.; Laberty-Robert, C., DWCNT-Doped Silica Gel Exhibiting Both Ionic and Electronic Conductivities. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, (20), 11306-11314.
31. Vivier, V.; Cachet-Vivier, C.; Wu, B. L.; Cha, C. S.; Nedelec, J. Y.; Yu, L. T., Cavity Microelectrode for Studying Powder Materials at a High Potential Scan Rate. *Electrochemical and Solid-State Letters* **1999**, 2, (8), 385-387.
32. Cachet-Vivier, C.; Vivier, V.; Cha, C. S.; Nedelec, J. Y.; Yu, L. T., Electrochemistry of powder material studied by means of the cavity microelectrode (CME). *Electrochimica Acta* **2001**, 47, (1), 181-189.
33. Portet, C.; Chmiola, J.; Gogotsi, Y.; Park, S.; Lian, K., Electrochemical characterizations of carbon nanomaterials by the cavity microelectrode technique. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, (26), 7675-7680.
34. Flanagan, J. B.; Margel, S.; Bard, A. J.; Anson, F. C., Electron transfer to and from molecules containing multiple, noninteracting redox centers. Electrochemical oxidation of poly(vinylferrocene). *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100, (13), 4248-4253.
35. Amatore, C.; Maisonhaute, E.; Simonneau, G. r., Ohmic drop compensation in cyclic voltammetry at scan rates in the megavolt per second range: access to nanometric diffusion layers via transient electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, 486, (2), 141-155.

36. Wipf, D. O.; Kristensen, E. W.; Deakin, M. R.; Wightman, R. M., Fast-scan cyclic voltammetry as a method to measure rapid heterogeneous electron-transfer kinetics. *Analytical Chemistry* **1988**, 60, (4), 306-310.
37. Nicholson, R. S., Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analytical Chemistry* **1965**, 37, (11), 1351-1355.



# Chapitre V

**Formation de nanofibres à base de liquides ioniques polymérisés : apport de la chimie macromoléculaire des liquides ioniques**

# Sommaire

**Chapitre V** : Formation de nanofibres à base de liquides ioniques polymérisés : apport de la chimie macromoléculaire des liquides ioniques

<b>1. Introduction</b>	<b>125</b>
<b>2. Synthèse du liquide ionique polymérisé poly(3-allyl-co-3-éthyl-vinylimidazolium)bis(trifluorométhylsulfonyle)imide)</b>	<b>127</b>
<b>3. Mise en œuvre de la membrane par électrofilage</b>	<b>129</b>
3.1. Rappel sur la technique d'électrofilage	129
3.2. Morphologie des fibres du poly(3-allyl-co-3-éthyl-vinylimidazolium)bis(trifluorométhylsulfonyle)imide)	130
3.3. Imprégnation d'un liquide ionique dans les différentes membranes	132
<b>4. Etude des propriétés de conductivités par spectroscopie d'impédance électrochimique</b>	<b>133</b>
<b>5. Utilisation de la membrane liquide ionique polymérisée électrofilée dans un système de supercondensateur</b>	<b>138</b>
5.1. Comparaison des capacités entre la membrane électrofilée et un séparateur classique.	138
<b>6. Conclusion</b>	<b>142</b>
<b>7. Références bibliographiques</b>	<b>143</b>

# Table des illustrations

Figure 1 : Micrographie de la membrane électrofilée. _____	126
Figure 2 : Représentation des deux voies de synthèses possibles pour la polymérisation d'un liquide ionique. _____	127
Figure 3 : Schéma de synthèse du liquide ionique polymérisé <i>poly(3-allyl-co-3-éthyl-vinylimidazolium)bis(trifluorométhylsulfonyl)imide</i> . _____	128
Figure 4 : Principe de fonctionnement de l'électrofilage d'une solution polymérique. _____	129
Figure 5 : Images de microscopie à balayage des fibres obtenues par électrofilage d'une solution polymère liquide ionique. _____	131
Figure 6 : Photographie des trois membranes après imprégnation d'un liquide ionique ( <i>BMimTFSI</i> ). _____	132
Figure 7 : Mesures de conductivités et représentation de Nyquist des différentes membranes par spectroscopie d'impédance électrochimique. _____	134
Figure 8 : Représentation des conductivités à différentes températures pour les différentes membranes. _____	135
Figure 9 : Image de microscopie électronique à balayage de la membrane électrofilée après imprégnation du liquide ionique <i>BMimTFSI</i> _____	137
Figure 10 : Voltamétrie cyclique des systèmes de supercondensateurs symétriques à base d'électrodes de PICA à une vitesse de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et d'électrolyte liquide ionique <i>BMimTFSI</i> . _____	139
Figure 11 : Evolution de la capacité spécifique des électrodes de PICA (a) et de l'efficacité coulombique) au cours du cyclage galvanostatique avec une densité de courant de $1,5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (b).._	140
Figure 12 : Evolution des capacités spécifiques en fonction de la vitesse de balayage pour les deux systèmes étudiés. _____	141

## 1. Introduction

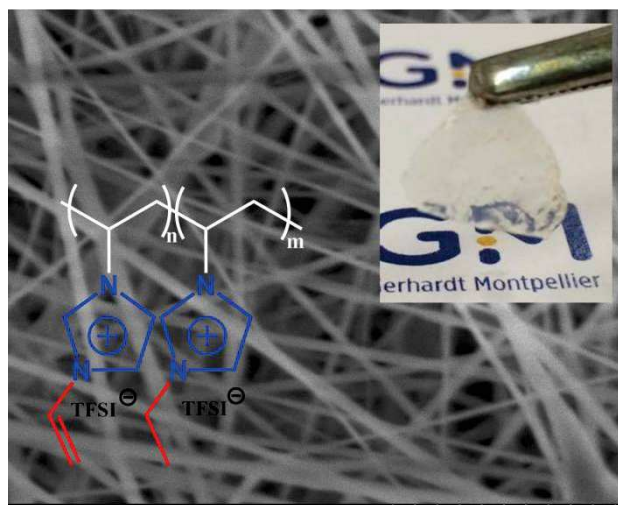
Tous les dispositifs électrochimiques comportent un électrolyte, incluant une membrane solide ou non. Pour être intéressant, les électrolytes polymères doivent tenir la promesse de rendre les systèmes de stockage de l'énergie plus sûrs, plus légers et plus performants.<sup>1-4</sup> Certains polymères tels que le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP), le polyacrylonitrile (PAN), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) et le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) sont déjà largement utilisés comme électrolytes solides.<sup>5,6</sup> Ces membranes sont les plus étudiées en ce qui concerne les électrolytes de gels polymères.<sup>7</sup> Elles permettent d'obtenir un bon compromis entre conductivité ionique et tenue mécanique.<sup>8</sup> Cependant, la présence de solvant organique entraîne les mêmes inconvénients que pour les électrolytes liquides. Dans ce contexte, une nouvelle génération de polymères est développée actuellement, à savoir les liquides ioniques polymérisés (PILs).<sup>9,10, 11</sup> Ce sont des macromolécules synthétisées à partir de monomères liquide ionique. Il en résulte des polymères qui ont une conductivité ionique considérée comme élevée en l'absence d'eau ou même de solvants organiques.<sup>12</sup>

Les liquides ioniques polymérisés combinent deux propriétés, celles inhérentes aux liquides ioniques et celles concernant les matériaux polymères.<sup>13</sup> Ils ont été utilisés dans divers dispositifs de stockage de l'énergie, comme les supercondensateurs<sup>14</sup> ou les batteries.<sup>15</sup> Les supercondensateurs stockent l'énergie à l'interface électrode/électrolyte. Une très grande conductivité de l'électrolyte est indispensable dans ces systèmes pour obtenir une grande puissance. Dans ce contexte, des électrolytes solides appelés ionogels ont été utilisés dans les systèmes de supercondensateurs.<sup>16</sup> Les ionogels sont des réseaux de silice inorganique.<sup>17</sup> Une récente étude de L. Negre et al. a mis en évidence l'intérêt d'utiliser ces ionogels.<sup>16</sup> Grâce à cela ils ont augmenté la fenêtre de potentiel du système et donc augmenté l'énergie spécifique. En général, la conductivité ionique des électrolytes solides polymères est limitée à température ambiante, cet effet est néfaste pour les performances des dispositifs. Par ailleurs, la tenue mécanique des électrolytes solides est un point non négligeable pour obtenir des dispositifs flexibles.<sup>18</sup>

Dans ce contexte, un électrolyte polymère à base d'un liquide ionique polymérisé a été préparé. La mise en forme de ce PILs a été réalisée par électrofilage car cette technique permet d'obtenir une membrane composée de fibres interconnectées créant des structures très poreuses laissant

des volumes libres permettant l'imprégnation par un liquide ionique et favorisant la mobilité des ions.<sup>19</sup> Ces membranes sont potentiellement intéressantes pour concevoir un électrolyte solide offrant un bon compromis en termes de conductivité ionique et de flexibilité.

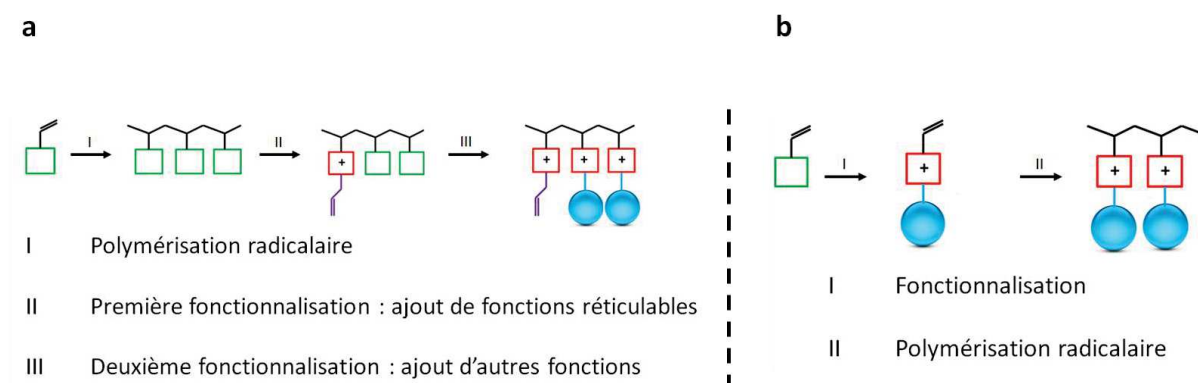
Le liquide ionique polymérisé est le *poly(3-allyl-co-3-éthyl-vinylimidazolium) bis(trifluorométhylsulfonyle)imide*. Dans la chaîne polyvinylimidazole, une partie des motifs vinylimidazole porte une fonction allyle permettant une photoréticulation, tandis que le reste des motifs imidazole est quaternisé avec un groupement éthyle, ce qui donne un caractère ionique à l'ensemble de la chaîne polymère. L'imprégnation de la membrane électrofilée par un liquide ionique classique (*BMimTFSI*) comparée avec celle d'une membrane obtenue sans électrofilage (par coulée-évaporation) et un séparateur classique utilisé dans les supercondensateurs (Figure 1). Puis une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a ensuite été réalisée mettant en lumière que la membrane électrofilée imprégnée par le *BMimTFSI* possède une conductivité équivalente à celle du liquide ionique seul. Enfin cette membrane a été testée en tant qu'électrolyte solide dans un système de supercondensateur.



**Figure 1 : Micrographie de la membrane électrofilée.**

## 2. Synthèse du liquide ionique polymérisé poly(3-allyl-co-3-éthyl-vinylimidazolium)bis(trifluorométhylsulfonyle)imide)

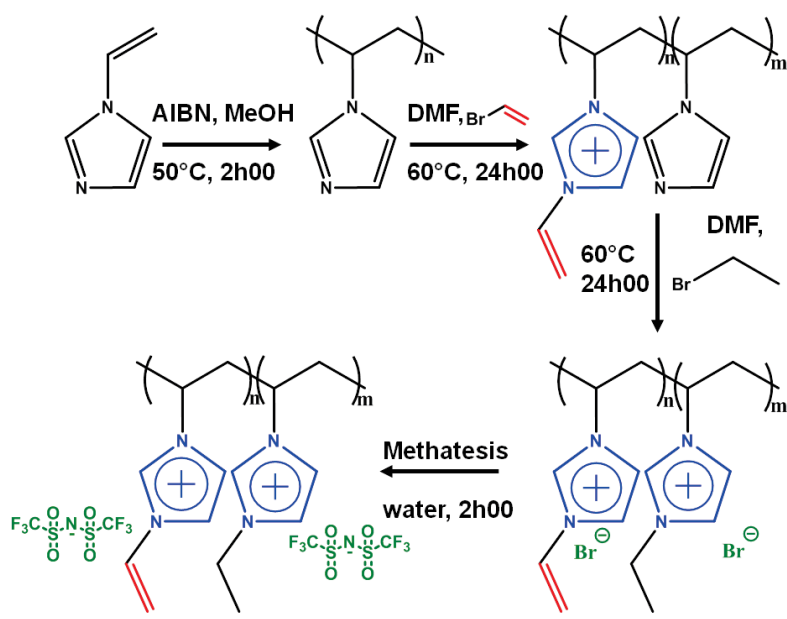
La synthèse de liquides ioniques polymérisés peut être réalisée de deux façons, soit en substituant une chaîne polymérique afin de lui conférer le caractère ionique (Figure 2a), soit en polymérisant un monomère liquide ionique (Figure 2b).



**Figure 2 : Représentation des deux voies de synthèses possibles pour la polymérisation d'un liquide ionique.** (a) polymérisation d'un monomère non liquide ionique. (b) polymérisation d'un monomère liquide ionique.

La première voie de synthèse permet d'obtenir des polymères possédant des chaînes de grande taille. Les motifs de la chaîne polymérique peuvent ensuite être modifiés par différentes fonctions selon les applications visées. Cependant, il est possible que l'encombrement stérique des groupements fonctionnels ne permette pas une fonctionnalisation complète tout le long de la chaîne. Concernant la deuxième voie de synthèse, celle-ci s'effectue en polymérisant un monomère liquide ionique. Cependant il apparaît que le degré de polymérisation va être limité par l'apparition de répulsions électrostatiques entre les charges de même signe, ce qui ne permet pas la formation de longues chaînes polymériques.<sup>20</sup> Pour cette raison, la première voie de synthèse a été privilégiée dans cette étude.<sup>21</sup>

La synthèse du *poly(3-allyl-co-3-éthyl-vinylimidazolium)bis(trifluorométhylsulfonyle)imide* suit la voie décrite Figure 3 :



**Figure 3 :** Schéma de synthèse du liquide ionique polymérisé *poly(3-allyl-co-3-éthyl-vinylimidazolium)bis(trifluorométhylsulfonyle)imide*. La première étape correspond à la polymérisation radicalaire du vinylimidazole en polyvinylimidazole. La seconde et la troisième étape correspondent à la quaternisation des motifs imidazoles successivement par des groupements allyl et alkyle. Enfin la dernière étape consiste en une métathèse de sels afin d'échanger les anions halogène par des anions *bis(trifluorométhylsulfonyle)imide*.

La première étape de synthèse est celle du poly(vinylimidazole), s'effectuant par polymérisation radicalaire en solution dans du méthanol à l'aide d'un initiateur de type AIBN. Le degré de polymérisation moyen en nombre obtenu est d'environ 400 DP.<sup>22</sup> Une fois ce polymère isolé et purifié (voir partie expérimentale en annexe), une fonction de type allylique permettant une photoréticulation est substituée sur 14% des motifs imidazoles. Ce pourcentage a volontairement été choisi. Plusieurs essais réalisés ont montré qu'une substitution par ces fonctions photoréticulables à plus de 20 % donne des membranes avec une faible tenue mécanique (des membranes friables ont été obtenues). Le reste des motifs imidazoles ont été substitués par un groupement éthylique conférant un aspect ionique au polymère.

### 3. Mise en œuvre de la membrane par électrofilage

Après avoir synthétisé le PIL, nous l'avons mis en forme afin d'obtenir une membrane en utilisant deux méthodes. La première méthode utilisée est une méthode par coulée-évaporation et la seconde par électrofilage.

#### 3.1. Rappel sur la technique d'électrofilage

L'électrofilage est une technologie utilisée pour la production de fibre par voie électrostatique. Le principe de cette technique est basé sur l'étirage d'un jet de solution de polymère par le biais de charges électriques pour produire des fibres synthétiques de diamètre allant de quelques nanomètres à quelques micromètres.<sup>23</sup> La Figure 4 illustre ce procédé, lorsqu'une tension suffisamment élevée est appliquée à une gouttelette de solution polymérique, le liquide se charge, la force électrostatique s'oppose à la tension de surface et la gouttelette est étirée.<sup>24</sup> Au-delà d'une tension critique, un jet de polymère est émis à partir de l'extrémité de cette goutte. Au cours de son trajet, le solvant s'évapore et une fibre continue de polymère se dépose alors sur le collecteur.<sup>25</sup> Dans cette étude, le collecteur de fibres choisi est dit statique (feuille d'aluminium), les fibres viennent se poser sur la feuille d'aluminium aléatoirement sans aucun alignement formant ainsi une membrane de fibres de section circulaire.

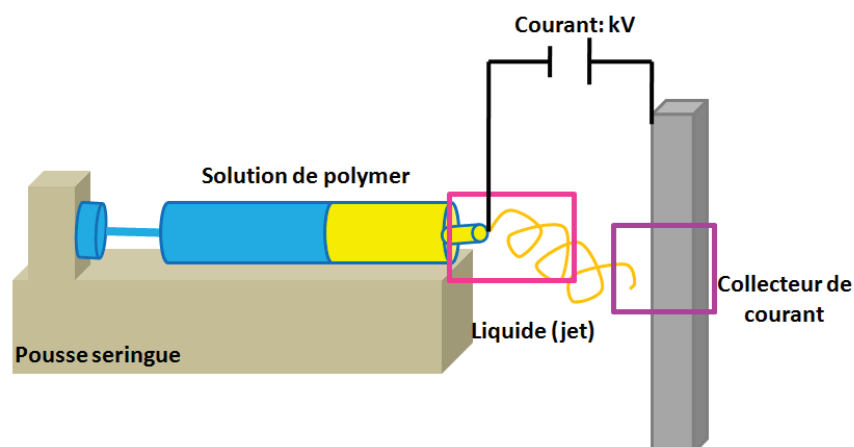


Figure 4 : Principe de fonctionnement de l'électrofilage d'une solution polymérique.



Un grand nombre de paramètres expérimentaux peuvent influencer la transformation de la solution de polymère en nanofibres. Ces paramètres sont : (a) les propriétés de la solution telles que la viscosité, la concentration, la conductivité électrique et la tension de surface, (b) la distance parcourue par le jet de solution et sa vitesse, (c) les paramètres atmosphériques tels que la température et l'humidité.

Dans ce contexte les paramètres utilisés lors de cette étude ont été les suivants : concernant la solution polymère, celle-ci se compose d'un solvant ne s'évaporant pas trop facilement, le DMF, le polymère liquide ionique est présent à 75 % et 15% de PVD-HFP ont été introduit afin d'obtenir une solution visqueuse. La seringue est placée à une distance de 15 cm du collecteur et la vitesse d'injection est de  $0,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le champ électrique imposé est de 30 KV et toutes les manipulations ont été réalisées sous conditions ambiantes.

### 3.2. Morphologie des fibres du poly(3-allyl-co-3-éthyl-vinylimidazolium)bis(trifluorométhylsulfonyle)imide

Les fibres obtenues ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Sur la Figure 5 : a nous pouvons voir la morphologie de la surface ; la Figure 5 b correspond à une section à travers la membrane d'épaisseur  $13 \mu\text{m}$ . Les fibres présentent une surface généralement lisse Figure 5 a; on note également la formation de « billes ». La formation de ces billes est probablement due à la nature ionique du liquide ionique. En effet, la présence de charges très nombreuses dans le jet de polymère peut le rendre instable et ne pas lui permettre de bien s'étirer. D'autres paramètres peuvent également rendre compte de la formation de ces billes, à savoir comme une tension de surface élevée et une faible viscosité.<sup>26</sup> Cependant, nous pouvons remarquer sur la Figure 5 d, représentant la morphologie des fibres après réticulation, que les billes précédemment formées ont disparues. De plus les histogrammes Figure 5 e et f, montrent des diamètres de fibres différents avant et après photopolymérisation. Pour les fibres obtenues avant photopolymérisation, le diamètre moyen est de 250 nm avec une faible homogénéité. Au contraire des fibres après photoréticulations, montrant une taille plus fine (200 nm) et plus homogène.

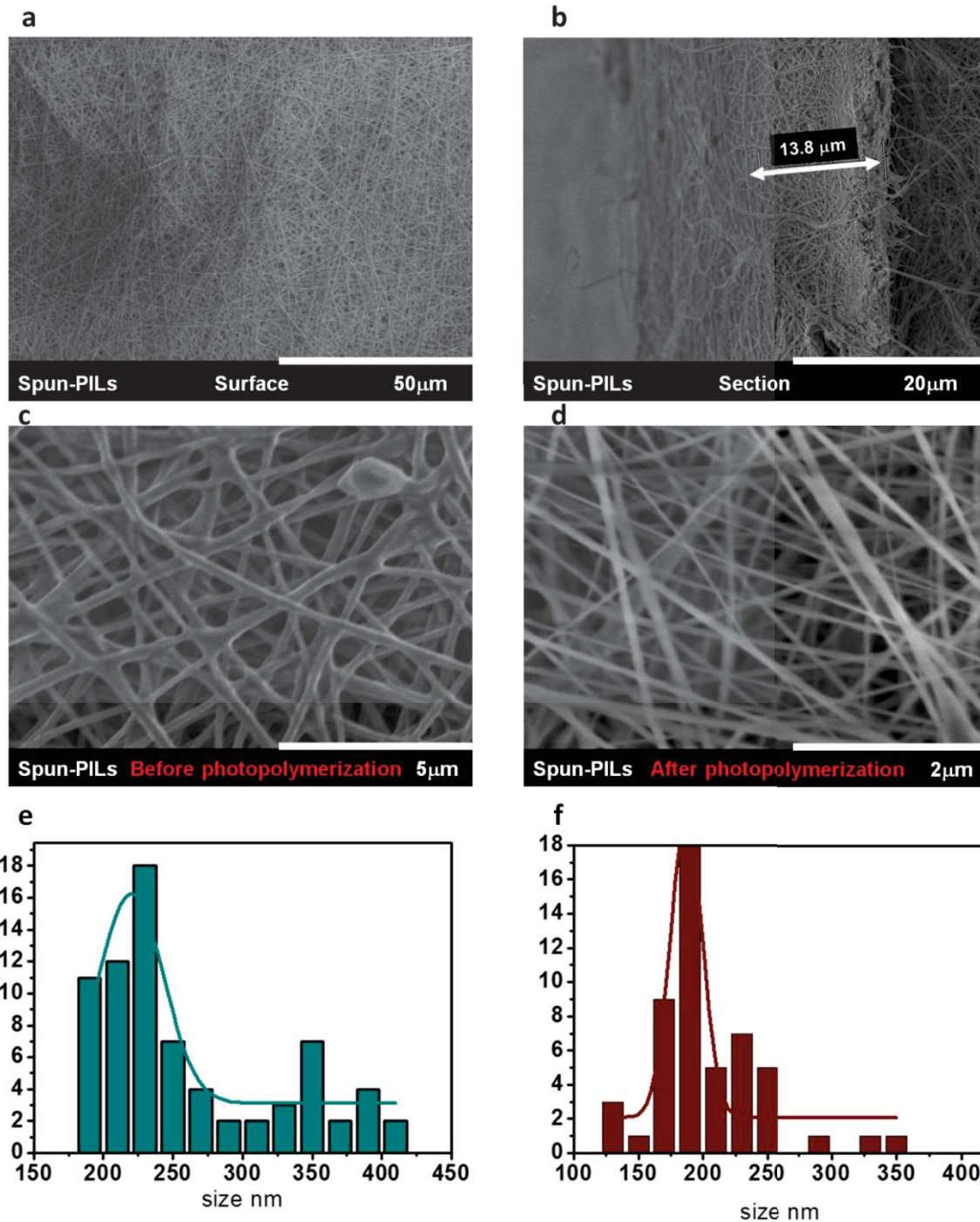


Figure 5 : Images de microscopie à balayage des fibres obtenues par électrofilage d'une solution polymère liquide ionique. (a) Surface de la membrane, (b) section de la membrane), (c) image des fibres avant photopolymérisation, (d) image des fibres après photopolymérisation, (e) diagramme de répartition des diamètres des fibres avant photopolymérisation, (f) diagramme de répartition des diamètres des fibres après photopolymérisation.

### 3.3. Imprégnation d'un liquide ionique dans les différentes membranes

Sur la Figure 6 sont présentées les photographies de la membrane obtenue par coulée-évaporation, celle obtenue par électrofilage, ainsi que d'un séparateur à base de cellulose classiquement utilisé dans les dispositifs de supercondensateur. Les trois membranes ont été imprégnées par un liquide ionique classique, le *BMimTFSI*.



**Figure 6 : Photographie des trois membranes après imprégnation d'un liquide ionique (*BMimTFSI*), (a) le polymère liquide ionique non électrofilé imprégné du liquide ionique *BMimTFSI*, (b) le polymère liquide ionique mis en œuvre par électrofilage et imprégné du liquide ionique *BMimTFSI*, (c) séparateur classique à base de cellulose imprégné de liquide ionique *BMimTFSI*.**

La photographie (Figure 6 a) concernant la membrane obtenue par simple coulée-évaporation suivie d'une photopolymérisation met évidence une couleur jaune provenant du liquide ionique polymérisé. Par ailleurs, le *BMimTFSI* n'est pas rentré à l'intérieur de la membrane. Pour la suite de l'étude celle-ci n'a donc pas été utilisée, car seulement 2% en masse de *BMimTFSI* sont incorporés à l'intérieur de la membrane. Concernant la membrane obtenue après électrofilage du liquide ionique polymérisé (Figure 6 b), celle-ci a montré une grande capacité d'imprégnation du *BMimTFSI*, puisque celui-ci est incorporé dans la membrane à hauteur de 180% en masse. De plus, l'aspect de la membrane est de couleur transparente, et nous pouvons voir que le liquide ionique piégé à l'intérieur de celle-ci n'exsude pas. Un autre avantage de cette membrane est son aspect « collant », qui sera très utile pour l'utilisation de cette membrane en tant qu'électrolyte solide dans un système de supercondensateur. Le séparateur classique en Figure 6 c montre également une bonne incorporation du *BMimTFSI*. Cependant, celui-ci n'est pas totalement retenu au sein de la matrice, puisque nous pouvons voir du liquide ionique s'écouler

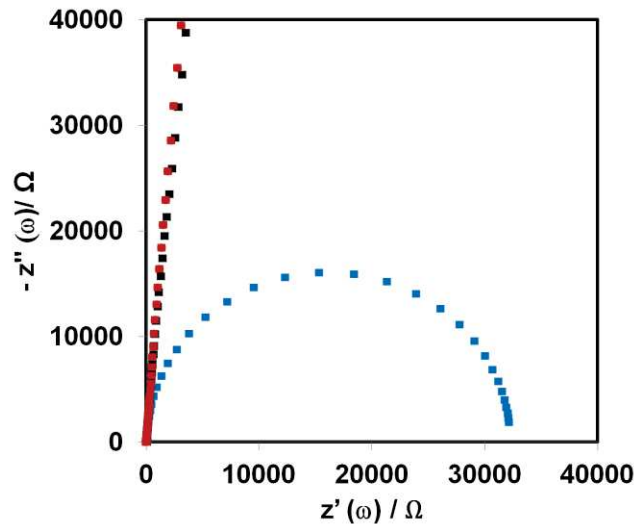
quand on le compresse un peu, à la différence de notre membrane électrofilée. Le Tableau 1 résume les différentes caractéristiques de ces membranes imprégnées par du *BMimTFSI*.

**Tableau 1 : Récapitulatif des différentes propriétés des membranes étudiées.** Comparaison des avantages et inconvénients de la membrane à base polymère liquide ionique non électrofilée, de la membrane polymère liquide ionique électrofilée, de la membrane composée d'un séparateur classique à base de cellulose.

Membranes	Avantages	Inconvénients
<b>PILs non électrofilé</b>	- Transparente - Très bonne tenue mécanique	- Imprégnation difficile
<b>PILs électrofilé</b>	- Imprégnation de liquide ionique d'environ 180% - Membrane très collante - Le liquide ionique resté piégé à l'intérieur	- mise en œuvre difficile
<b>Séparateur</b>	- Imprégnation de liquide ionique d'environ 100%	- Le liquide ionique présent dans la membrane coule - La membrane n'est pas collante

#### 4. Etude des propriétés de conductivités par spectroscopie d'impédance électrochimique

Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées pour déterminer les conductions ioniques. Des diagrammes de Nyquist ont été enregistrés à un potentiel de circuit ouvert entre  $10^{-3}$  et  $10^6$  Hz pour la membrane électrofilée, cette même membrane imprégnée par un liquide ionique (*BMimTFSI*) et le séparateur classique également imprégné.



**Figure 7 : Mesures de conductivités et représentation de Nyquist des différentes membranes par spectroscopie d'impédance électrochimique.** Diagramme de Nyquist pour la membrane électrofilée non imprégnée (bleu), la membrane électrofilée imprégnée (rouge), le séparateur classique imprégné (noir). Diagrammes enregistrés à un potentiel de circuit ouvert entre  $10^{-3}$  et  $10^6$  Hz.

A température ambiante, la conductivité ionique obtenue est de  $6.10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$  pour la membrane électrofilée non imprégnée, cette valeur est en accord avec ce que nous pouvons trouver dans la littérature.<sup>27</sup> Cette conductivité ionique est calculée grâce à la résistance obtenue par impédance. En effet, la valeur de la résistance d'un matériau va changer en fonction de l'épaisseur et de la surface de l'échantillon étudié. Cette valeur doit donc être normée pour déterminer la résistivité (équation 1),

$$\rho = R \cdot \frac{S}{e} \quad (1)$$

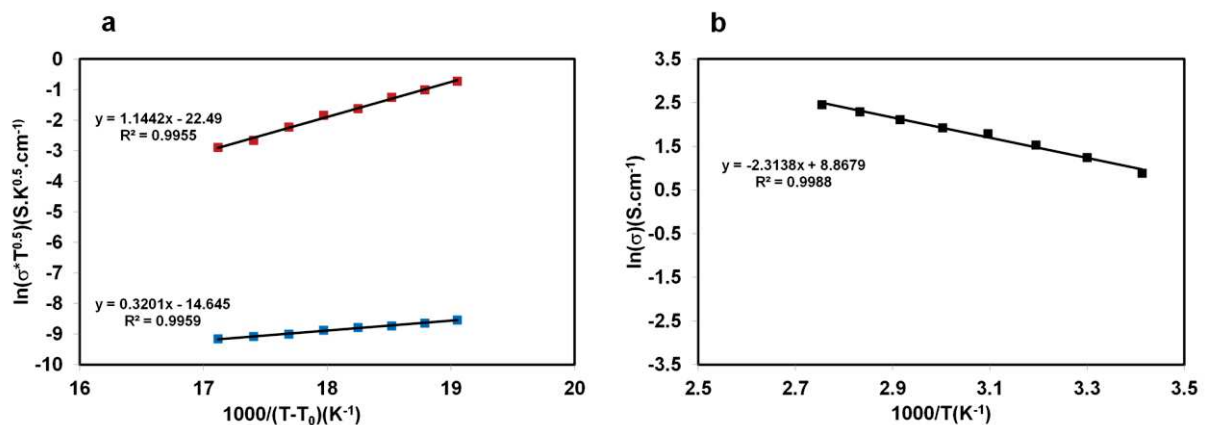
avec  $\rho$  la résistivité du matériau ( $\Omega.\text{cm}$ ),  $S$  la surface de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ ,  $e$  l'épaisseur de l'échantillon en  $\text{cm}$  et  $R$  la valeur de la résistance du matériau mesurée par impédance. Ou la conductivité (équation 2), du matériau, qui, elles sont des grandeurs intensives, indépendantes de la surface ou de l'épaisseur de l'échantillon étudié.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Avec  $\sigma$  la conductivité en  $\text{S/cm}$  et  $\rho$  la résistivité en  $\Omega.\text{cm}$

Après imprégnation avec le *BMimTFSI* la conductivité est de  $3.2 \text{ mS.cm}^{-1}$  pour la membrane électrofilée et de  $2.1 \text{ mS.cm}^{-1}$  pour le séparateur. Ces valeurs sont proches de celle du *BMimTFSI* seul ( $3.4 \text{ mS.cm}^{-1}$ ).<sup>28</sup>

Le mouvement des ions dans une matrice polymère dépend de la structure du polymère ; deux modèles sont admis. Le premier modèle est celui d'Arrhenius, où le transport est activé thermiquement, et dans le second, le transport est thermiquement assisté par le mouvement de la chaîne polymère ; ce modèle est celui de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF).<sup>29</sup> Pour comprendre le mouvement ionique dans nos électrolytes solides, la conductivité de ces membranes a été mesurée en fonction de la température (TA à  $90^\circ\text{C}$ ) (Figure 8).



**Figure 8 : Représentation des conductivités à différentes températures pour les différentes membranes.** (a) représentation de type VTF pour les membranes électrofilées, non imprégnées (bleu) imprégnées (rouge), (b) représentation de type Arrhenius pour le séparateur classique imprégné.

Les résultats expérimentaux obtenus nous montrent que la membrane électrofilée et le séparateur classique ne suivent pas le même régime de transport ionique. La courbe  $\log(\sigma) = f(1000/T)$  qui relie la conductivité en fonction de la température est tracée pour le séparateur classique imprégné par du *BMimTFSI*. Une droite est ainsi obtenue, dont la pente donne accès à l'énergie d'activation, en suivant l'équation 3. En ce qui concerne la membrane électrofilée,

imprégnée par du *BMimTFSI* ou non, celle-ci suit le modèle VTF. Le tracé de la courbe  $\log(\sigma \sqrt{T}) = f(1000/T_g - T)$ , donne accès à l'énergie d'activation (équation 4).

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-Ea}{KT}} \quad (3)$$

Avec  $\sigma$  : la conductivité en  $S.cm^{-1}$ ,  $\sigma_0$  : le facteur pré-exponentiel en  $S.cm^{-1}$ ,  $Ea$  : l'énergie d'activation en  $J.mol^{-1}$ ,  $K$  : la constante de Boltzmann  $1,38.10^{-23} J.K^{-1}$  et  $T$  : la température en K.

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} e^{\frac{-B}{K(T-T_g)}} \quad (4)$$

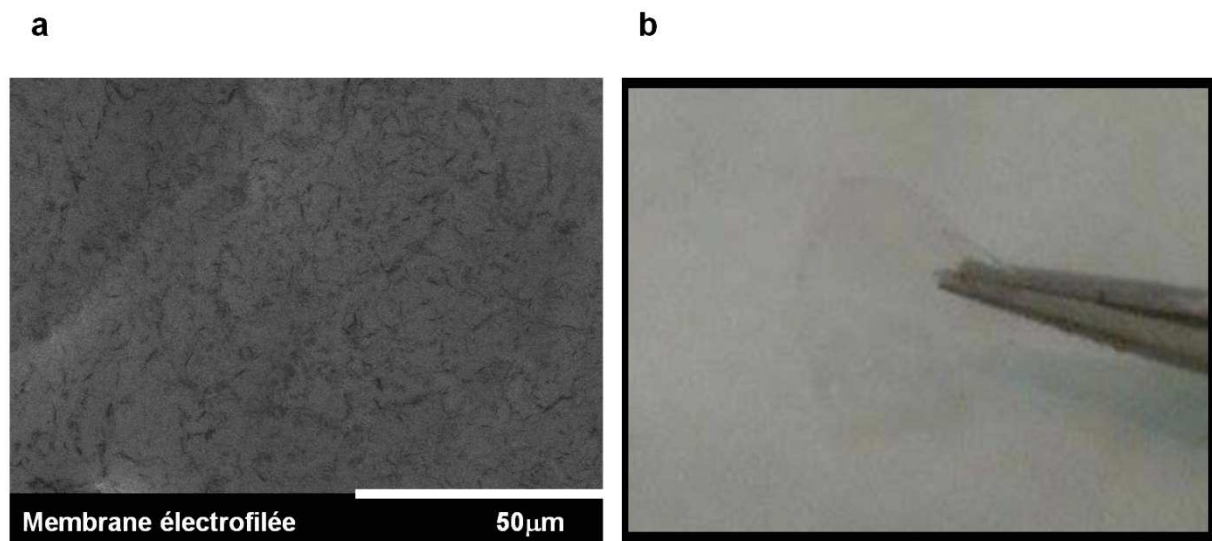
Avec  $K$  la constante Boltzman  $1.38.10^{-23} J.K^{-1}$ ,  $A$  le facteur pré exponentiel,  $B$  est la pseudo énergie d'activation,  $T$  la température absolue et  $T_g$  la température de transition vitreuse en K.

Pour rendre compte de ce régime de VTF, nous supposons que, comme indiqué dans la littérature, à une température supérieure à la température de transition vitreuse la membrane est dans un état élastomère dont le comportement à l'échelle microscopique est celui d'un liquide visqueux.<sup>30</sup> Dans ce contexte la migration des ions est associée par une étape limitante au mouvement des chaînes macromoléculaires.

Le mouvement ionique de type VTF pour la membrane liquide ionique polymérisée avant son imprégnation n'est pas une surprise au regard de sa structure macromoléculaire. Le plus surprenant, c'est que lorsque la membrane a été imprégnée à 180 % en masse de *BMimTFSI*, le transport de matière des ions est très différent de celui du *BMimTFSI* dans le séparateur classique (à base de cellulose). Tout d'abord, entre la membrane avant et après imprégnation, l'augmentation de la conduction ionique ne laisse nul doute que le *BMimTFSI* participe au transport ionique d'autant qu'il s'agit des entités ioniques les plus petites (donc les plus mobiles). Finalement, nous observons que les propriétés de transport ioniques au sein de la cellulose ne suivent pas le même mécanisme : le *BMimTFSI* dans le séparateur en cellulose subit sous l'effet du champ électrique une migration « classique » thermiquement activée, suivant un modèle de type Arrhenius. La membrane de liquide ionique polymérisée a un rôle supplémentaire que celui d'un simple séparateur retenant à 180 % en masse le liquide ionique : la membrane contribue à part entière au transport de matière. Ce comportement est relativement classique dans certains ionogels à base de polymère organique.<sup>31</sup> Cette différence de comportement (entre le séparateur à base de cellulose et le séparateur à base de PILs) rend

compte de la différence de compatibilité entre le liquide ionique et chacune des deux membranes. Dans le cas de la membrane électrofilée (elle-même de nature ionique) la bonne compatibilité avec le liquide ionique se traduit par des dynamiques intimement associées entre chaînes polymères et ions libres. A l'inverse la cellulose hydrophile, peu compatible avec le *BMimTFSI* hydrophobe, joue un simple rôle de support. Cependant, malgré ce comportement différent, on note que les conductions ioniques du *BMimTFSI* pure et du *BMimTFSI* dans le *PILs* électrofilé ou la cellulose sont proches. La nature chimique (à base de liquide ionique) du *PILs* engendre une grande affinité avec le *BMimTFSI*, cependant la mise en forme par électrofilage est indispensable pour obtenir ce mélange.

La Figure 9 a représente une image MEB de la membrane électrofilée imprégnée par le liquide ionique. Nous pouvons voir, la disparition des fibres tout en gardant une bonne tenue mécanique (Figure 9 b). Ceci peut être expliqué par la très grande affinité qui existe entre le liquide ionique polymérisé et le *BMimTFSI*.



**Figure 9 : Image de microscopie électronique à balayage de la membrane électrofilée après imprégnation du liquide ionique *BMimTFSI* (a), photographie de cette même membrane. (b)**

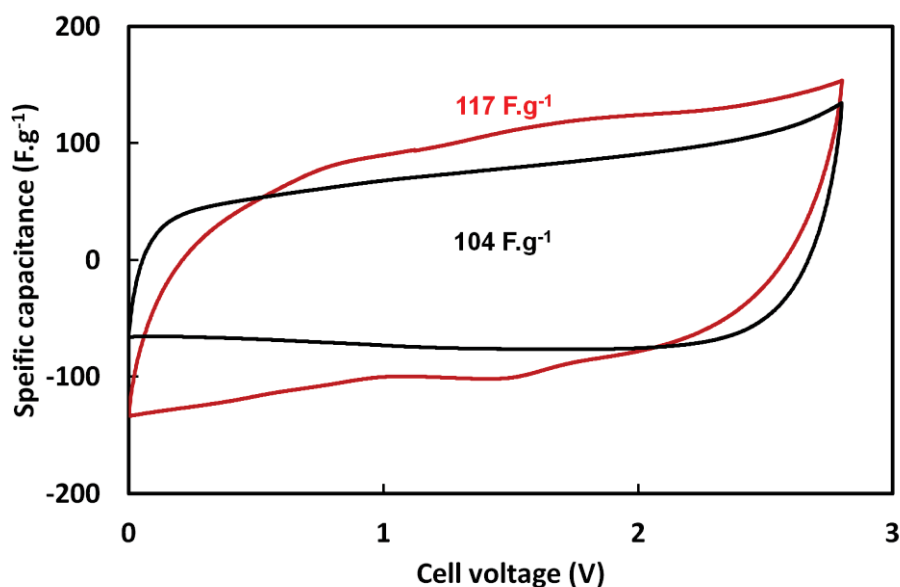


## 5. Utilisation de la membrane liquide ionique polymérisée électrofilée dans un système de supercondensateur

A partir de ces résultats de conductions ioniques, des dispositifs supercondensateurs ont été préparés. Deux types ont été comparés : un supercondensateur utilisant notre membrane électrofilée et un supercondensateur utilisant le séparateur dit classique, celui à base de cellulose (Wathman). Les électrodes sont composées de PICA (JACOBY carbon company) et préparées selon la même méthode qu'au chapitre II, c'est-à-dire qu'elles ont été imprégnées par le *BMimTFSI* sous vide. Il est important de noter que nous n'avons pas imprégné préalablement les séparateurs, l'imprégnation des seules électrodes permettant d'introduire une quantité suffisante de liquide ionique avant afin que seul le liquide ionique présent dans les électrodes initialement soit celui qui permet le mouvement ionique. La préparation de ces électrodes a été faite en collaboration avec Pierre Lannelongue de l'équipe AIME.

### 5.1. Comparaison des capacités entre la membrane électrofilée et un séparateur classique.

La Figure 10 montre, pour chaque dispositif, les voltammogrammes mesurés avec la membrane électrofilée (ligne rouge) et le séparateur classique (ligne noir) pour une vitesse de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figure 10 : Voltamétrie cyclique des systèmes de supercondensateurs symétriques à base d'électrodes de PICA à une vitesse de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  et d'électrolyte liquide ionique *BMimTFSI*. En rouge le système correspondant à la membrane électrofilée et en noir celui avec le séparateur classique.**

Les voltamétries cycliques montrent une forme rectangulaire, ce qui est attendu dans le cas d'un supercondensateur EDLC idéal. Les capacités sont mesurées pour les deux systèmes à une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  et sont calculées par intégration de la CV selon le modèle De Levie pour les supercondensateurs.<sup>32</sup> Les capacités obtenues sont  $117 \text{ F.g}^{-1}$  et  $104 \text{ F.g}^{-1}$  pour, respectivement, la membrane électrofilée et le séparateur classique. Ces capacités sont sensiblement les mêmes, ce qui indique que la membrane électrofilée est tout aussi performante que le séparateur classique : (1) Les ions peuvent s'électroadsorber, (2) la membrane électrofilée n'a pas engendré de limitation au niveau de l'interface. Afin de comparer les performances de ces systèmes en termes de cyclabilité, un cyclage galvanostatique a été effectué pendant 2000 cycles (Figure 11 a) montrant que la membrane électrofilée ne perd pas en capacité spécifique, tout comme le séparateur classique. L'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycle a également été étudiée (Figure 11 b), soulignant qu'au cours du cyclage les systèmes se chargent et se déchargent de façon constante.

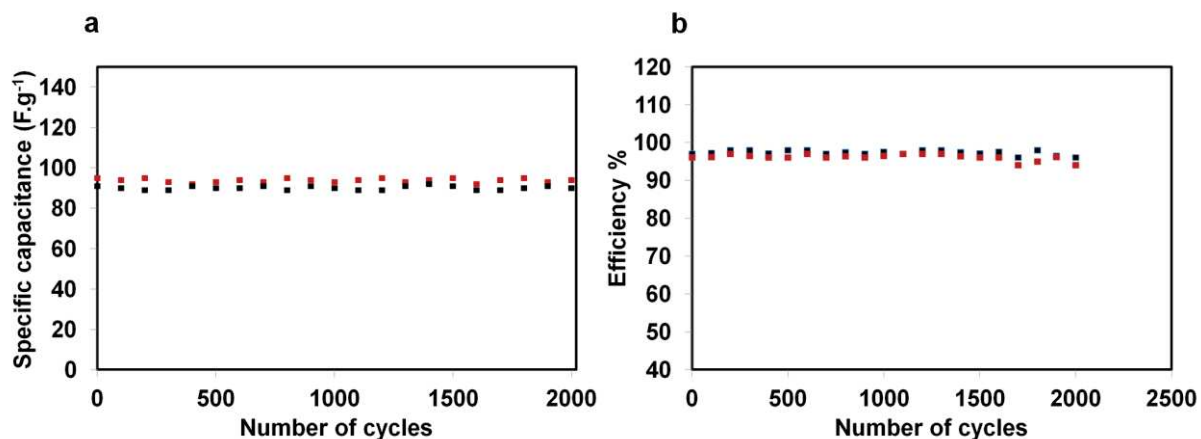
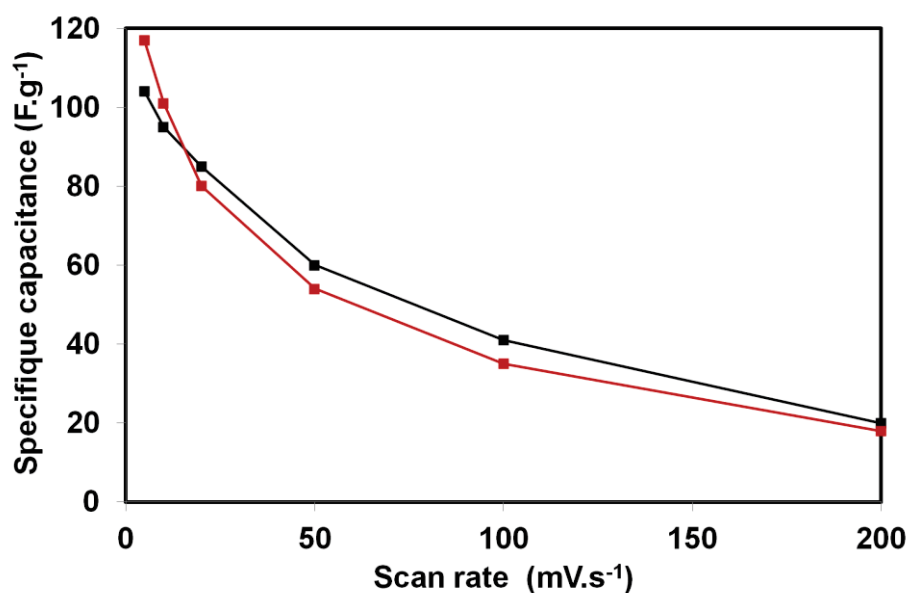


Figure 11 : Evolution de la capacité spécifique des électrodes de PICA (a) et de l'efficacité coulombique au cours du cyclage galvanostatique avec une densité de courant de  $1,5 \text{ A.g}^{-1}$ (b). En rouge, le système avec la membrane électrofilée et en noir celui avec le séparateur classique.

Les capacités spécifiques ont été mesurées par voltamétrie cyclique pour chaque système à différentes vitesses de balayage de 5 à  $200 \text{ mV.s}^{-1}$ . Les deux dispositifs montrent une décroissance drastique de la capacité entre 20 et  $200 \text{ mV.s}^{-1}$ . On observe donc une perte de puissance qui est à peu près la même pour les deux électrolytes.



**Figure 12 : Evolution des capacités spécifiques en fonction de la vitesse de balayage pour les deux systèmes étudiés.** Système contenant la membrane électrofilée (en rouge) et système avec le séparateur classique (en noir) dans les deux systèmes les électrodes ont été imprégnées par le liquide ionique *BMIImTFSI*.

Les deux systèmes n'ont montré aucune différence dans leurs performances. Dans ce contexte, la membrane électrofilée pourrait être utilisée dans des systèmes électrochimiques flexibles.

## 6. Conclusion

Nous avons présenté la synthèse d'un liquide ionique polymérisé portant une fonction photoréticulable. Ce polymère a été mis en forme par électrofilage, et des membranes flexibles ont été obtenues après réticulation. Ces membranes ont démontré leur aptitude à immobiliser des quantités importantes de liquide ionique par simple imprégnation. Une étude par spectrométrie d'impédance électrochimique a été effectuée sur les membranes avec et sans imprégnation par le liquide ionique *BMimTFSI*. Nous avons pu mettre en évidence dans les deux cas un régime de conduction de type VTF. La membrane a été utilisée dans un dispositif de supercapacité symétrique, où elle s'est révélée tout aussi performante qu'un séparateur classique. Son utilisation future dans un dispositif flexible est donc tout à fait envisageable avec l'avantage de permettre d'immobiliser de plus grandes quantités de liquides ioniques (180% vs 100% dans la cellulose) en l'absence des phénomènes d'exsudation observés avec la cellulose.

## 7. Références bibliographiques

1. Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A. A., Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. *Journal of Membrane Science* 2005, 259, (12), 10-26.
2. Hovington, P.; Lagacé, M.; Guerfi, A.; Bouchard, P.; Mauger, A.; Julien, C. M.; Armand, M.; Zaghib, K., New Lithium Metal Polymer Solid State Battery for an Ultrahigh Energy: Nano C-LiFePO<sub>4</sub> versus Nano Li<sub>1.2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *Nano Letters* 15, (4), 2671-2678.
3. Yang, X.; Zhang, F.; Zhang, L.; Zhang, T.; Huang, Y.; Chen, Y., A High-Performance Graphene Oxide-Doped Ion Gel as Gel Polymer Electrolyte for All-Solid-State Supercapacitor Applications. *Advanced Functional Materials* 23, (26), 3353-3360.
4. Ratner, M. A.; Shriver, D. F., Ion transport in solvent-free polymers. *Chemical Reviews* 1988, 88, (1), 109-124.
5. Song, J. Y.; Wang, Y. Y.; Wan, C. C., Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 1999, 77, (2), 183-197.
6. Agrawal, R. C.; Pandey, G. P., Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2008, 41, (22), 223001.
7. Christie, A. M.; Lilley, S. J.; Staunton, E.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G., Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes. *Nature* 2005, 433, (7021), 50-53.
8. Armand, M., Polymer solid electrolytes - an overview. *Solid State Ionics* 1983, 9, 745-754.
9. Nakajima, H.; Ohno, H., Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives. *Polymer* 2005, 46, (25), 11499-11504.
10. Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M., Poly(ionic liquid)s: An update. *Progress in Polymer Science* 38, (7), 1009-1036.
11. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B., Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat Mater* 2009, 8, (8), 621-629.
12. Washiro, S.; Yoshizawa, M.; Nakajima, H.; Ohno, H., Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids. *Polymer* 2004, 45, (5), 1577-1582.
13. Li, M.; Yang, B.; Wang, L.; Zhang, Y.; Zhang, Z.; Fang, S.; Zhang, Z., New polymerized ionic liquid (PIL) gel electrolyte membranes based on tetraalkylammonium cations for lithium ion batteries. *Journal of Membrane Science* 447, 222-227.

14. Pandey, G. P.; Rastogi, A. C.; Westgate, C. R., All-solid-state supercapacitors with poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated carbon fiber paper electrodes and ionic liquid gel polymer electrolyte. *Journal of Power Sources* 245, 857-865.
15. Yoshizawa, M.; Ogihara, W.; Ohno, H., Novel polymer electrolytes prepared by copolymerization of ionic liquid monomers. *Polymers for Advanced Technologies* 2002, 13, (8), 589-594.
16. Negre, L.; Daffos, B.; Turq, V.; Taberna, P. L.; Simon, P., Ionogel-based solid-state supercapacitor operating over a wide range of temperature. *Electrochimica Acta*.
17. Le Bideau, J.; Viau, L.; Vioux, A., Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chemical Society Reviews* 40, (2), 907-925.
18. Meng, C.; Liu, C.; Chen, L.; Hu, C.; Fan, S., Highly Flexible and All-Solid-State Paperlike Polymer Supercapacitors. *Nano Letters* 10, (10), 4025-4031.
19. Greiner, A.; Wendorff, J. H., Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angewandte Chemie International Edition* 2007, 46, (30), 5670-5703.
20. Yoshizawa, M.; Ohno, H., Synthesis of molten salt-type polymer brush and effect of brush structure on the ionic conductivity. *Electrochimica Acta* 2001, 46, (1011), 1723-1728.
21. Ohno, H., Molten salt type polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* 2001, 46, (1011), 1407-1411.
22. Yuan, J.; Marquez, A. G.; Reinacher, J.; Giordano, C.; Janek, J.; Antonietti, M., Nitrogen-doped carbon fibers and membranes by carbonization of electrospun poly(ionic liquid)s. *Polymer Chemistry* 2, (8), 1654-1657.
23. Hohman, M. M.; Shin, M.; Rutledge, G.; Brenner, M. P., Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Physics of Fluids* 2001, 13, (8), 2201-2220.
24. Huang, Z.-M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S., A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2003, 63, (15), 2223-2253.
25. Teo, W. E.; Ramakrishna, S., A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology* 2006, 17, (14), R89.
26. Eda, G.; Shivkumar, S., Bead-to-fiber transition in electrospun polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 106, (1), 475-487.
27. Chen, H.; Elabd, Y. A., Polymerized Ionic Liquids: Solution Properties and Electrospinning. *Macromolecules* 2009, 42, (9), 3368-3373.

28. Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* 2001, 3, (4), 156-164.
29. Binesh, N.; Bhat, S. V., VTF to arrhenius crossover in temperature dependence of conductivity in (PEG)<sub>x</sub>NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> polymer electrolyte. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1998, 36, (7), 1201-1209.
30. Berthier, C.; Gorecki, W.; Minier, M.; Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Rigaud, P., Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts. *Solid State Ionics* 1983, 11, (1), 91-95.
31. Susan, M. A.; Kaneko, T.; Noda, A.; Watanabe, M., Ion gels prepared by in situ radical polymerization of vinyl monomers in an ionic liquid and their characterization as polymer electrolytes. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, (13), 4976-4983.
32. de Levie, R., On porous electrodes in electrolyte solutions. *Electrochimica Acta* 1963, 8, (10), 751-780.



## Conclusion générale

### ***De la chimie moléculaire, supramoléculaire et macromoléculaire des liquides ioniques vers des dispositifs de stockage de l'énergie électrochimique flexibles ?***

Lors de ce travail, nous avons mis en évidence que par des techniques simples de synthèses, les liquides ioniques pouvaient être façonnés de différentes manières pour contribuer à répondre à certaines exigences des supercondensateurs et en améliorer les performances.

Nous avons présenté la synthèse des liquides ioniques biredox, dont l'anion et le cation sont fonctionnalisés par des entités électrochimiquement actives. Ces nouveaux liquides ioniques biredox, ont été utilisés en tant qu'électrolytes dans des systèmes de supercondensateur où ils ont révélé une forte contribution faradique durant le stockage, permettant ainsi d'augmenter les performances de ces systèmes. Une valeur de 370 F/g a même été obtenue pour un dispositif utilisant le liquide ionique birédox pur à 60°C. Même si la taille des ions constitutifs de ces liquides ioniques peut apparaître comme une limite à leur utilisation en tant qu'électrolyte pour les supercondensateurs à base d'électrodes de carbones microporeux, les performances globales de ceux-ci restent améliorées, en particulier lorsque le matériau d'électrode présente une structure mésoporeuse. Par ailleurs, une étude électrochimique fondamentale a démontré que l'orientation de ces ions vis-à-vis de l'électrode contrôle le transfert électronique, expliquant ainsi que les cinétiques de transfert de masse et de transfert d'électrons sont rapides. D'autres liquides ioniques pourront facilement être fonctionnalisés par différentes molécules électroactives en fonction de l'application visée.

Un autre aspect de l'utilisation des liquides ioniques concerne les propriétés structurantes d'un liquide ionique fonctionnalisé par une espèce rédox. En effet, des gels physiques ont été obtenus grâce aux interactions supramoléculaires entre des NTCs et le liquide ionique fonctionnalisé, rédox *buckygel*. Lors de cette étude, nous avons vu que la diffusion dans ces milieux pouvait être séparée en deux, à savoir une diffusion physique et une diffusion chimique. Par ailleurs, ces matériaux ont montré de très bonnes propriétés de conduction ionique et électronique selon la proportion de NTCs. Cependant, les nanotubes de carbone n'étaient peut être pas le meilleur choix pour des dispositifs de supercondensateurs.

La dernière facette des liquides ioniques, présentés dans ce manuscrit, concerne leur chimie macromoléculaire. Des polyélectrolytes ont été synthétisés et mis en forme par électrofilage, afin d'obtenir une membrane conductrice flexible. Cette membrane a été utilisée après imprégnation par un liquide ionique. Par spectrométrie d'impédance électrochimique nous avons vu que la conduction suit le modèle VTF. En conclusion cette membrane a présenté les mêmes performances qu'un séparateur classique à base de cellulose, avec l'avantage de pouvoir être utilisée dans un dispositif flexible.

Finalement, lors de ce travail de thèse, la fonctionnalisation des liquides ioniques par des espèces électroactives a permis d'augmenter les performances des EDLCs. Puis les propriétés structurantes des liquides ioniques fonctionnalisés ont été mises à profit dans la réalisation d'un *buckygel* redox. Enfin des liquides ioniques polymérisés ont également été obtenus puis mis en œuvre par électrofilage. Ceux-ci ont permis l'obtention d'une membrane électrolytique solide possédant les mêmes caractéristiques qu'un séparateur à base de cellulose, classiquement utilisé dans les dispositifs de stockage de l'énergie.

Sur chaque partie présentée lors de ce manuscrit, des améliorations peuvent être envisagées. En effet, il est possible d'envisager la fonctionnalisation de liquides ioniques par d'autres espèces électroactives que celles présentées ici et de moduler le choix en fonction des applications visées. Par ailleurs, une étude encore plus approfondie sur le mécanisme de stockage de ces nouveaux électrolytes devrait être envisagée. Concernant les propriétés structurantes des liquides ioniques un autre choix de matériau carboné constituant le composite doit être envisagé. Enfin, des liquides ioniques redox supramoléculaires polymérisés pourraient ouvrir la porte à l'obtention d'électrolyte possédant des propriétés auto réparantes.

# Annexes

<b>1</b>	<b>Partie expérimentale chapitre II</b>	<b>149</b>
<b>2</b>	<b>Partie expérimentale chapitre III</b>	<b>155</b>
<b>3</b>	<b>Partie expérimentale chapitre IV</b>	<b>161</b>
<b>4</b>	<b>Partie expérimentale chapitre V</b>	<b>164</b>
<b>5</b>	<b>Rappels historiques du transfert d'électron</b>	<b>172</b>
<b>6</b>	<b>Généralité sur les ultramicroélectrodes</b>	<b>178</b>

## 1 Partie expérimentale chapitre II

### Materials and Methods:

Chloro-methylantraquinone and 4-hydroxy-tempo were supplied by Sigma-Aldrich Reagent Co., Germany. Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiTFSI) was supplied by Solvionic, France. Lithium 2-(4-oxydophenylsulfanyl)-1,1,2,2-tetra-fluoroethansulfonate was obtained from ERAS Labo, France.  $K_2SO_4$  (> 99 %, Sigma Aldrich) and  $P_2O_5$  (> 99 %, Fluka).  $NaNO_3$  (> 99 %, Sigma Aldrich)  $KMnO_4$  (99%, Alfa Aesar)

Solvents used during the synthesis was purchased from Fluka Chemical Co.

### NMR

Analyzes were performed using a Bruker 300 NMR spectrometer. Different deuterated solvents were used according to the solubility of each compound at room temperature. Chemical shifts values are expressed in parts per million (ppm) relative to TMS. The multiplicity of the signals is indicated by the following abbreviations: s (singlet), d (doublet), t (triplet) and m (multiplet).

### Fourier transform infrared (FTIR)

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded in the  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  range using 32 scans at a nominal resolution of  $4\text{ cm}^{-1}$  by means of an AVATAR 320 FTIR spectrometer equipped with an ATR unit.

### Thermo gravimetric analyses analysis (TGA)

TGA was carried out using a NETSCH 409 PC under air atmosphere. Compounds were heated to  $1000\text{ °C}$  at  $10\text{ °C/min}$ .

### Differential Scanning Calorimetry

DSC measurements were carried out on a NETSCH DSC 204-F1 apparatus. DSC thermograms were recorded on raising the temperature from  $-120$  to  $150\text{ °C}$  at a heating rate of  $10\text{ °C/min}$  under nitrogen atmosphere.

### **Time of flight (TOF) mass spectrometry**

Analysis was carried out on a mass spectrometer Synapt G2 -S (Waters) equipped with an ESI source. Mass spectra were recorded in the positive ion mode between 100 and 1500 Da. The capillary voltage was 1000 V and the cone voltage 30 V. The temperature of the ion source and desolvation were 120 °C and 250 °C, respectively.

### **Powder X-Ray Diffraction**

X-Ray Diffraction (XRD) measurements were performed on a Philips X'Pert diffractometer using a  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ). Surface characteristics of carbon powders were evaluated by nitrogen sorption isotherms measured at 77 K with a Micromeritics ASAP 2010 equipment. The pore size distributions were calculated by using non-local density functional theory DFT method from adsorption isotherms.

### **Raman spectroscopy**

Raman spectra of powders were recorded by using a He/Ne laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ).

### **Electrochemical characterization**

Electrochemical measurements were carried out using a Biologic VMP3 potentiostat or an Ametek bipotentiostat. The reference electrode, Ag/AgCl in 0.1 M TBAClO<sub>4</sub> in acetonitrile in a separate compartment separated from the exterior with a dense Li-conducting ceramic, was directly immersed in the electrochemical cell. The working electrode was a 2 mm diameter glassy carbon (GC) disc electrode. The counter electrode was a platinum rod. The working GC electrode was polished with 0.05  $\mu\text{m}$  alumina powder followed by washing with water and acetone before each cyclic voltammogram. The test solutions were de-aerated by flowing a stream of N<sub>2</sub> gas (N5.0) through the solution for at least 10 min. Symmetric supercapacitors were assembled using PICA, YP50 activated carbons and rGO electrodes. Electrolytes were either 3-butyl-1-methyl imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm][TFSI]) IL or mixtures of biredox ILs and [BMIm][TFSI].

Leakage current has been measured by chronoamperometry during the stabilization step.

Self discharge current were been determined by calculation of the stored charge quantity to 2.8 V galvanostatic charge with a current of 1 mA and extrapolation with the lost charge during the self-discharge time.

### **Synthesis of the biredox ionic liquid:**

#### **Synthesis of 1**

Synthesis of 4-bromomethyl-benzyloxy-TEMPO

Sodium hydride 60 wt% (0.7g, 17.5 mmol) was added stepwise to a solution of 4-hydroxy-TEMPO (3.0 g, 17.5 mmol) in dry acetone (60 mL) under stirring at room temperature. After hydrogen evolution ceased (10 min),  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*p*-xylene (7.0 g, 26.0 mmol) was added. The resulting mixture was stirred for 3h at room temperature. The solvent was removed under vacuum yielding an orange solid. A few mL of distilled water were added. A white solid appears, which was filtered off, and the resulting orange aqueous solution was extracted with dichloromethane. The organic phase was dried over  $MgSO_4$  and evaporated before purification by flash chromatography on a silica column using 90/10 cyclohexane/acetone mixture as an eluent. The final product (paramagnetic) was obtained as orange oil (65 % yield).

#### *Quaternization step*

4-bromomethyl-benzyloxy-TEMPO was mixed with 0.08 mL (1 eq) of 1-methylimidazole in methanol. The reaction mixture was then refluxed at 45 °C overnight. After evaporating the solvent, **1** was obtained as an orange viscous liquid (81% yield).

**Mass (TOF MS ES+)** mass 357.2416, formula predict:  $C_{21} H_{31} N_3 O_2$

#### **Synthesis of 2**

Lithium 2-(4-oxydophenylsulfanyl)-1,1,2,2-tetra-fluoroethansulfonate (18 mmol, 1 eq) was dissolved in anhydrous dimethylformamide (DMF) and dried by azeotropic distillation using a Dean-Stark receiver (azeotrope toluene-DMF). Then chloro-methyl anthraquinone (20 mmol, 1.1 eq) was added. The mixture was stirred under argon at 80 °C for 24 h. Afterwards DMF was

removed to obtain a solid residue, which was purified by extraction with dichloromethane fractions (3 × 15 mL). The yellow solid **2** was dried at 50°C under vacuum for 4h (63 % yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, DMSO d<sup>6</sup>)  $\delta$  ppm: 5.43 (s, 2H), 7.18 (d, 2H,  $J = 8$  Hz), 7.56 (d, 2H,  $J = 8$  Hz) 7.99(m, 3H), 8.29 (m, 4H)

**Mass (TOF MS ES-)** mass 525.0196, formula predict: C<sub>23</sub> H<sub>13</sub> O<sub>6</sub> S<sub>2</sub> F<sub>4</sub>

### **Synthesis of 3**

200 mg (1.2 eq) of **2** and 150 mg (1 eq) of **1** were separately dissolved in a minimum of water. They were mixed in one flask and the mixture was placed under stirring at room temperature for 2 hours. The biredox ionic liquid was purified by extracting with dichloromethane. The organic layer was washed with distilled water, and then dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporator. A yellow solid was obtained in 80% yield.

**Mass (TOF MS ES-)** mass 525.0090, formula predict: C<sub>23</sub> H<sub>13</sub> O<sub>6</sub> S<sub>2</sub> F<sub>4</sub>

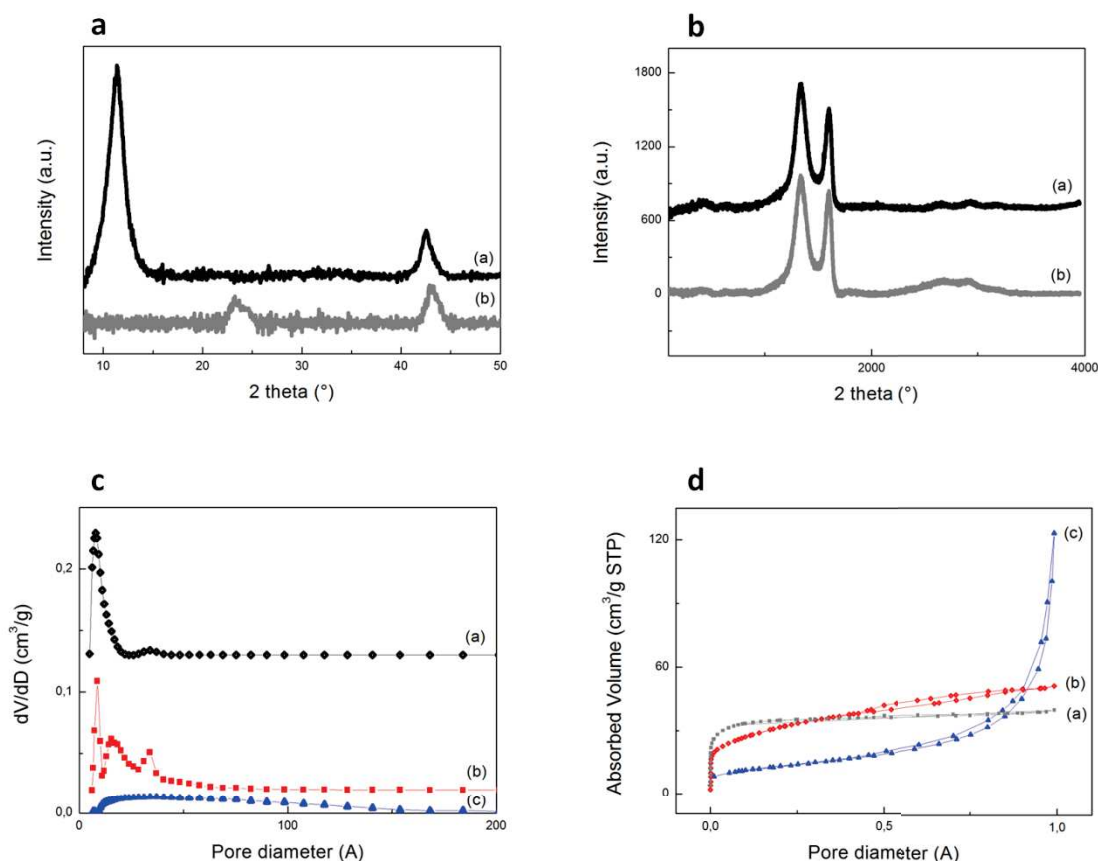
**Mass (TOF MS ES+)** mass 357.2416, formula predict: C<sub>21</sub> H<sub>31</sub> N<sub>3</sub> O<sub>2</sub>

### **Electrode materials:**

#### **Preparation and characterization of reduced graphene oxide:**

Graphene oxide (GO) was obtained by a modified Hummers method.<sup>1</sup> In a first step graphite was pre-oxidized with K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 2 g of graphite powder were stirred in 40 mL of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95-97 %, Sigma Aldrich) and 3 g of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> followed by 3 g of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were slowly added to the suspension. Then the suspension was heated at 80°C for 5 h before being centrifuged. The resulting powder was washed 3 times with water and dried overnight in air. For the oxidation step pre-oxidized graphite was vigorously stirred in 90 ml of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in an ice bath to avoid the temperature to increase above a 10 °C limit during the addition of 2 g of NaNO<sub>3</sub> and 12 g of KMnO<sub>4</sub>. Stirring was kept for 1 h in the ice bath. The oxidation was continued for 5 days at room temperature. During this time the color of the suspension changed from green/black to pale pink over the 5 days of aging. The suspension was heated at 98 °C for 1 h and 20 ml of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was slowly added. Upon this the suspension color changed from pink/red to brown. The suspension was centrifuged and washed 3 times with water and finally dried overnight at 70°C.

The resulting graphene oxide (GO) was put in suspension in benzyl alcohol and sonicated for 2 h before being submitted to microwave irradiation for 5 min at 190°C. Note that here benzyl alcohol plays the role of a reducing agent for GO during microwaving, which allows a more homogeneous heating than using conventional heating.



**Figure 1 : Physical characterization of the carbon materials. a,** XRD pattern of GO and rGO, **b,** Raman spectra of GO and rGO. **c,d,** pore size distribution (**c**, for clarity vertically offset) and N2 sorption isotherms of YP50, PICA and rGO (**d**).

The XRD patterns for GO and rGO are compared in Figure 1. A typical broad peak near 11°, corresponding to a layer-to-layer distance (d-spacing) of 8 Å, was observed for the GO powder sample (A). This interlayer distance is indicative of the exfoliation of graphite, which originally has an interlayer spacing of about 3 Å.<sup>2</sup> The expanded interlayer distance of 8 Å can be assigned to the presence of oxygen functional groups that are present at the surface of partially restacked

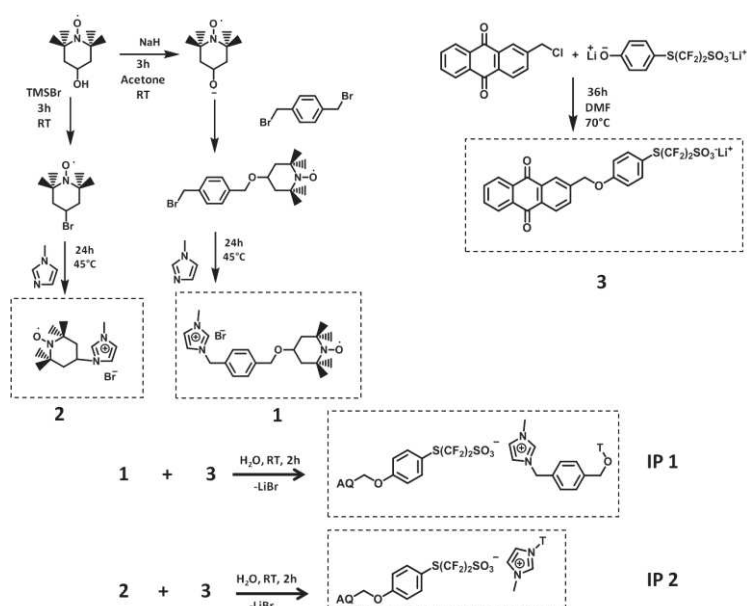


GO. The weak peak at higher  $23^\circ$  is assigned to a limited re-stacking of the raw material, which is an indicator of a better ordering of the two-dimensional structure.<sup>3</sup>

Figure 1 shows the D and G bands at  $1333$  and  $1600\text{ cm}^{-1}$ , respectively, which is characteristic of GO obtained by the modified Hummers method. These bands are also visible after microwave reduction. The band intensity ratio,  $I_D/I_G$ , is a good indicator of the defect density of graphene-based materials.<sup>4,5</sup> In the present case the ratios were calculated by curve deconvolution and integration over the  $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  range.  $I_D/I_G$  of 2.8 of raw GO is indicative of a quite large defect density at the layer surfaces. The microwave treatment impacted on the defect density since  $I_D/I_G$  decreased to 2.1, which suggests a lower defect density at the layer surface and hence extensive reductions of the pristine GO.

## 2 Partie expérimentale chapitre III

The 2-chloromethylantraquinone and 4-hydroxy-TEMPO, were obtained from Sigma-Aldrich. Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiTFSI) was obtained from solvionic, France. 2-(4-Oxydophenylsulfanyl)-1,1,2,2-tetra-fluoroethansulfonate lithium was obtained from ERAS Lab, Grenoble, France. Solvents used during the synthesis had at least 99.9 % purity. The synthetic routes for the two biredox ILs **IP1** and **IP2** are shown in Figure 2.



**Figure 2 : Synthesis route to obtain redox cationic and anionic species for the biredox ILs named IP1 and IP2.** AQ and T denote the anthraquinone and TEMPO moiety, respectively.

Methyl imidazolium cation bearing TEMPO **1** and **2**: For the synthesis of **1** 4-hydroxy-TEMPO (2.9 mmol) was dissolved in a minimum volume of anhydrous acetone. Sodium hydride was added in small fractions (5 mmol, 1.5 eq.) upon which hydrogen evolution was observed. Afterwards, the mixture was stirred for 10 minutes at room temperature, and  $\alpha$ - $\alpha'$ -dibromo-*p*-xylene (4.3 mmol, 1.5 eq.) was added. The mixture was stirred at room temperature for 3 hours. An orange precipitate was obtained and the acetone was removed under vacuum. The resulting orange solid was poured in distilled water (15 mL). The aqueous phase was washed with dichloromethane (3  $\times$  15 mL). The organic layer was dried over magnesium sulphate and the solvent was removed under vacuum. The product was purified by flash chromatography (90/10

cyclohexane/acetone). The imidazolium salt was obtained by quarternizing the bromide derivative with 1-methylimidazole (1 eq.) in dichloromethane that was refluxed at 45 °C overnight. After evaporating the solvent, **1** was obtained as an orange viscous liquid with 76 % yield.

For the synthesis of **2** 4-hydroxy-TEMPO (2.9 mmol) was dissolved in a minimum volume of anhydrous acetone and 7.1 mmol bromotrimethylsilane (5 eq.) were added. After stirring at room temperature for 24h, a brown viscous liquid was obtained. After dissolving the obtained product in dichloromethane with 0.9 ml of 1-methylimidazole. This reaction mixture was heated at 45 °C for 24 hours. **2** was obtained as an orange viscous liquid with 82 % yield. NMR was not performed because TEMPO is paramagnetic. The mass obtained by ESI-TOF-MS (positive ion mode) is 357.24 g·mol<sup>-1</sup> with the theoretical mass of C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> being 358.25 g·mol<sup>-1</sup>.

Perfluorosulfonate bearing anthraquinone **3**: 2-(4-oxydophenylsulfanyl)-1,1,2,2-tetrafluoroethansulfonate lithium salt (18 mmol, 1 eq.) was dissolved in anhydrous dimethylformamide (DMF) and dried by azeotropic distillation using a Dean-Stark receiver (azeotrope toluene-water). Then the chloromethyl anthraquinone (20 mmol, 1.1 eq.) was added. The resulting mixture was stirred under argon atmosphere at 80 °C for 24 h. The product was precipitated by addition of dichloromethane (20 mL) and washed with the same solvent (3 × 15 mL) to obtain **3** as a yellow solid (63 % yield). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO d<sup>6</sup>) δ ppm: 5.43 (s, 2H), 7.18 (d, 2H, *J* = 8 Hz), 7.56 (d, 2H, *J* = 8 Hz) 7.99 (m, 3H), 8.29 (m, 4H). The mass obtained by ESI-TOF-MS (negative ion mode) was 525.01 g·mol<sup>-1</sup> with the theoretical mass of C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> being 525.01 g·mol<sup>-1</sup>.

To obtain the biredox IL **IP1** 200 mg (1.2 eq) of **3** and 150 mg (1 eq) of **1** were separately dissolved in a minimum volume of water. They were mixed and stirred for 2 hours at room temperature. The biredox ionic liquid was extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with distilled water and then dried over magnesium sulfate. After removing the solvent **IP1** was obtained as a yellow solid with 80% yield with a melting point of 9 °C. Masses obtained by ESI-TOF-MS (negative and positive ion mode, respectively) are 525.01 g·mol<sup>-1</sup> and 357.24 g·mol<sup>-1</sup>, respectively. Theoretical masses are 525.01 g·mol<sup>-1</sup> and 358.25 g·mol<sup>-1</sup>, respectively.

Similarly the biredox IL **IP2** was obtained by mixing 150 mg (1.2 eq.) of **3** and 150 mg (1 eq.) of **2** after separately dissolving in a minimum volume of water and further workup as above. **IP2** was obtained as a yellow solid with 64% yield. Masses obtained by ESI-TOF-MS (negative and positive

ion mode, respectively) are  $525.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $253.25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively. Theoretical masses are  $525.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $254.25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively.

### **Physical characterization**

NMR measurements were performed using a Bruker Avance 300 NMR spectrometer. FTIR spectra were obtained using a Nicolet Avatar 320 spectrometer in the ATR mode in the  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  range. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out on a NETSCH DSC 204-F1 apparatus. The thermograms were recorded from  $-120$  to  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  at a heating rate of  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  under nitrogen atmosphere. Melting points were derived from the DSC curves. Time-of-flight (TOF) mass spectrometry analyses were carried out on a Waters Synapt G2-S mass spectrometer equipped with an ESI source. Mass spectra were recorded in the positive or negative ion mode between 100 and 1500 Da. The capillary voltage was 1000 V and the cone voltage 30 V. The temperature of the ion source and desolvation were  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively.

### **Electrochemical characterization**

Acetonitrile (MeCN) and lithium perchlorate were purchased from Fluka and ACS Reagent, respectively. 4-hydroxy-TEMPO and anthraquinone were purchased from Sigma-Aldrich. Voltammograms were measured with a three-electrode setup using a Princeton Applied Research potentiostat. The working electrode was a Au disc electrode with 2 mm diameter. It was polished with  $0.05 \text{ }\mu\text{m}$  alumina powder followed by washing with water and acetone before each cyclic voltammogram. Ag wire was covered by an AgCl layer using Ag/AgCl ink (CHI instrument) and used as pseudo-reference electrode that was directly immersed into the test solution. The counter electrode was a platinum wire. Before all experiments, the test solutions were degassed by flowing dry  $\text{N}_2$  through the solution for at least 10 min. In all experiments, the ohmic drop was compensated. The diffusion coefficient and kinetic constant was calculated using a previously reported procedure[15]. Determination of the kinetic constant using Nicholson's method is explained in series of books, reviews and articles.

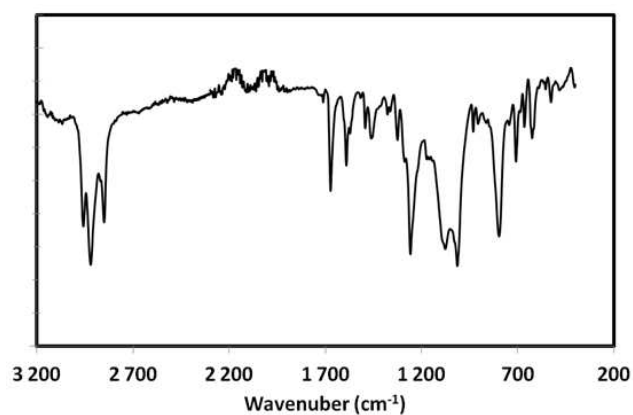


Figure 3 : Infrared spectra of TEMPO-functionalized cation 2, anthraquinone-functionalized anion 3 and biredox ionic liquid IP1.

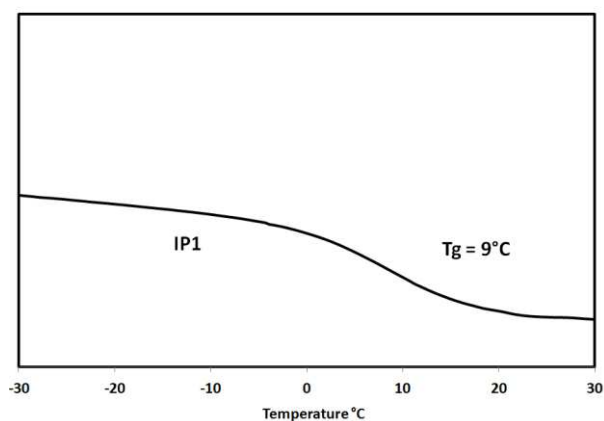


Figure 4 : DSC of biredox ionic liquid IP1.

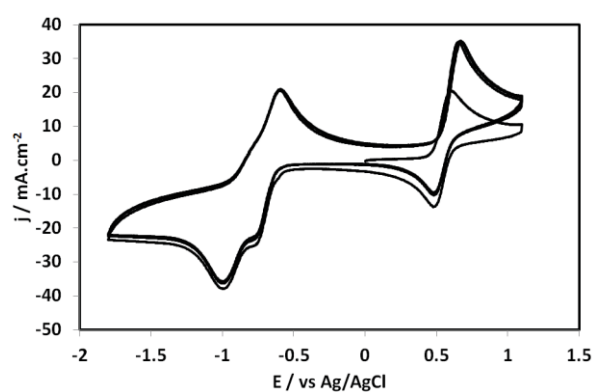
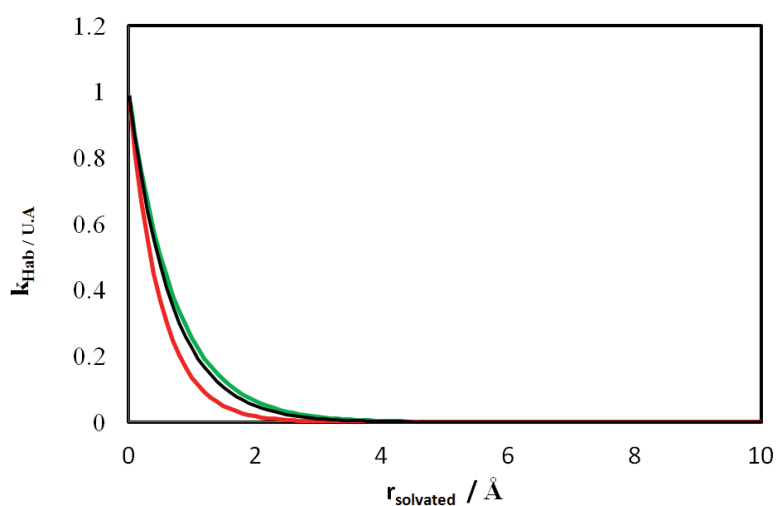


Figure 5 : Cycling voltammogram of  $2 \cdot 10^{-3}$  M biredox IL IP2 in ACN recorded at  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  on a 2 mm gold disc electrode and a Pt counter electrode and Ag/AgCl reference electrode

The electrochemical response of  $2 \cdot 10^{-3}$  M biredox IL **IP2** in ACN using a gold disc electrode is shown in Figure 4. The peak couple around 0.6 V vs. Ag/AgCl indicates the oxidation of the TEMPO radical to the TEMPO cation and its reverse reaction. The reduction of the AQ moiety to the anthraquinone radical anion ( $AQ^{\bullet-}$ ) and di-anion ( $AQ^{2-}$ ) is observed in the two peak couple around -0.7 and -0.9 V. The CV confirms equally reversible electrochemistry of the redox moieties when attached to the ions as in the well-known pure substances. The electrochemical response of 2 mM AQ (A) and TEMPO (B) in ACN using a gold disc electrode is shown in Figure 5. The results confirm the reversible reaction for both.



**Figure 6 : Evolution of pseudo-kinetic constant in function of solvated radius.** In red  $\beta=1\text{\AA}$ , in black  $\beta=1.5\text{\AA}$  and in green  $\beta=2\text{\AA}$ .

Detailed calculation for the mass transfer coefficient D by the following equation:

$$D = \left( \frac{I_p}{S * C * 2.7 * 10^5} \right)^2 * \frac{1}{\nu}$$

- Surface S ( $\text{cm}^2$ )

$$S = \pi \frac{D^2}{4} = \pi \left( \frac{0.3}{2} \right)^2 = 7.069 * 10^{-2} \text{cm}^2$$

- Molar concentration (mol/mL)

$$C = 1 * 10^{-6} \text{ mol/mL}$$

- $i_p$  : maximal intensity value from cyclic voltamogramme

Experimental value  $i_p = 7.07 * 10^{-6} \text{ A}$

- $\nu$  scan rate in  $\text{Vs}^{-1}$ . In example scan rate is  $0.05 \text{Vs}^{-1}$
- $D$  mass transfert coefficient in  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

$$D = \left( \frac{7.07 * 10^{-6}}{2.7 * 10^5 * 7.069 * 10^{-2} * 1 * 10^{-6}} \right)^2 * \frac{1}{0.05} = 2.744 * 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

### **3 Partie expérimentale chapitre IV**

#### **Chemicals**

The chemicals were purchased from Sigma Aldrich, except 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, supplied by Solvionic. Solvents were purchased from the following suppliers: Dimethylformamide (VWR Chemicals), Acetone (Sigma Aldrich), Methanol (Sigma Aldrich, Chromasolv for HPLC,  $\geq 99,9\%$ ).

#### **Characterization methods**

##### **Fourier transform infrared (FTIR)**

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded in the 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  range using 32 scans at a nominal resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$  by means of an AVATAR 320 FTIR spectrometer equipped with an ATR unit.

##### **Differential Scanning Calorimetry**

DSC measurements were carried out on a NETSCH DSC 204-F1 apparatus. DSC thermograms were recorded on raising the temperature from -120 to 150 °C at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere.

##### **Thermal Gravimetric Analyses**

TGA were carried out on a Netzsch STA 409 PC apparatus under nitrogen atmosphere between 25 °C and 700 °C at a heating rate of 5 °C.min<sup>-1</sup> using ca. 10 mg samples in alumina crucible.

##### **Cyclic voltammetry**

Acetonitrile (ACN) was purchased from Fluka Chemical Co. and lithium perchlorate was purchased from ACS Reagent Co. Hydroxy-tempo and anthraquinone were purchased from Sigma Aldrich. All voltammograms were recorded with a three-electrode system using a potentiostat Ametech. The reference electrode, Ag/AgCl 0.1 M in acetonitrile in a separate



compartment with a dense ceramic in bottom, was directly immersed in the reaction cell. The working electrode was a glassy carbon (2 mm diameter). The counter electrode was a platinum rode. The working GC electrode was polished with alumina powder followed by washing with water and acetone before each cyclic voltammogram. In all experiments, the test solutions were degassed by N<sub>2</sub> gas flow through the solution for at least 10 min. In all experiment, ohmic drop is compensated.

### **Impedance spectroscopy**

Conductivity measurements were performed on a potentiostat VSP-300 Biologic. Ionic conductivity was measured by electrochemical impedance spectroscopy on cell with constant is 1.8 cm<sup>2</sup> with a range frequency from 10<sup>-3</sup> and 10<sup>6</sup> Hz.

### **Synthesis of 4-bromomethyl-benzyloxy-TEMPO**

Sodium hydride 60 wt% (0.7g, 17.5 mmol) was added stepwise to a solution of 4-hydroxy-TEMPO (3.0 g, 17.5 mmol) in dry acetone (60 mL) under stirring at room temperature. After hydrogen evolution ceased (10 min),  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*p*-xylene (7.0 g, 26.0 mmol) was added. The resulting mixture was stirred for 3h at room temperature. The solvent was removed under vacuum yielding an orange solid. A few mL of distilled water were added. A white solid appears, which was filtered off, and the resulting orange aqueous solution was extracted with dichloromethane. The organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated before purification by flash chromatography on a silica column using 90/10 cyclohexane/acetone mixture as an eluent. The final product (paramagnetic) was obtained as orange oil (65 % yield).

### **Quaternization step**

4-bromomethyl-benzyloxy-TEMPO was mixed with 0.08 mL (1 eq) of 1-methylimidazole in methanol. The reaction mixture was then refluxed at 45 °C overnight. After evaporating the solvent, 1 was obtained as an orange viscous liquid (84% yield).

### **Metatetic step**

After, the metatetic reaction is performed with a TFSI. An equimolar ratio is used between TEMPO IL and TFSI. Metatetic reaction is performed in water during 3h at room temperature. Then the IL was extract by 3\*15mL of DCM. Solvent was evaporating to obtain TEMPO II with 84% yield.

**Mass (TOF MS ES+)** mass 357.2416, formula predict:  $C_{21} H_{31} N_3 O_2$

### **Redox Bucky-Gel preparation**

The redox Bucky-Gel is prepared by grinding in agate mortar (15 minutes) and strongly sonicating (30 min) after addition of CNTs in *TEMPO-MeImTFSI*. Different range of weigh are exploring: between 0.01wt% to 20 wt% of CNTs.

## 4 Partie expérimentale chapitre V

### Chemicals

The chemicals were purchased from Sigma Aldrich, except 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, supplied by Solvionic. They were used as obtained, except 1-vinylimidazole, which was distilled (Eb 88 °C) before used. Solvents were purchased from the following suppliers: Dimethylformamide (VWR Chemicals), Acetone (Sigma Aldrich), Methanol (Sigma Aldrich, Chromasolv for HPLC, ≥99,9 %).

### Characterization methods

#### NMR

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a Brücker AVANCE III 600 instrument. Different deuterated solvents were used according to the solubility of the compounds at room temperature. The values of chemical shifts are expressed in ppm and referenced to TMS. The multiplicity of the signals is indicated by the following abbreviations: s (singlet), d (doublet), t (triplet) and m (multiplet).

#### Thermal Analyses

Thermal Gravimetric Analyses were carried out on a Netzsch STA 409 PC apparatus under nitrogen atmosphere between 25 °C and 700 °C at a heating rate of 5 °C.min<sup>-1</sup> using ca. 10 mg samples in alumina crucible.

Differential Scanning Calorimetry measurements were carried out on a NETSCH DSC 204-F1 apparatus. DSC thermograms were recorded on raising the temperature from -120 to 150 °C at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere.

## SEM

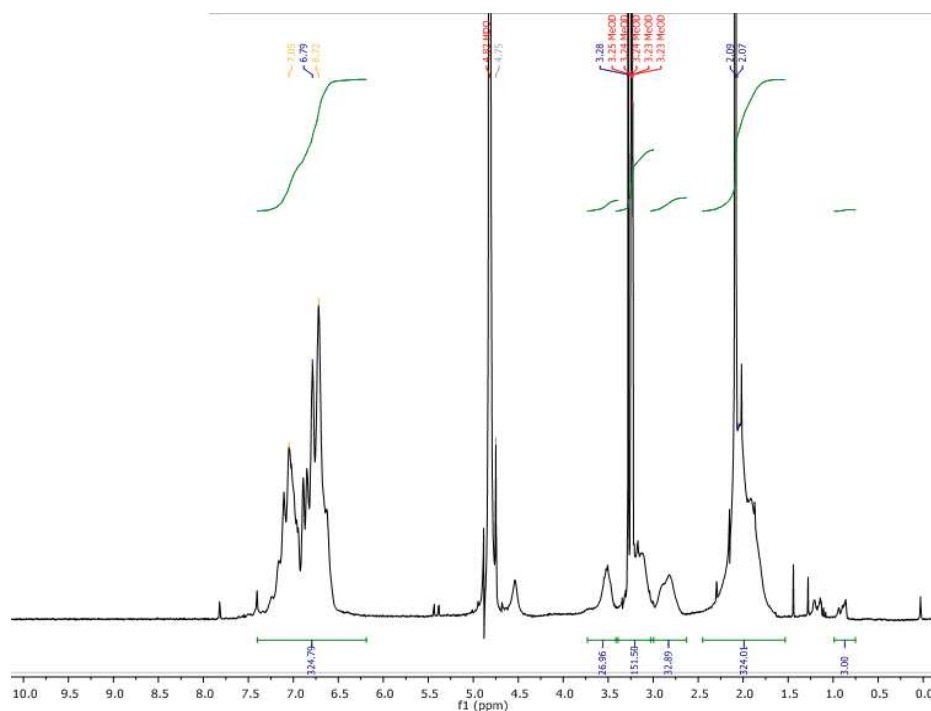
Scanning Electronic Microscopy was carried out on a Hitachi S-4800 microscope.

## Preparation of polymers and membranes

### Synthesis of PILs

#### *Poly(1-vinylimidazole):*

The starting polymer was prepared from 1-vinylimidazole in the presence of azobisisobutyronitrile (AIBN) as a radical initiator according to the literature<sup>1</sup>. Based on <sup>1</sup>H NMR spectrum (Figure 7), the degree of polymerization (DP) was estimated at about 400.



**Figure 7 : <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(1-vinylimidazole)**

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, MeOD,  $\delta$  ppm): 0.97 (m, 6H), 2.07 (m, 4H), 2.90 (m, 1H), 3.19 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 6.81 (m, 2H), 6.94 (m, 2H), 7.14 (m, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, MeOD,  $\delta$  ppm): 42.25, 53.40, 118.01, 130.43, 137.76.

**DSC:** T<sub>g</sub> = 180.3 °C.

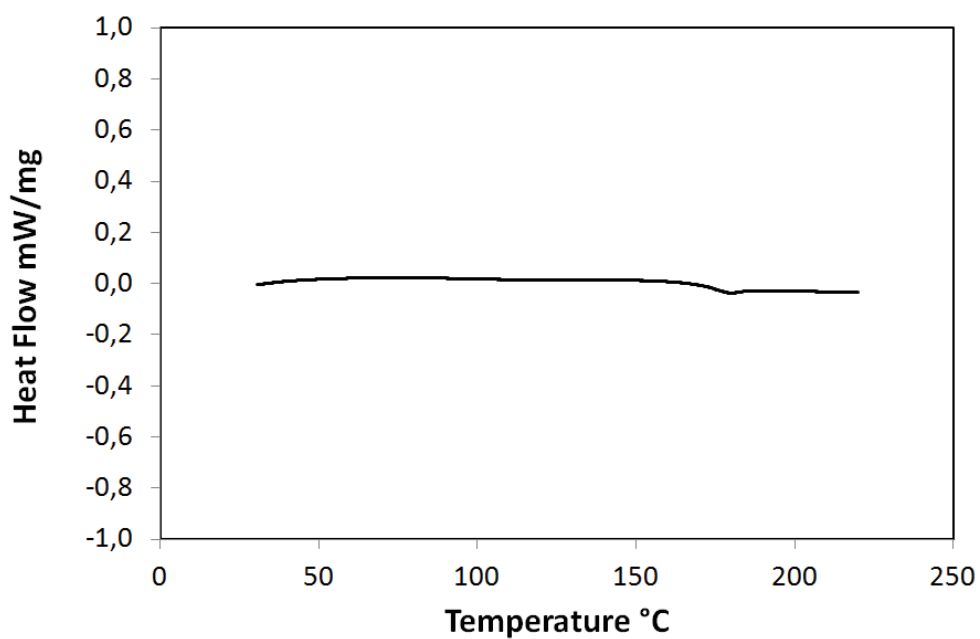


Figure 8 : DSC thermogram of poly(1-vinylimidazole): Tg = 180.3 °C.

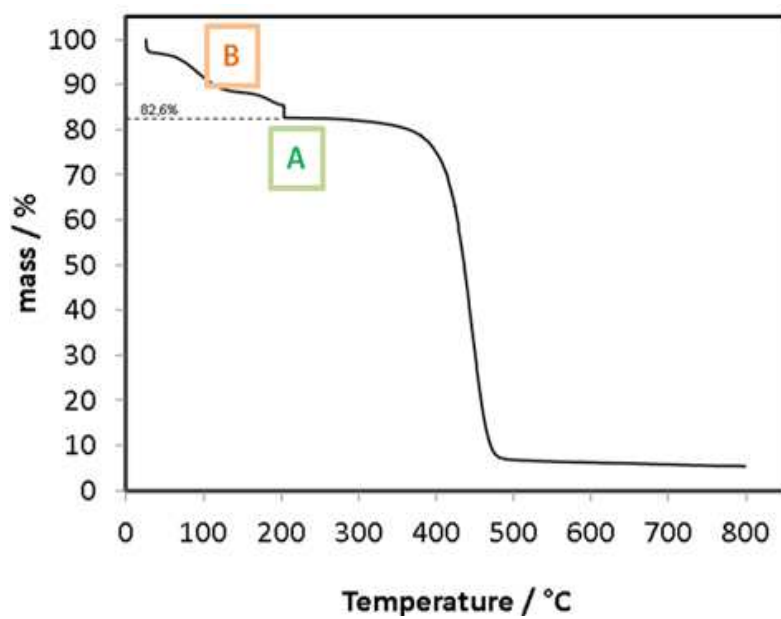


Figure 9 : TGA thermogram of poly(1-vinylimidazole): volatiles (B); degradation at 458°C (A)

## Quaternization reactions

First quaternisation step with allyl bromide.

5.00 g of poly(1-vinylimidazole) were dissolved in 150 mL of DMF. 575 mg of 1- bromopropene were added to the obtained solution. The reaction mixture was heated at 60 °C for 24 h. An orange solution was obtained. 100 mL of water were then added; the organic layer (1- bromopropene) was removed and the aqueous phase was placed in a rotary evaporator at 30 mbar and 65 ° C. The obtained solid was then dried overnight at 50 °C under vacuum. The product was an orange solid.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz, MeOD,  $\delta$  ppm): 1.03 (m, 6H), 2.22 (m, 4H), 3.19 (m, 1H), 4.54 (m, 1H), 4.71 (m, 1H), 5.53 (m, 1H), 6.07 (m, 1H) 6.87 (m, 2H), 7.12 (m, 1H) and 7.43 (m, 1H).

**DSC:** First ascent: Tg 142.7 °C; second ascent: Tg 161.0 °C

**TGA:** degradation at 425.3°C

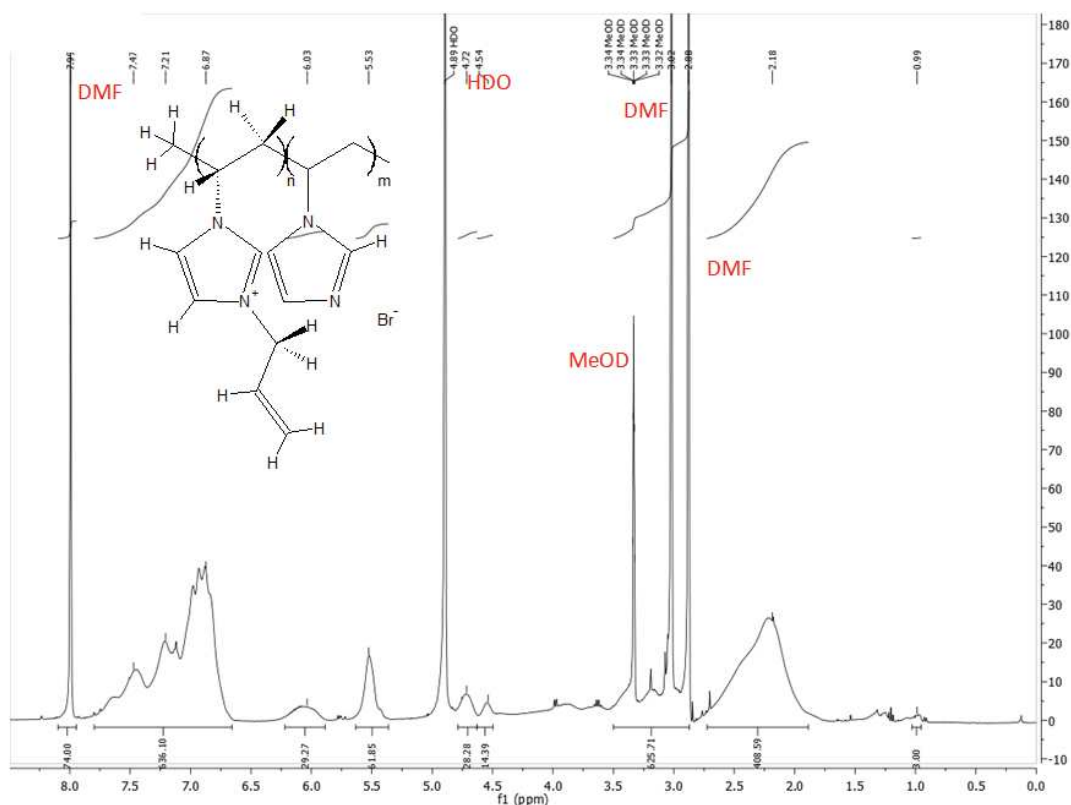
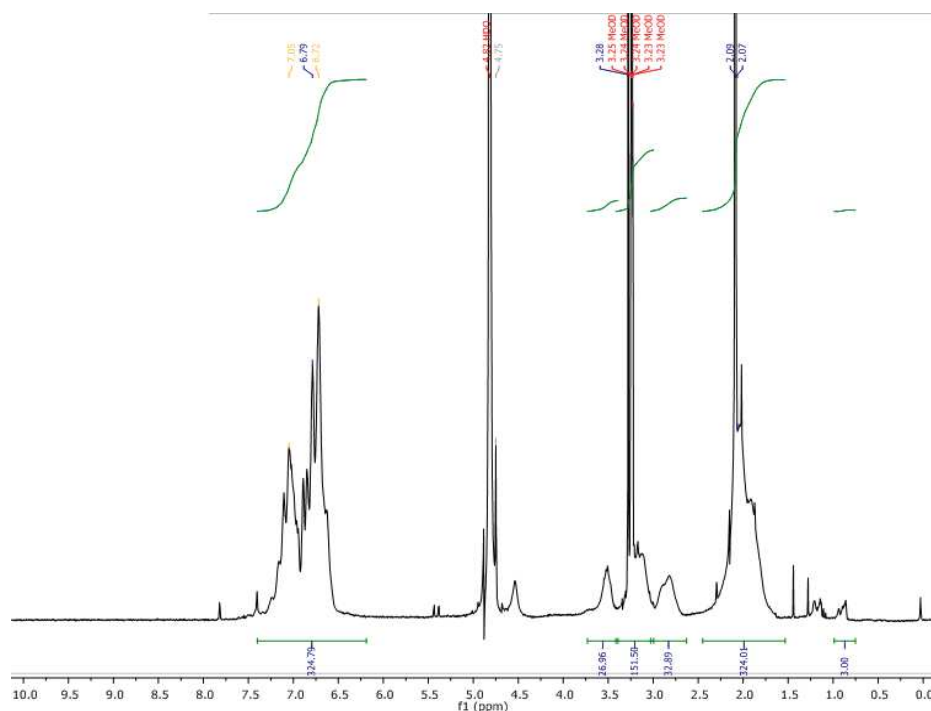


Figure 10 :  $^1\text{H NMR}$  spectrum of allyl functionalized poly(1-vinylimidazolium) bromide.

The extent of quaternization was assessed at 14 % from the area of the multiplet located between 6.77 ppm and 7.83 ppm, corresponding to the three protons of imidazole ring, and that of the broad signal located at 6.03 ppm, corresponding to the proton in C2 position of the al



**Figure 11 : <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(1-vinylimidazole)**

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, MeOD,  $\delta$  ppm): 0.97 (m, 6H), 2.07 (m, 4H), 2.90 (m, 1H), 3.19 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 6.81 (m, 2H), 6.94 (m, 2H), 7.14 (m, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, MeOD,  $\delta$  ppm): 42.25, 53.40, 118.01, 130.43, 137.76.

**DSC:** T<sub>g</sub> = 180.3 °C.

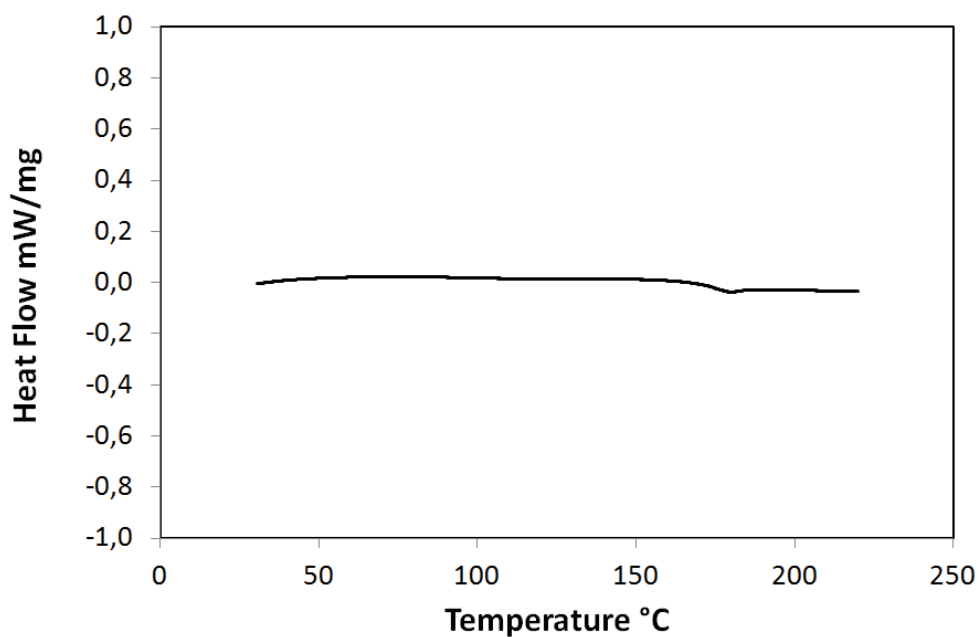


Figure 12 : DSC thermogram of poly(1-vinylimidazole):  $T_g = 180.3\text{ }^\circ\text{C}$ .

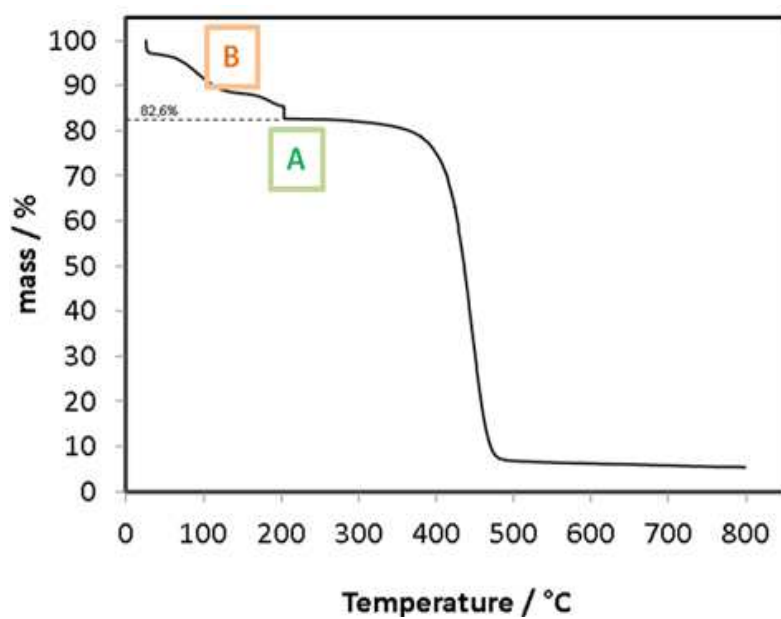


Figure 13 : TGA thermogram of poly(1-vinylimidazole): volatiles (B); degradation at  $458^\circ\text{C}$  (A)

#### Quaternisation step with allyl bromide.

5.00 g of poly(1-vinylimidazole) were dissolved in 150 mL of DMF. 575 mg of 1- bromopropene were added to the obtained solution. The reaction mixture was heated at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h. An orange solution was obtained. 100 mL of water were then added; the organic layer (1-

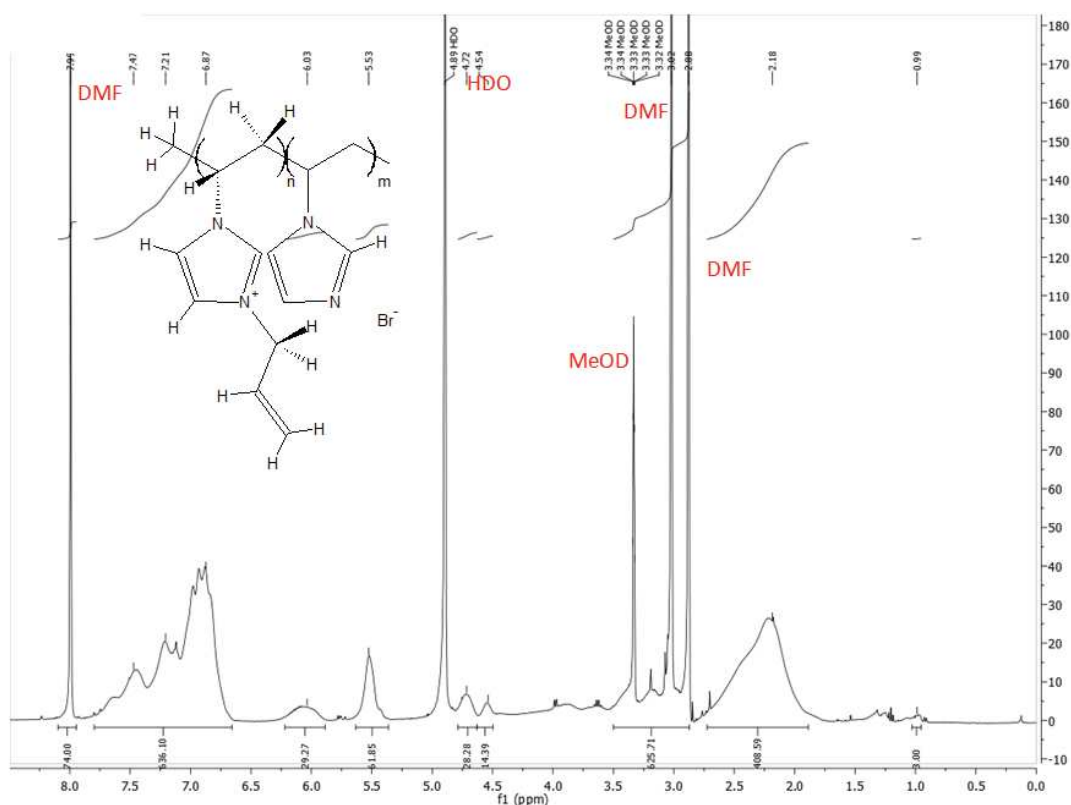


bromopropene) was removed and the aqueous phase was placed in a rotary evaporator at 30 mbar and 65 ° C. The obtained solid was then dried overnight at 50 ° C under vacuum. The product was an orange solid.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, MeOD, δ ppm): 1.03 (m, 6H), 2.22 (m, 4H), 3.19 (m, 1H), 4.54 (m, 1H), 4.71 (m, 1H), 5.53 (m, 1H), 6.07 (m, 1H) 6.87 (m, 2H), 7.12 (m, 1H) and 7.43 (m, 1H).

**DSC:** First ascent: Tg 142.7 °C; second ascent: Tg 161.0 °C.

**TGA:** degradation at 425.3°C.



**Figure 14 : <sup>1</sup>H NMR spectrum of allyl functionalized poly(1-vinylimidazolium) bromide.**

The extent of quaternization was assessed at 14 % from the area of the multiplet located between 6.77 ppm and 7.83 ppm, corresponding to the three protons of imidazole ring, and that of the broad signal located at 6.03 ppm, corresponding to the proton in C2 position of the allyl group (Figure 14)

Differential scanning calorimetry was performed on the Spun-PILs-BMimTFSI and Spun-PILs membranes. Results show in first, after electrospun, the membrane is flexible, because her Tg is around -80 °C, this is typically a value obtained for a flexible membrane. The second information obtained with this DSC, confirm the impregnation inside the membrane, on red curve we observed the Tg, at -80 °C and a second corresponding to the IL BMimTFSI.

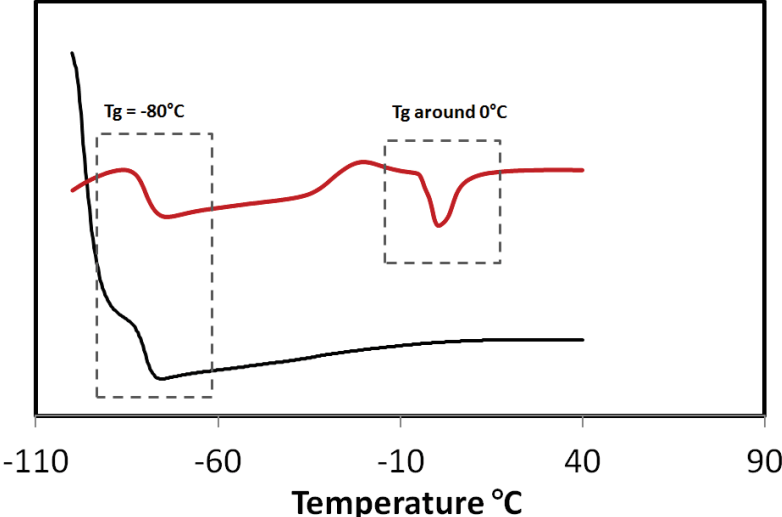


Figure 15 : DSC analysis for membranes electrospun, red curve with impregnation, black curve without impregnation.

## 5 Rappels historiques du transfert d'électron

Tout d'abord, une réaction électrochimique se produit à l'électrode lorsqu'on l'amène à un potentiel différent de son potentiel d'équilibre (surpotentiel  $\eta$ ). Le système oxydo-réducteur évoluera alors vers un nouvel état d'équilibre en modifiant les concentrations d'oxydant et de réducteur. Lors de cette réaction électrochimique, comme pour une réaction chimique, il faut considérer les aspects thermodynamiques et cinétiques de cette réaction. La thermodynamique est par définition l'étude des procédés dans lesquels il y a un transfert d'énergie entre deux états. Alors que la cinétique est concernée par la dynamique du transfert d'un état à un autre. C'est pourquoi lors de l'étude du transfert d'électrons, nous allons dans un premier temps nous intéresser à la constante de vitesse d'une réaction électrochimique et nous montrerons que le transfert d'électrons ne dépend que de cette constante et non du transport de masse. Puis nous tenterons de mettre en évidence l'importance de connaître tous les paramètres mis en jeu lors du transfert d'électrons afin de pouvoir quantifier ce transfert. Pour cela nous expliciteront les formalismes de Butler-Volmer et de Marcus-Husch.

Avant d'étudier le transfert électronique lors d'une réaction électrochimique, nous allons dans un premier temps revoir la cinétique d'une réaction chimique classique. Une réaction chimique s'effectue à une certaine vitesse. Représentons la réaction chimique suivante :



Le passage de A vers B se fait à une certaine constante de vitesse  $k_1$  dans ce sens et  $k_2$  dans l'autre sens, Équation 1. Nous savons que

$$V = k_1[A] - k_2[B]$$

### Équation 1

On constate que  $k$  est une vitesse normalisée selon la concentration, c'est-à-dire que cette vitesse est indépendante de la concentration.

Considérons maintenant une réaction électrochimique, le sens du courant dépend de la valeur du potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode référence : le surpotentiel  $\eta$  apparaît comme un facteur de production des réactions électrochimiques. Ce surpotentiel peut être relié au potentiel normal apparent par la loi de Nernst (Équation 2):



$$\eta = E - E^{10} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}^{\text{sol}}}{C_{\text{Red}}^{\text{sol}}}$$

### Équation 2

Comme pour une réaction chimique on a une constante de vitesse  $k$ , qui est différente selon le sens de la réaction, on a  $k_{\text{ox}}$  et  $k_{\text{red}}$ . Pour la suite de l'étude nous allons voir le transfert d'électrons dans le sens de la réduction. D'après l'équation de Nernst présentée ci-dessus, on peut voir que la surtension dépend d'une différence de potentiel ici représentée par  $E-E_0$ . Car les autres grandeurs rentrant en compte peuvent être considérées comme des constantes. Cette différence de potentiel peut être associée à une **différence d'énergie** et donc à  $\Delta G$ . Sur la Figure 16 nous avons représenté la concentration en molécule rédox et la distance à laquelle une des molécules se trouve de l'électrode. Le transport de cette molécule appelé transport de masse se fait par **effet tunnel** dans le cas d'une molécule à **sphère externe**. Le transfert d'électrons lui est représenté en bleu et se fait à l'électrode. Le vecteur représentant la vitesse ainsi que l'équation associée, nous permet de mettre en évidence que lors d'une réaction électrochimique la vitesse  $k$  est indépendante du profil de la concentration. En effet contrairement au transport de masse, le transport de l'électrons est indépendant de la concentration donc la constante de vitesse  $k$  ne dépend que du transfert électronique.

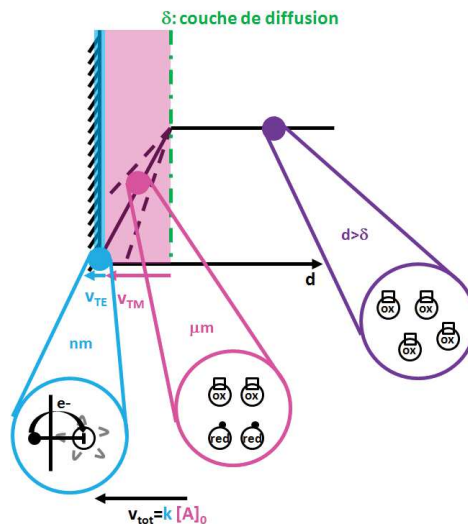


Figure 16 : Représentation du transfert d'électrons par effet tunnel et du transport de masse à l'électrode.

Maintenant que nous avons défini que **le transfert d'électrons ne dépend que de la constante de vitesse k**, nous allons détailler tous les paramètres qui la composent.

En 1905 Julius Tafel a établi une loi empirique qui relie un courant d'électrolyse à une certaine surtension. Puis vingt ans plus tard (1924) **Butler-Volmer** ont formalisé cette relation de cinétique électrochimique. Ils ont postulé que la constante de vitesse k était proportionnelle à la surtension. Plus précisément l'équation de Butler-Volmer relie le courant au potentiel, c'est une équation générale à partir de laquelle vont découler plusieurs expressions de courant en fonction des méthodes utilisées (absence ou présence de convections lors de la mesure (Équation 3):

$$\text{Equation de Butler-Volmer} \quad j = j^{\circ} \left[ \left( \frac{C_{\text{Red}}^{\circ}}{C_{\text{Red}}^{\text{sol}}} \exp \left( \frac{1 - \alpha}{RT} nF \eta \right) - \frac{C_{\text{Ox}}^{\circ}}{C_{\text{Ox}}^{\text{sol}}} \exp \left( -\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) \right] \right]$$

**Équation 3**

Dans cette équation, j est la densité de courant et correspond à l'intensité du courant sur la surface de l'électrode et s'exprime en A/cm. A est l'aire de l'électrode. C\*<sub>ox</sub> et C\*<sub>red</sub> représentent les concentrations de l'oxydant et du réducteur à la surface de l'électrode (à l'endroit où a lieu la réaction électrochimique).

Donc Butler-Volmer a approximé une relation entre la cinétique ( $\Delta G$ ) et le potentiel appliqué. Prenons l'exemple d'une réduction : la variation du potentiel d'électrode,  $\Delta G^0$  de la réaction de transfert électronique, est divisée en deux fractions, une en faveur de la réduction et l'autre en défaveur de l'oxydation. Pour expliciter ce formalisme, sur la Figure 17 on a représenté en noir le chemin emprunté pour passer de l'état d'énergie des réactifs à celui des produits en fonction des coordonnées de réaction. On peut voir que dans le sens de la réduction : la barrière d'activation est diminuée. Ce que postule Butler-Volmer est qu'une certaine fraction appelée  $\alpha$  correspond à l'application du potentiel E à l'électrode et entraîne cette diminution  $\Delta G^0 = E_{ac} + \alpha F(E - E_0)$  Équation 4 (pour l'oxydation on a le phénomène inverse,  $\Delta G^0 = E_{aa} - (1 - \alpha) F(E - E_0)$  Équation 5). On obtient alors deux expressions pour les barrières d'activation anodique et cathodique en fonction du potentiel d'électrode :

$$\Delta G^0 = E_{ac} + \alpha F(E - E_0) \text{ Équation 4}$$

$$\Delta G^0 = E_{aa} - (1 - \alpha) F(E - E_0) \text{ Équation 5}$$

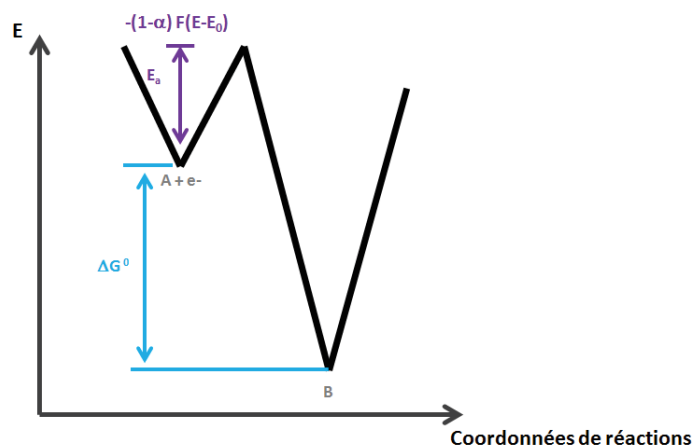


Figure 17 : Représentation du diagramme potentielle d'énergie en fonction des coordonnées de réactions pour une réaction électrochimique.

Cependant, ce que Butler-Volmer a défini n'est qu'un résultat qualitatif et non-quantitatif. Ce formalisme peut être considéré comme **phénoménologique**, car il n'existe pas de justification rigoureuse pour la quantification. Au contraire du modèle de Marcus-Hush décrit au milieu du vingtième siècle (1954). Ce modèle est l'un des premiers et le plus connu décrivant le mécanisme de transfert électronique d'un point de vue quantitatif.

Marcus-Hush a démontré que la barrière d'activation qui accompagne le transfert d'électrons est due à la réorganisation nucléaire qui accompagne le transfert d'électrode. Lors de la réaction de transfert électronique, le transfert d'électrons est infiniment rapide par rapport aux mouvements des atomes. L'énergie d'activation provient donc des énergies de réorganisation. Cette énergie est divisée en deux contributions :

- Les facteurs intramoléculaires qui accompagnent le transfert
- Les changements de solvation pendant le transfert dû au changement de charge sur la molécule.

La Figure 18, correspond au diagramme d'énergie potentielle en fonction des coordonnées de réactions. La première parabole (rose) correspond à l'énergie potentielle du système global,

réactifs et solvants, qui dépendent des positions et des orientations des molécules de solvant environnantes. La seconde parabole (rouge) correspond à l'énergie potentielle du système final après le transfert d'électrons. Par ailleurs, le transfert s'effectue à une certaine position des atomes, respectant ainsi le principe de Franck-Condon. L'énergie de réorganisation dans la théorie de Marcus notée  $\lambda$  est la différence entre  $E_R$  et  $E_P$  et d'un point de vue physique correspond au coût associé à la réorganisation des réactifs en l'absence du transfert électronique. De plus, l'énergie de réorganisation implique également une contribution du solvant comme représentée sur la Figure 18.

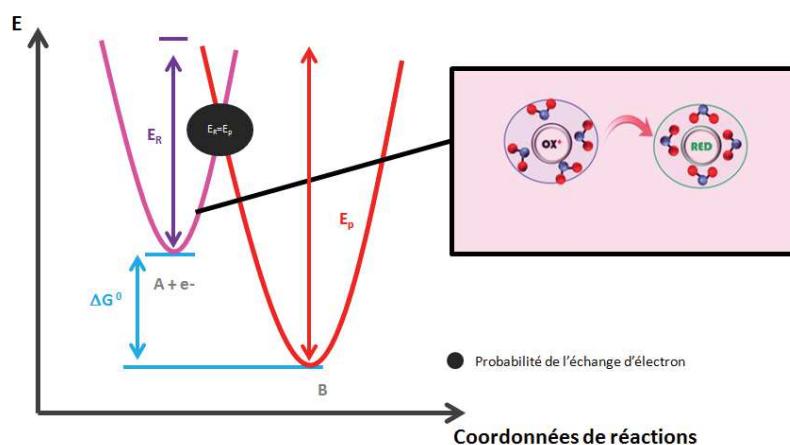


Figure 18 : Profil énergétique du transfert électronique dans le modèle de Marcus.

Dans ce modèle l'expression de la constante de vitesse pour la l'énergie de réorganisation du transfert d'électrons est la suivante (Équation 6):

$$k^0 = A \exp \left( \frac{\lambda + \Delta G^0}{4 \lambda} \right)^2 \quad \text{Équation 6}$$

Enfin, le deuxième paramètre lors de l'étape du transfert électronique sont les effets quantique. Ils sont caractérisés par une intégrale de transfert qui peut s'écrire ( $H_{PR} = (\Phi_P/H/\Phi_R)$  Équation 7):

$$H_{PR} = (\Phi_P/H/\Phi_R) \quad \text{Équation 7}$$

Avec  $\Phi_{P,R}$ , fonctions d'onde des réactifs et des produits.

Finalement, nous avons montré que le transfert d'électrons ne dépend que de la constante de vitesse  $k$ . De plus, cette constante de vitesse est proportionnelle à l'énergie d'activation. Dans un

premier temps, nous avons souligné que les premiers formalismes établis, notamment celui de Butler-Volmer n'étaient pas quantitatif. Au contraire, celui de Marcus-Hush permet d'effectuer une quantification puisqu'il rend compte de tous les paramètres composants la constante de vitesse.



## 6 Généralité sur les ultramicroélectrodes

D'une manière générale, le transport de masse vers l'interface est différent selon la taille de l'électrode (Figure 19). En effet, le transport de masse d'une macroélectrode est linéaire et semi-infini (la couche de diffusion augmente au cours du temps) alors que le transport vers une ultramicroélectrode est hémisphérique et fini (la couche de diffusion est fixe, c'est-à-dire indépendant du temps). La conséquence de ce transport de masse est que la réponse en voltamétrie cyclique sur une ultramicroélectrode sera une sigmoïde alors que la réponse pour une macroélectrode est une courbe avec la présence de pic. Parce que la taille de l'ultramicroélectrode est plus petite que la taille d'une électrode macroscopique, la densité de courant de l'ultramicroélectrode est plus grande (Figure 19). La Figure 19 illustre la réponse en voltamétrie cyclique, l'axe des ordonnées représente la densité de courant.

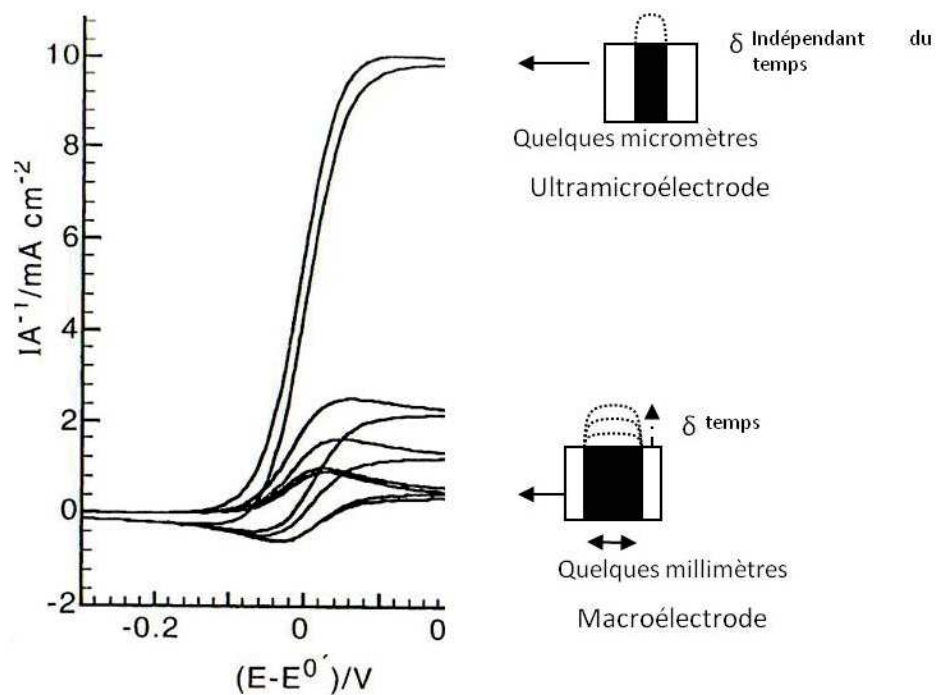


Figure 19 : Modes de transport de masse vers des électrodes de tailles différentes.

Comme la couche de diffusion est indépendante du temps dans une ultramicroélectrode, elle est alors considérée comme dans un état stationnaire. Cependant, le système reste dans un état hors équilibre, un état hors équilibre est décrit lorsqu'il y a un gradient de potentiel. En électrochimie cet état stationnaire s'observe lorsque le courant est indépendant du temps:

$$\frac{di}{dt} = 0 \quad (03)$$

Cette condition est respectée lorsque la couche de diffusion est une constante au cours du temps. C'est le cas pour les mesures sur une électrode à disque tournant et pour les mesures sur des ultramicroélectrodes (selon la fenêtre de temps). Dans le premier type de mesure, l'apport de matière est constant au cours du temps du fait de la convection. Dans le deuxième type de mesure, le profil de diffusion hémisphérique est responsable de cet état stationnaire.

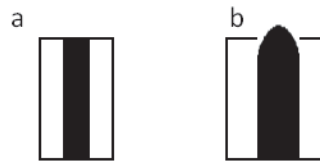
Sachant que :

$$i = \frac{D_{\text{rédox}} \cdot F \cdot A}{\delta} (C_{\text{rédox}}^{\text{solution}} - C_{\text{rédox}}^{\text{élec}}) \quad (04)$$

$F$  (en  $C \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est la constante de faraday,  $A$  (en  $\text{cm}^2$ ) est la surface électrochimiquement active,  $D$  (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion,  $C_{\text{rédox}}^{\text{solution}}$  (en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) est la concentration de la sonde rédox et  $\delta$  (en  $\text{cm}$ ) est la couche de diffusion. Si l'état stationnaire est atteint, alors cette valeur du courant sera constante par rapport au temps. Cependant elle sera dépendante de la concentration à l'électrode. La valeur maximum de ce courant est atteinte lorsque  $C_{\text{rédox}}^{\text{élec}} = 0$ , l'expression du courant devient alors :

$$i^{\text{lim}} = \frac{F \cdot A \cdot D \cdot C_{\text{rédox}}^{\text{solution}}}{\delta} \quad (05)$$

Selon la géométrie de l'électrode, la surface  $A$  et  $\delta$  s'expriment d'une manière différente. Considérons deux cas limites, une géométrie hémisphérique et une géométrie en forme de disque (Figure 20).



**Figure 20 :** Deux formes d’ultramicroélectrodes. a, en forme de disque. b, hémisphérique

le tableau suivant montre l’expression du courant limite en fonction de la géométrie :

<b>Géométrie</b>	<b>Expression du courant limite</b>
<b>disque</b>	$i^{\text{lim}} = 4 . F . D . r . C_{\text{solution}}$
<b>hémisphérique</b>	$i^{\text{lim}} = 2 . \pi . F . D . r . C_{\text{solution}}$

**Tableau 01:** Expression du courant limite en fonction de la géométrie de l’ultramicroélectrode.

# De la chimie moléculaire, supramoléculaire et macromoléculaire des liquides ioniques vers des dispositifs de stockage de l'énergie électrochimique flexibles

## Résumé

Le concept central de cette thèse est de mettre en avant trois grandes propriétés du liquide ionique, c'est à dire ses propriétés structurées et structurantes qui sont complémentaires à leurs propriétés usuelles (conductivité ionique, stabilité thermique, stabilité électrochimique), mais il ne s'agit là que d'une facette du travail. En effet, la synthèse des liquides ioniques rédox est l'un des ancrages fort de ce travail : ainsi des liquides ioniques biredox (porteur de groupements redox à la fois sur l'anion et le cation) ont pu être synthétisés pour la première fois. Cette électro-activité apporte un éclairage nouveau dans le développement d'électrolytes pour les supercondensateurs dont nos capacités spécifiques sont deux à cinq fois plus grandes que les valeurs de la littérature dans le domaine. Parallèlement, des liquides ioniques redox ont été associés à des nanotubes de carbone; les composites obtenus (nommé bucky Gel redox) ont été mis en œuvre avec succès comme matériaux d'électrode pour l'étude des dynamiques des cascades de transferts électroniques et ioniques. Outre l'obtention de ces résultats électrochimiques, les liquides ioniques ont été structurés par synthèse supramoléculaire. Ainsi des liquides ioniques polymérisés ont été obtenus et mis en forme par électrofilage puis testés en tant qu'électrolyte solide dans un dispositif de supercondensateur. Les propriétés électrochimiques de l'ensemble de ces objets liquides ioniques ont fait l'objet d'études approfondies par voltammétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique, cyclages galvanostatiques et microscopie électrochimique à balayage. Les résultats obtenus valident totalement le concept de départ dans le fait jouer sur les chimies moléculaire, supramoléculaire et macromoléculaire des liquides ioniques afin d'améliorer les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie.

**Mots clés :** Liquide ionique rédox, stockage de l'énergie, supercondensateurs, chimie moléculaire et supramoléculaire, électrolytes.

## Molecular, supramolecular and macromolecular chemistry of ionic liquids to electrochemical energy storage devices

### Abstract:

The central concept of this project is to highlight three major ionic liquid properties. It lies on the control of the structured and structuring properties that are considered as complementary to the usual ionic liquids properties (ionic conductivity, thermal stability, electrochemical stability). However, this is a relatively small part of this work. The strong key point is the synthesis of redox ionic liquids. In this work a new biredox ionic liquids (containing redox moieties both on the anion and the cation constituting the ionic liquid) have been successfully synthesized for the first time. This electro-activity opens the development of electrolytes for supercapacitors whose the specific capacity is between two and five times larger than the values found in the literature. Meanwhile, redox ionic liquids have been associated with carbon nanotubes; the obtained composites were implemented as electrode materials for the study of dynamic electron transfer and ionic transfer. Besides these results, ionic liquids have been structured by supramolecular chemistry. Polymerized ionic liquids were obtained, shaped by electrospinning and tested as a solid electrolyte in a supercapacitor system. The electrochemical properties of these components (electrolyte materials or electrode materials) have been extensively studied by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, galvanostatic cycling and scanning electrochemical microscopy. The results completely validate the original concept to take advantage of molecular, supramolecular and macromolecular chemistries of ionic liquids to improve electrochemical energy storage devices.

**Keywords:** Redox ionic liquid, energy storage, supercapacitor, Molecular and supramolecular chemistry, electrolytes.