Etude des dynamiques d'électrolytes à base de liquides ioniques redox pour une application en supercondensateur

Charlotte Bodin

▶ **To cite this version:**

Charlotte Bodin. Etude des dynamiques d'électrolytes à base de liquides ioniques redox pour une application en supercondensateur. Matériaux. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONTS145 . tel-03192713

HAL Id: tel-03192713
https://theses.hal.science/tel-03192713

Submitted on 8 Apr 2021

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

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

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

En Chimie et Physicochimie des Matériaux

École Doctorale Sciences Chimiques Balard 459

Unité de recherche Institut Charles Gerhardt de Montpellier
Equipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie

Etude des dynamiques d'électrolytes à base de liquides ioniques redox pour une application en supercondensateur

Présentée par Charlotte BODIN
Le 14 Novembre 2019

Sous la direction de Frédéric FAVIER et Olivier FONTAINE

Devant le jury composé de

Mme. Deborah JONES, Directrice de recherche, Université de Montpellier	Présidente du jury
M. Dominic ROCHEFORT, Professeur, Université de Montréal	Rapporteur
M. Alexandru VLAD, Professeur, Université Catholique de Louvain	Rapporteur
M. Dodzi ZIGAH, Maitre de conférences, Université de Bordeaux	Examinateur
M. Pierre-Louis TABERNA, Directeur de recherche, CIRIMAT	Examinateur
M. Steven LE VOT, Maitre de conférences, Université de Montpellier	Invité
M. Frédéric FAVIER, Directeur de recherche, Institut Charles Gerhardt de Montpellier	Directeur de thèse
M. Olivier FONTAINE, Maitre de conférences, Université de Montpellier	Co-directeur de thèse

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directeurs de thèse : Olivier Fontaine et Frédéric Favier. Je leur suis reconnaissante de m'avoir donné cette opportunité et de m'avoir guidé au cours de ces trois années. Je les remercie pour leur investissement, leur patience et leur intérêt. Merci Olivier pour ton exigence et ton investissement qui m'a permis d'aller toujours plus loin. Je remercie également Steven Le Vot pour son soutien et sa disponibilité. Cela a été un plaisir pour moi de réaliser cette thèse avec votre accompagnement, et ce sera toujours un plaisir de vous retrouver.

Je remercie Mme Deborah Jones d'avoir accepté de présider ce jury de soutenance de thèse. Je remercie M. Alexandru Vlad et M. Dominic Rochefort pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Je remercie M. Dodzi Zigah et M. Pierre-Louis Taberna pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse.

Je remercie également la Direction Générale de l'Armement (DGA) et le Réseau sur le Stockage de l'Energie Electrochimique (RS2E) pour le financement de mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont apporté leur contribution à ce travail de thèse. Pierre-Louis Taberna et Patrice Simon, merci de m'avoir accueilli au CIRIMAT et formé sur l'EQCM. Merci à mon stagiaire de Master 2, Yann Blandin pour son investissement. Merci à Léa Bernard et Halima Tounkara pour leur soutien dans la synthèse organique de liquides ioniques.

Ces trois années ont été remplies de rencontres et de partages. Pour cela merci aux membres de l'équipe supercap : Pierre le Patron, Mathieu, Rahma, Yachao, Chandra, Khalil, Léo, Tim, Roza, Marion, Roseline, Léa, Halima, Yann, pour tous ces échanges scientifiques et petit-déjeuners ainsi que votre bonne humeur. Merci aussi, pour toutes ces belles soirées à Francesco, Filipo, Pietro, Fatima, Gael, Alice, Carmen, Rafa, Marta, Nico, Paul, Stefano, Svitlana. Merci bien sûr à ceux qui m'ont soutenu pendant ces trois années, pour leurs sourires et leur bienviellance, Alia, Pierre et Aude, ces trois années ont été magiques grâce à vous. Merci à Cathy, Valérie et Marie pour votre bonne humeur et votre accompagnement.

Merci aux copains Chamma pour leur amitié toujours plus forte malgré la distance, et particulièrement Anthony et Florian pour votre présence lors de la soutenance de cette thèse ainsi que pour fêter l'après-thèse.

Evidemment, je tiens à exprimer mes plus chaleureux remerciements à ma fabuleuse famille. A mes frères, merci d'être là toujours près de moi. A mes parents, merci de m'avoir toujours soutenu quelques soit mes projets, mes passions et mes envies. Enfin, je remercie mon chéri, Eric, de m'avoir rejointe à Montpellier pour m'accompagner dans cette nouvelle aventure. Merci pour ton soutien et ta confiance sans faille dans les moments de doutes ou dans la joie.

Bonne lecture.

Sommaire

Glossaire……..……..vii

Introduction…….1

Chapitre 1 : L'émergence des liquides ioniques redox dans les systèmes de stockage de l'énergie électrochimique ……..……....7

1.1 Les propriétés des liquides ioniques redox comme électrolytes actifs 11

1.1.1 La conductivité ionique : le paramètre clé d'un électrolyte 11

1.1.2 La viscosité : une contrainte des liquides ioniques 12

1.1.3 La stabilité électrochimique : déterminante pour la densité d'énergie du système.... 12

1.1.4 La stabilité thermique : déterminante pour la dégradation du système 13

1.1.5 Propriété des liquides ioniques redox par rapport aux liquides ioniques classiques... 13

1.2 Synthèse et fonctionnalisation des liquides ioniques redox 14

1.2.1 Réaction de quaternisation 16

1.2.2 La sulfonation : fonctionnalisation d'anion 16

1.2.3 L'échange d'ions 17

1.3 Emergence des électrolytes actifs pour le stockage de l'énergie 18

1.3.1 L'augmentation de la solubilité des espèces redox dans les batteries à flux circulant (RFB) 19

1.3.1.1 La batterie à flux circulant : le fonctionnement 19

1.3.1.2 Les problématiques 20

1.3.1.3 Les liquides ioniques redox : quelle alternative ? 22

1.3.2 L'augmentation de la densité d'énergie des supercondensateurs 23

1.3.2.1 Verrou technologique des supercondensateurs 23

1.3.2.2 Stratégies pour augmenter de la densité d'énergie des EDLC 24

1.3.2.1 Comportement électrochimique d'un dispositif à base d'électrolyte redox 25

1.3.2.2 Electrolytes redox reportés dans la littérature 26

1.3.2.3 Problématiques liées à l'ajout de molécules redox dans l'électrolyte 30

1.3.3 Les batteries lithium : les navettes redox pour prévenir la surcharge 32

1.3.3.1 Principe de fonctionnement 32

1.3.3.2 Conditions requises pour le liquide ionique redox 33

1.4 Conclusion : utilité des liquides ioniques redox 35

1.5 Références 36

Chapitre 2 : Les modèles électrochimiques classiques comme base pour la compréhension des dynamiques des liquides ioniques redox……...47

2.1 Partie expérimentale : synthèse et méthodes de caractérisations du liquide ionique biredox 50

2.1.1 Synthèse du liquide ionique biredox $AQPFS^-$ $TEMPOMIm^+$ 50

2.1.2 Synthèse du liquide ionique $BMIm^+$ $TFSI^-$ 51

2.1.3 Préparation des électrodes de carbone 51

2.1.4 Caractérisations électrochimiques 52

2.2 Description des phénomènes électrochimiques du liquide ionique biredox selon leurs distances caractéristiques 52

2.2.1 Electrochimie sur des électrodes planes de carbone vitreux 52

2.2.2 Formalisme des phénomènes électrochimiques sur une électrode plane 56

2.2.2.1 Détermination de l'épaisseur de la couche diffuse (modèle de Gouy-Chapman) 57

2.2.2.2 Probabilité du transfert électronique selon la distance à l'électrode (théorie de Marcus-Hush) 59

2.2.2.3 Distance de diffusion des molécules redox (loi de Fick) 62

2.2.3 Cas limites : influence d'une deuxième paroi d'électrode sur les distances caractéristiques des différents phénomènes électrochimiques 65

2.2.4 Electrochimie des électrodes de carbone en oignons à porosité macrométrique..... 72

2.2.5 Electrochimie des électrodes de carbone PICA à porosité méso et micrométrique. ... 74

2.3 Conclusion 77

2.4 Références 79

Chapitre 3 : Processus non diffusionnel de molécules anioniques à base d'anthraquinone menant à une grande rétention dans la porosité……..83

3.1 Partie expérimentale : synthèse et méthodes de caractérisation du liquide anionique redox 86

3.1.1 Synthèse du liquide anionique redox $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ 87

3.1.2 Préparation des électrolytes : sels et solvant 88

3.1.3 Caractérisations électrochimiques 88

3.1.3.1 Voltamétrie cyclique sur électrode plane 88

3.1.3.2 Voltamétrie cyclique avec des électrodes de carbone poreux 89

3.1.3.3 Mesures de rétention dans la porosité et d'autodécharge 90

3.1.4 Mesures avec une microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM) 91

3.2 Augmentation de la capacité spécifique d'un supercondensateur grâce au liquide anionique redox en milieu acétonitrile 92

3.3 Etude de l'interface entre une électrode plane et un électrolyte contenant le liquide anionique redox $AQTFSI^-$ $BMIm^+$ 95

3.3.1 Système non diffusionnel mis en évidence par des mesures de voltamétrie cyclique 95

3.3.2 Mise en évidence par EQCM d'interactions entre l'$(AQTFSI)^-$ et l'électrode dépendante du sel support pendant la réduction de la molécule. 98

3.4 Évaluation de la rétention du liquide ionique redox dans la porosité du carbone 106

3.4.1 Démonstration de la rétention des molécules $(AQTFSI)^-$ dans la porosité du carbone par voltamétrie cyclique.... 106

3.4.2 Mécanismes d'autodécharge d'un liquide ionique redox confiné dans les pores d'un carbone.... 109

3.5 Conclusion 115

3.6 Références.....116

Chapitre 4 : Etude du transfert de masse de cations à base de TEMPO et limite du modèle diffusionnel face à la migration……..……119

4.1 Partie expérimentale : synthèse et méthodes de caractérisation du $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$. 122

4.1.1 Synthèse du liquide cationique redox $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ 122

4.1.2 Mesures de conduction et conductivité des électrolytes étudiés.... 124

4.1.3 Caractérisations électrochimiques.... 124

4.1.3.1 Voltamétrie cyclique sur ultra microélectrode (UME).... 124

4.1.3.2 Voltamétrie cyclique avec des électrodes de carbone poreux en dispositif 2 électrodes.... 125

4.2 Mise en évidence par EQCM de l'absence d'interactions entre le $(TEMPOIm)^+$ et l'électrode pendant l'oxydation de la molécule 126

4.3 Corrélations entre les propriétés physico-chimiques des électrolytes à base de $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ 128

4.3.1 Comparaison des coefficients de diffusion du TEMPO commercial et du $(TEMPOIm)^+ TFSI^-$ de synthèse 128

4.3.2 Influence de la viscosité et la conductivité molaire sur le coefficient de diffusion apparent 131

4.3.3 Impact du coefficient de diffusion sur la charge électrique d'une électrode poreuse 135

4.4 Quantification du nombre d'aller-retour de la molécule $(TEMPOIm)^+ TFSI^-$ et de son impact sur l'efficacité coulombique. 137

4.4.1 Détermination du temps d'un aller-retour de la navette redox $(TEMPOIm)^+ TFSI^-$ 138

4.4.2 Corrélation entre l'efficacité coulombique d'un supercondensateur et le nombre d'aller-retour d'une navette redox 140

4.4.3 Généralisation des résultats pour la détermination des conditions nécessaires à la limite de l'effet de navette redox 144

4.5 Diffusion du liquide ionique biredox dans la porosité du carbone : analyse de l'autodécharge d'un supercondensateur 145

4.6 Limite du modèle de diffusion pour décrire le $TEMPOIm^+ TFSI^-$ 149

4.6.1 L'effet du confinement de l'électrolyte sur la diffusion 150

4.6.2 La migration du $TEMPOIm^+ TFSI^-$ 151

4.7 Conclusion 155

4.8 Références 157

Conclusion..... 161

Annexe..... 165

Résumé..... 171

Glossaire

Molécules

ACN	Acétonitrile
$AgBF_4$	Tetrafluoroborate d'argent
AgI	Iodure d'argent
$AgNO_3$	Nitrate d'argent
Ag_2SO_4	Sulfate d'argent
AQ	Anthraquinone
AQDS	Acide 9,10-anthraquinone-2,7-disulfonique
$AQPFS^-$	2-methyloxaphenylperflurosulfonate-anthraquinone
$(AQTFSI)^-$	Anthaquinone-2-sulfonyl-trifluoromethanesulfonimide
Biredox	Liquide ionique redox comprenant les molécules $AQPFS^-$ et $TEMPOMIm^+$
$BMIm^+$	1-butyl-3-méthylimidazolium
$Cu(MeCN)_4$	Tetrakis(acetonitrile)copper(I)
DDB	2,5-di-tertbutyl-1,4-diméthoxybenzène
DHAQ	2,6-dihydroxyanthraquinone
DMC	Carbonate de diméthyle
EC	Carbonate d'éthylène
$EMIm^+$	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EV	Ethyl viologen
FcNCl	(ferrocenylmethyl)trimethylammonium chloride
$FcNTf^-$	Ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide
HBF_4	Acide tétrafluoroborique
HPF_6	Acide hexafluorophosphorique
HQ	Hydroquinone
HSO_3	Hydrogénosulfite
HV	Heptyl viologen

$K_3Fe(CN)_6$	Ferricyanure de potassium
KI	Iodure de potassium
$LiFePO_4$	Phosphate de fer lithié
Li^+ $TFSI^-$	Lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide
MIm^+	Methylimidazole
MnO_2	Dioxyde de manganèse
MV	Methyl viologen
$NaBF_4$	Tetrafluoroborate de sodium
$NaPF_6$	Hexafluorophosphate de sodium
NEt_4^+ BF_4^-	Tetraéthylammonium tetrfluoroborate
NH4(CF3SO3)	Ammonium trifluoromethanesulfonate
PC	Carbonate de propylène
PF_6^-	Anion perfluoré
PFS^-	Anion 2-methyloxaphenylperflurosulfonate
PTFE	Polytetrafluoroethylene
PV	Pentyl viologen
PVdF	Fluorure de polyvinylidène
PYR_{14}	1-butyl-1-methylpyrrolidinium
RuO_2	Dioxyde de ruthénium
$SnSO_4$	Sulfate d'étain
SO_3	Trioxyde de soufre
TEA	Triéthylammonium
TEMPO	2,2,6,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxyl
$TEMPOIm^+$	4-methylimidazolium-2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl
$TEMPOMIm^+$	Methylimidazolium-p-xylyloxa-2,2,6,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxyl
TFSI (ou Tf_2N)	bis(trifluorométhanesulfonyl)imide
TMSBr	Bromotrimethylsilane
$VOSO_4$	Sulfate de vanadyle

Acronymes

BET	Théorie de Brunauer, Emmett et Teller pour la détermination de la surface spécifique par mesure d'adsorption d'un gaz à la surface d'un matériau
CO	Carbone en oignons (Carbon Onion)
CV	Voltamétrie cyclique (Cyclic voltametry)
EC redox	Condensateur à double couche électrochimique avec un électrolyte contenant des molécules redox
EDLC	Condensateur à double couche électrochimique (Electrochemical Double Layer Capacitor)
EQCM	Microbalance à cristal de quartz électrochimique (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)
GC	Carbone vitreux (Glassy Carbon)
GCD	Mesure en mode galvanostatique (charge/décharge à courant constant)
LIB	Batterie lithium ion (Lithium-Ion Battery)
OCV	Potentiel à Circuit Ouvert (Open Circuit Voltage)
PICA	Carbone commercial PICACTIF
RFB	Batterie à flux circulant (Redox Flow Battery)
RQCM	Microbalance à cristal de quartz électrochimique (Research Quartz Crystal Microbalance)
RT	Température ambiante (Room temperature)
TSIL	Liquide ionique à fonction spécifique (Task-Specific Ionic Liquids)
UME	Ultramicroélectrode

Symboles

A	Paramètre d'ajustement	
A_1	Aire sous la courbe relative à la paroi 1	m^2
A_2	Aire sous l'intersection des courbes relatives aux parois 1 et 2	m^2
$[AQTFSI^-]$	Concentration en $AQTFSI^-$	$mol.cm^{-3}$
$[AQTFSI^{3-}]$	Concentration en $AQTFSI^{3-}$	$mol.cm^{-3}$
B	Paramètre d'ajustement dépendant du coefficient de diffusion	
C	Concentration	$mol.l^{-1}$
C_0	Concentration initiale dans l'électrolyte	$mol.m^{-3}$
C_c	Concentration en espèces consommées	$mol.m^{-3}$
C_{nc}	Concentration en espèces non consommées	$mol.m^{-3}$
C_p	Capacité	F
d	Distance	cm
D	Coefficient de diffusion	$cm^2.s^{-1}$
D_{app}	Coefficient de diffusion apparent	$cm.s^{-1}$
d_{EDLC}	Distance caractéristique de la double couche électrochimique	m
D_{meso}	Coefficient de diffusion apparent tenant compte de la porosité et tortuosité de l'électrode	$cm.s^{-1}$
d_{TE}	Distance caractéristique du transfert électronique	m
d_{TM}	Distance caractéristique du transfert de masse	m
e	Charge de l'électron	C
E	Potentiel vs Ag/Ag^+	V
E^0	Potentiel d'un couple redox vs Ag/Ag^+	V
ΔE	Tension de cellule	V
ΔE_p	Différence entre les potentiels correspondants aux pics de courant anodique et cathodique	V
Δf	Variation de fréquence de résonance du quartz	Hz
Δf_{norm}	Variation de fréquence de résonance du quartz normalisé	Hz
Δf_1	Variation de fréquence de résonance du quartz dans un liquide par rapport à celle dans l'air	Hz

f_q	Fréquence de résonance fondamentale du quartz dans l'air	Hz
ΔG^0	Energie libre	eV
$i_{4\ A\text{-}R}$	Courant correspondant à 4 allers-retours d'une molécule redox entre deux électrodes	$A.g^{-1}$
i_l	Courant limite	A
i_p	Courant du pic	A
i_p ox	Courant du pic d'oxydation	A
J	Flux d'une espèce	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
k	Constante de cellule	cm^{-1}
k_0	Constante de vitesse	$cm.s^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
k_{ET}	Constante de vitesse du transfert électronique	$cm.s^{-1}$
K_p	Constante d'équilibre du précurseur	-
Δm	Variation de masse	kg
N	Nombre d'aller-retour de la molécule redox	-
n	Quantité de matière	mol
n^0	Concentration initiale des ions dans l'électrolyte	$mol.cm^{-3}$
[ox]	Concentration en oxydant	$mol.cm^{-3}$
Q	Charge	C
Q_{SW}	Charge moyenne du dispositif	$C.g^{-1}$
R	Résistance	Ω
R_m	Constante universelle des gaz parfait	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
r	Rayon de l'ultramicroélectrode	cm
[red]	Concentration en réducteur	$mol.cm^{-3}$
r_{sol}	Rayon solvaté de l'espèce redox	m
S	Aire de l'électrode	m^2
S_q	Surface active du piézoélectrique	m^2
T	Température	K
t	Temps de diffusion	s
t_2	Temps de diffusion (pour parcourir deux fois la longueur de la couche de diffusion)	s

t_c	Temps de charge (pour parcourir la longueur de la couche de diffusion)	s
t_t	Temps de charge (pour parcourir N aller-retour entre les électrodes)	s
V	Volume de pores	cm^{-3}
V(t)	Potentiel au temps t	V
V(t=0)	Potentiel au temps t = 0 s	V
V_s	Volume de la solution	m^{-3}
x	Distance de l'électrode	cm
z	Charge des ions	-

Symboles grecs

α	Constante dépendante de la permittivité et de la température de l'environnement	
β	Facteur d'atténuation	$Å^{-1}$
δ	Epaisseur de la couche de diffusion	cm
ε	Permittivité du milieu	$F.m^{-1}$
ε_0	Permittivité du vide	$F.m^{-1}$
ε/τ	Constante relative à la porosité et la tortuosité	-
η	Viscosité de l'électrolyte	mPa.s
η_L	Viscosité du liquide en contact avec l'électrode	Pa.s
λ	Energie de réorganisation	eV
Λ	Conductivité molaire	$S.m^2.mol^{-1}$
μ_q	Module de cisaillement du quartz	Pa
ν	Vitesse de balayage en potentiel	$V.s^{-1}$
κ	Paramètre relatif à l'épaisseur de la double couche électrochimique	cm^{-1}
κ_{el}	Coefficient de transmission électronique	-
κ_{el}^{0}	Coefficient de transmission électronique à la surface de l'électrode	-
Λ	Conductivité ionique molaire	$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
ρ_L	Densité du liquide en contact avec l'électrode	$kg.m^{-3}$
ρ_q	Densité du quartz	$kg.m^{-3}$
σ	Conductivité ionique	$S.cm^{-1}$
τ_{EDLC}	Temps caractéristique de la double couche électrochimique	s
τ_{TE}	Temps caractéristique du transfert électronique	s
τ_{TM}	Temps caractéristique du transfert de masse	s
υ_n	Fréquence de vibration nucléaire	s^{-1}
ϕ	Potentiel électrostatique	eV
ϕ_0	Potentiel électrostatique à l'électrode	eV

Introduction : problématiques des électrolytes redox dans les supercondensateurs

Les électrolytes sont au cœur des batteries et des supercondensateurs et leur rôle premier est de conduire les ions, même si leurs spécifications sont en fait plus complexes : stabilité chimique, grande tension de cellule, conductivité élevée. Cependant, selon la conception des molécules qui composent le cation et/ou l'anion, leur fonction pourrait s'étendre.

Dans le domaine des supercondensateurs, la densité d'énergie est une limite technologique. [1] L'approche principale est la fabrication de nouveaux matériaux d'électrodes à caractère purement capacitif (EDLC) ou à caractère pseudocapacitif [2, 3] (c'est-à-dire un phénomène faradique avec une signature EDLC). Une nouvelle stratégie commence à apparaître dans la littérature qui consiste à ajouter des molécules redox à l'électrolyte pour participer au stockage de charge, on parlera d'EC redox. [4-7] Par exemple, Frackowiak *et al.*[8] ont mis au point un électrolyte aqueux redox avec de l'iodure de potassium et du sulfate de vanadyle. Ce dispositif utilise une membrane sélective ionique pour éviter la recombinaison des espèces redox. Néanmoins le coût de cette membrane est élevé. Plus récemment, pour éviter l'utilisation d'une membrane couteuse, Chun *et al.* [9] ont utilisé des couples de viologènes et d'halogénures dans un électrolyte aqueux en jouant sur les propriétés d'adsorption de ces molécules avec les électrodes. Malgré cette promesse d'augmenter les densités énergétiques, l'utilisation d'électrolyte redox fait face à deux limites clairement identifiées : (i) la diffusion des molécules redox diminuent l'efficacité coulombique et énergétique et (ii) l'autodécharge est importante. Evanko *et al.*[10] situent particulièrement bien ces questions et ciblent les pistes les plus prometteuses rapportées dans la littérature.

L'une de ces possibilités est l'utilisation de liquides ioniques biredox.[11, 12] C'est-à-dire des molécules dont l'anion et le cation sont fonctionnalisés par des molécules redox de sorte que les ions de l'électrolyte contribuent au stockage des charges. L'avantage de cette approche est que les liquides ioniques redox sont des molécules volumineuses pour lesquelles le transfert de masse est lent. De plus, elles sont confinées dans la porosité de l'électrode. Cette stratégie d'inhibition des effets d'autodécharge et de navette, par confinement ionique, est intéressante et représente une alternative au stockage par électrolyte redox. Pour aller plus loin et comprendre quel sont les leviers pour limiter la diffusion et l'autodécharge, ce travail de thèse s'est concentré sur l'étude des dynamiques des électrolytes à base de liquides ioniques redox pour une application en supercondensateur.

Le développement des liquides ioniques redox est abordé au chapitre 1. Si les synthèses des liquides ioniques redox détaillées dans ce manuscrit n'ont pas été réalisées par mes soins, nous aborderons tout de même les quelques synthèses les plus couramment utilisées pour fonctionnaliser un liquide ionique avec une molécule redox. La synthèse de ces molécules est importante car elle offre de nombreuses possibilités de fonctionnalisation ce qui impacte fortement les propriétés finales du liquide ionique redox. Les propriétés clés influençant l'électrolyte sont sa conductivité ionique et sa stabilité électrochimique. Les liquides ioniques sont intéressants pour une utilisation comme électrolyte, or les caractéristiques d'un liquide ionique redox sont les mêmes que le liquide ionique « classique » (les plus étudiés dans la littérature). Néanmoins, les liquides ioniques redox sont plus volumineux, plus visqueux que ces liquides ioniques classiques. La fonction redox, qui nous intéresse, permet son utilisation pour des applications très diverses. Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur les utilisations en tant qu'électrolyte pour le stockage de l'énergie et plus particulièrement des supercondensateurs.

L'utilisation d'un liquide ionique biredox (2 couples redox) permet de doubler la capacité spécifique d'un supercondensateur. Le chapitre 2 se focalise sur la compréhension des dynamiques électrochimiques permettant cette augmentation, trois carbones ont été étudiés le carbone vitreux (GC), le carbone en oignons (CO) et le carbone activé poreux (PICA). La surface plane de l'électrode GC permet de déterminer facilement la dynamique de la double couche électrochimique, le transfert d'électrons et le transport de masse. Les formalismes associés à ces mécanismes électrochimiques sont bien connus de la littérature. Les modèles de Gouy-Chapman, Marcus-Hush et Fick seront étudiés pour modéliser la distance d'influence de, respectivement, le potentiel de la double couche, la probabilité de transfert électronique et la concentration en espèces redox consommées en fonction de la distance. A partir de ces modèles, l'impact d'une seconde paroi sur ces mécanismes électrochimiques peut être représenté simplement. Ces deux parois représentent la taille d'un pore et l'effet de confinement de l'électrolyte est quantifié en termes de distance d'influence du paramètre susnommé. L'impact de la porosité dans les électrodes de carbone est ensuite étudié expérimentalement en deux temps. Tout d'abord, la tortuosité (macropore) est ajoutée par l'incorporation d'oignons de carbone aux électrodes. Cette structure est plus complexe qu'une surface plane et induit un mécanisme électrochimique différent, notamment pour le transport de masse dans une zone de diffusion restreinte. Ensuite, avec un carbone activé micro et mésoporeux complexe, la double couche électrochimique, le transfert d'électrons et le phénomène de transport de masse n'ont pas pu être distingués. Pour mieux comprendre les

interactions de chaque liquide ionique redox, ils ont été étudiés séparément : le liquide redox anionique dans le chapitre 3 et le liquide redox cationique dans le chapitre 4.

Le liquide ionique redox présenté dans le chapitre 3 est à base d'anthraquinone greffée sur un anion du type bis(trifluoromethylsulfonyl)imide et son contre ion est un butylméthylimidazolium ($(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$). Ce chapitre se concentre sur l'étude des interactions spécifiques du liquide anionique redox avec l'électrode dans l'optique de limiter la diffusion des molécules et donc l'autodécharge. Le liquide ionique $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$, dissous à faible concentration dans l'acétonitrile ($2 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$), permet malgré tout d'augmenter d'un tiers la capacité spécifique du dispositif. Cette augmentation est due à une surconcentration de la molécule dans la porosité de l'électrode de carbone. Le comportement de la molécule $(AQTFSI)^-$, fortement dépendant de l'environnement de la molécule, permet d'obtenir une grande rétention du liquide anionique redox dans la porosité de l'électrode.

Le liquide cationique redox étudié a un comportement complètement différent. La molécule, présentée dans le chapitre 4, se constitue d'un cation imidazolium greffé sur une molécule de TEMPO, le $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$. Ce liquide cationique redox a un comportement diffusionnel, c'est-à-dire qu'il diffuse hors des pores de l'électrode de carbone pour aller réagir à l'autre électrode. Ce phénomène de navette redox a été quantifié et nous montrerons que l'efficacité coulombique se dégrade (70 %) après 4 « allers-retours » des molécules redox entre les électrodes. La diffusion est également étudiée dans les pores lorsque l'électrode est chargée pour observer le comportement diffusionnel des molécules pendant l'autodécharge du système. Ces quantifications (dans l'électrolyte et les pores du carbone) se basent sur le modèle de Fick, représentant la diffusion dans un milieu continu. Or ce modèle ne correspond pas à la réalité, puisque que la tortuosité et la porosité de l'électrode sont négligées et qu'un effet de migration du $(TEMPOIm)^+$ est également observé. Si l'équation de Nernst-Planck permet de formaliser le phénomène de migration, il ne permet pas de comprendre complètement les courbes obtenues.

Finalement, s'il ne répond pas à toutes nos questions, le formalisme utilisé, pour allier théorie et expérimentation, a permis d'aller toujours plus loin dans la compréhension des interactions des liquides ioniques redox comme électrolyte pour le stockage de l'énergie.

Références

1. Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M., Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011,** 334, (6058), 928-935.

2. Brousse, T.; Bélanger, D.; Long, J. W., To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society* **2015,** 162, (5), A5185-A5189.

3. Long, J. W.; Bélanger, D.; Brousse, T.; Sugimoto, W.; Sassin, M. B.; Crosnier, O., Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes. *MRS Bulletin* **2011,** 36, (7), 513-522.

4. Hu, L.; Shi, C.; Guo, K.; Zhai, T.; Li, H.; Wang, Y., Electrochemical Double-Layer Capacitor Energized by Adding an Ambipolar Organic Redox Radical into the Electrolyte. *Angewandte Chemie International Edition* **2018,** 57, (27), 8214-8218.

5. Park, J.; Kumar, V.; Wang, X.; Lee, P. S.; Kim, W., Investigation of Charge Transfer Kinetics at Carbon/Hydroquinone Interfaces for Redox-Active-Electrolyte Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017,** 9, (39), 33728-33734.

6. Frackowiak, E.; Meller, M.; Menzel, J.; Gastol, D.; Fic, K., Redox-active electrolyte for supercapacitor application. *Faraday Discussions* **2014,** 172, (0), 179-198.

7. 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* **2011,** 50, (7), 1699-1701.

8. Frackowiak, E.; Fic, K.; Meller, M.; Lota, G., Electrochemistry Serving People and Nature: High-Energy Ecocapacitors based on Redox-Active Electrolytes. *ChemSusChem* **2012,** 5, (7), 1181-1185.

9. Chun, S.-E.; Evanko, B.; Wang, X.; Vonlanthen, D.; Ji, X.; Stucky, G. D.; Boettcher, S. W., Design of aqueous redox-enhanced electrochemical capacitors with high specific energies and slow self-discharge. *Nature Communications* **2015,** 6, 7818.

10. Evanko, B.; Boettcher, S. W.; Yoo, S. J.; Stucky, G. D., Redox-Enhanced Electrochemical Capacitors: Status, Opportunity, and Best Practices for Performance Evaluation. *ACS Energy Letters* **2017,** 2, (11), 2581-2590.

11. Mourad, E.; Coustan, L.; Freunberger, S. A.; Mehdi, A.; Vioux, A.; Favier, F.; Fontaine, O., Biredox ionic liquids: electrochemical investigation and impact of ion size on electron transfer. *Electrochimica Acta* **2016,** 206, 513-523.

12. Bodin, C.; Mourad, E.; Zigah, D.; Le Vot, S.; Freunberger, S. A.; Favier, F.; Fontaine, O., Biredox ionic liquids: new opportunities toward high performance supercapacitors. *Faraday Discussions* **2018,** 206, (0), 393-404.

Chapitre 1.

L'émergence des liquides ioniques redox dans les systèmes de stockage de l'énergie électrochimique

Table des matières

1.1 Les propriétés des liquides ioniques redox comme électrolytes actifs 11

1.1.1 La conductivité ionique : le paramètre clé d'un électrolyte 11

1.1.2 La viscosité : une contrainte des liquides ioniques 12

1.1.3 La stabilité électrochimique : déterminante pour la densité d'énergie du système 12

1.1.4 La stabilité thermique : déterminante pour la dégradation du système 13

1.1.5 Propriété des liquides ioniques redox par rapport aux liquides ioniques classiques ... 13

1.2 Synthèse et fonctionnalisation des liquides ioniques redox 14

1.2.1 Réaction de quaternisation 16

1.2.2 La sulfonation : fonctionnalisation d'anion 16

1.2.3 L'échange d'ions 17

1.3 Emergence des électrolytes actifs pour le stockage de l'énergie 18

1.3.1 L'augmentation de la solubilité des espèces redox dans les batteries à flux circulant (RFB) 19

1.3.1.1 La batterie à flux circulant : le fonctionnement 19

1.3.1.2 Les problématiques 20

1.3.1.3 Les liquides ioniques redox : quelle alternative ? 22

1.3.2 L'augmentation de la densité d'énergie des supercondensateurs 23

1.3.2.1 Verrou technologique des supercondensateurs 23

1.3.2.2 Stratégies pour augmenter de la densité d'énergie des EDLC 24

1.3.2.1 Comportement électrochimique d'un dispositif à base d'électrolyte redox 25

1.3.2.2 Electrolytes redox reportés dans la littérature 26

1.3.2.3 Problématiques liées à l'ajout de molécules redox dans l'électrolyte..... 30

1.3.3 Les batteries lithium : les navettes redox pour prévenir la surcharge 32

1.3.3.1 Principe de fonctionnement 32

1.3.3.2 Conditions requises pour le liquide ionique redox 33

1.4 Conclusion : utilité des liquides ioniques redox..... 35

1.5 Références..... 36

Un liquide ionique redox est un liquide ionique fonctionnalisé avec une molécule redox qui va alors apporter des propriétés oxydantes ou réductrices au liquide ionique. En toute rigueur, un liquide ionique redox possède la même définition qu'un liquide ionique, s'ajoutant le critère redox. Il est donc défini comme un sel, c'est-à-dire constitué uniquement de cations et d'anions, liquide à une température inférieure à 100 °C.

Il est intéressant de noter que l'émergence des liquides ioniques redox est proche de celle des liquides ioniques dits stables dans l'eau. En effet, c'est au début des années 1990, que les chercheurs ont réalisé les nombreuses possibilités qu'offraient les liquides ioniques avec la formulation de liquides ioniques stables dans l'eau.[1, 2] A la même période, les liquides ioniques redox émergèrent, ils étaient alors appelés « semi-solides » et avaient des structures chimiques proches des organométalliques. Il a fallu attendre les années 2000 pour voir apparaitre les premiers liquides ioniques redox avec des structures chimiques très proches des liquides ioniques classiques.[3]

Concernant la structure chimique, il existe de nombreuses combinaisons possibles entre les différents ions.[4, 5] Seulement quelques ions parmi les plus couramment étudiés sont représentés figure 1.

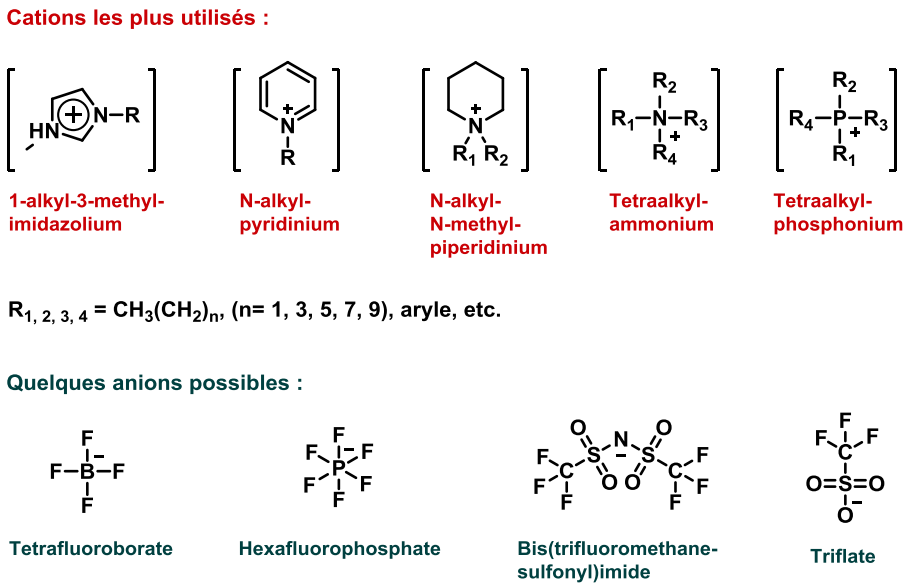


Figure 1 : Liquides ioniques typiquement utilisés. Reproduction depuis un article de Stark *et al.*[6]

Les liquides ioniques et plus particulièrement ceux liquides à température ambiante font l'objet de nombreuses recherches pour des applications très variées.[7-10] Leurs propriétés en font de très bons candidats pour une application dans le domaine du stockage de l'énergie électrochimique.[11-13] A l'instar des liquides ioniques classiques, les liquides ioniques redox sont des sels de choix pour diverses applications, même si ce sont des applications de niches par rapport aux liquides ioniques classiques.

Dans ce chapitre, l'intérêt de l'utilisation des liquides ioniques redox sera montré en détaillant leurs propriétés intéressantes pour le stockage de l'énergie. Ces propriétés sont très dépendantes du choix des ions et donc de la synthèse de la molécule. Or les liquides ioniques offrent des possibilités infinies en termes de synthèse et de fonctionnalisation. Ces possibilités entre en concordance avec la volonté des chercheurs de fonctionnaliser les dispositifs de stockage pour améliorer chaque composant du système. Les liquides ioniques redox sont une classe de liquide ionique émergente qui répond à un besoin d'amélioration des performances dans les systèmes de stockage et plus particulièrement les condensateurs à double couche électrochimique (EDLC). La deuxième partie de ce chapitre montrera en quoi les liquides ioniques redox peuvent répondre à ce besoin.

1.1 Les propriétés des liquides ioniques redox comme électrolytes actifs

L'intérêt de l'utilisation des liquides ioniques redox porte sur le fait que leurs propriétés sont les mêmes que celles des liquides ioniques dits classiques. Or ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour une utilisation en tant qu'électrolyte dans les systèmes de stockage de l'énergie. Cette partie décrit donc les propriétés des liquides ioniques et d'une façon un peu plus large, les propriétés importantes pour un électrolyte.

1.1.1 La conductivité ionique : le paramètre clé d'un électrolyte

Au-delà des propriétés de volatilité très faible et ininflammabilité intéressantes d'un point de vue sécuritaire, l'un des paramètres clés d'un électrolyte est sa conductivité ionique. En effet, la fonction principale d'un électrolyte étant d'assurer le transport des ions, il est donc primordial d'avoir un électrolyte avec une bonne conductivité ionique. Les liquides ioniques ont l'avantage, par rapport au solvant traditionnel, d'avoir une conductivité intrinsèque et ne

requièrent pas l'ajout d'un sel support. La conductivité d'un liquide ionique pure dépend de la mobilité des ions, influencée par la taille des ions, l'affinité des ions et plus particulièrement la viscosité.[14] En réalité, la variation de conductivité selon la composition des liquides ioniques peut être essentiellement attribuée à la variation de viscosité.[15] Une importante viscosité et une grande taille d'ions diminue la mobilité des ions, donc la conductivité ionique. La conductivité ionique des liquides ioniques est comprise entre 0,1 et 20 $mS.cm^{-1}$ et peut atteindre 150 $mS.cm^{-1}$ pour les électrolytes possédant une forte concentration en ions. [16]

1.1.2 La viscosité : une contrainte des liquides ioniques

La grande viscosité des liquides ioniques est un inconvénient pour des applications en électrochimie, car elle se traduit par une forte résistance au sein des dispositifs. Cela est d'autant plus vrai pour les liquides ioniques redox, car les molécules sont plus volumineuses. Le coefficient de diffusion des molécules redox reflète la viscosité de l'électrolyte. La proportionnalité inverse entre le coefficient de diffusion et la viscosité est décrite par l'équation de Stokes-Einstein.[17] La viscosité est gouvernée par un ensemble d'interactions dont la capacité du liquide ionique à former des liaisons hydrogène, la force des interactions de Van der Waals, des interactions électrostatiques, du recouvrement des orbitales π-π.[18] La délocalisation des charges, notamment sur l'anion joue un rôle sur la diminution de la viscosité. Par exemple, l'anion $TFSI^-$ dont la charge est délocalisée entre les deux groupes sulfoxydes, forme des interactions H···F moins fortes que pour des anions perfluorés (PF_6^-).[9] Pour diminuer la viscosité des liquides ioniques, il est possible de travailler sur la synthèse ou d'ajouter des cosolvants, ce qui peut toutefois diminuer l'intérêt de l'utilisation du liquide ionique.[19]

1.1.3 La stabilité électrochimique : déterminante pour la densité d'énergie du système

La large fenêtre de stabilité électrochimique des liquides ioniques, vraisemblablement la même que celle des liquides ioniques redox, est une autre propriété qui contribue à en faire de très bons candidats pour une utilisation en électrolyte. Elle peut atteindre 4 V et plus, mais elle est fortement dépendante de la pureté du liquide ionique. L'oxygène de l'air peut fortement affecter la fenêtre électrochimique, Borrosse-Antle *et al.* montrent qu'elle varie de 4 V à 3,2 V en présence d'air dans le cas du 1-Ethyl-3-methylimidazolium

bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($EMIm^+$ $TFSI^-$).[7] La présence d'eau dans le liquide ionique est également néfaste pour la stabilité électrochimique des liquides ioniques.[20] Compton *et al.* ont étudié son impact sur 12 liquides ioniques différents.[21] Ils rapportent que la quantité d'eau contenue dans le liquide ionique dépend principalement de l'anion et que dans tous les cas, la fenêtre de stabilité électrochimique diminuait avec l'augmentation de la teneur en eau dans le liquide ionique. L'augmentation de la quantité d'eau a aussi pour effet de diminuer la viscosité et d'augmenter la conductivité.

1.1.4 La stabilité thermique : déterminante pour la dégradation du système

La plupart des liquides ioniques présentent une grande stabilité thermique (température de dégradation à 440 °C et température de transition vitreuse à -90 °C pour le $BMIm^+$ $TFSI^-$).[22, 23] Une haute température de décomposition permet une plus grande plage d'utilisation en température. La température de décomposition des liquides ioniques diminue avec l'augmentation de l'hydrophilicité de l'anion, le séchage des liquides ioniques améliorerait donc leur stabilité thermique.[21] Huddleston *et al.* suggèrent une stabilité relative selon l'anion : PF_6^- > $TFSI^-$ > BF_4^- > halogénures.[16] A l'inverse, Kroon *et al*. suggèrent que le $TFSI^-$ est plus stable que le PF_6^-, toutefois ils confirment que les halogénures sont responsables d'une forte diminution de la stabilité thermique. La température de décomposition dépend également du type de cation. La tendance observée est la décroissance suivante : phosphonium > imidazolium > tetraalkylammonium ≈ pyrrolidinium.[24]

1.1.5 Propriété des liquides ioniques redox par rapport aux liquides ioniques classiques

Un liquide ionique redox dépend fortement du choix des ions et des molécules redox qui configureront ses propriétés. Par comparaison entre les mêmes ions fonctionnalisés et non fonctionnalisés avec une molécule redox, un liquide ionique redox est plus volumineux qu'un liquide ionique classique. Les ions plus volumineux ont une mobilité plus faible. Le liquide ionique redox est plus visqueux et moins bon conducteur ionique qu'un liquide ionique « classique ». La stabilité électrochimique du liquide ionique redox est vraisemblablement la même qu'un liquide ionique classique. L'intérêt du liquide ionique redox est qu'il apporte des propriétés oxydoréductrices. Toutefois, la présence d'eau peut générer des réactions irréversibles avec certaines molécules redox.

La grande variabilité des propriétés physicochimiques des liquides ioniques est liée à leur structure chimique ce qui rend possible la synthèse sur mesure d'un liquide ionique. Cette facilité de synthèse permet également une fonctionnalisation simple des liquides ioniques avec les propriétés souhaitées comme la fonction redox.

1.2 Synthèse et fonctionnalisation des liquides ioniques redox

Le concept de délibérément ajouter une fonctionnalité à la structure des liquides ioniques pour créer des liquides ioniques à fonction spécifique (en anglais : TSIL pour Task-Specific Ionic Liquids) a été formellement introduit en 2002.[25] Toutefois, la fonctionnalisation n'est pas un concept nouveau puisque Murray *et al.* rapportent, en 1997, la synthèse de complexes de ruthénium pour obtenir des liquides ioniques redox.[26] Ces liquides ioniques à fonction spécifique peuvent être définis comme des liquides ioniques dans lesquels un groupe fonctionnel ou plusieurs (figure 2) sont liés par liaison covalente au cation ou à l'anion (ou aux deux) constitutifs du liquide ionique. Appliqués à notre cas, ces groupes fonctionnels sont des molécules redox.

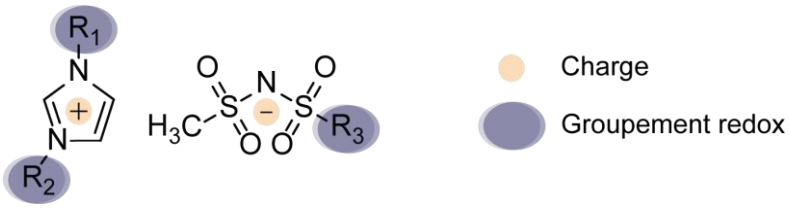


Figure 2 : Possibilités de fonctionnalisation d'un liquide ionique basée sur l'exemple d'un cation imidazolium et d'un anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. $R_{1, 2, 3}$ représentent les molécules redox greffées sur les ions.

La fonctionnalisation des liquides ioniques leur apporte une réactivité, qui, considérée avec leur non-volatilité, en fait des réactifs liquides, c'est-à-dire avec une mobilité bien plus grande que dans un réactif solide. C'est cette combinaison de caractéristiques qui fait l'intérêt des TSIL.

L'incorporation d'un groupe redox sur un ion est généralement un processus à plusieurs étapes. Par conséquent, un certain nombre de questions doivent être prises en compte dans la planification de la synthèse de l'ion. Le premier est le choix du noyau cationique. Le noyau

des cations des TSIL peut être aussi simple qu'un seul atome tel que N, P ou S, comme dans les ions ammonium, phosphonium ou sulfonium, respectivement, ou le noyau de l'ion peut être (et est souvent) un hétérocycle comme l'imidazole ou la pyridine. Les choix faits à cet égard joueront un rôle important dans les propriétés chimiques et physiques du sel obtenu. Par exemple, les liquides ioniques incorporant des cations phosphonium présentent généralement la plus grande stabilité thermique, mais possèdent aussi généralement des points de fusion plus élevés que les sels des autres cations.[27]

Le choix du solvant est également une préoccupation dans la synthèse. Les précurseurs doivent être solubilisés dans un solvant commun pour permettre la réaction de synthèse. La solubilité ou non des produits de synthèse est également déterminante notamment pour extraire le produit d'intérêt et éliminer les impuretés. Le toluène et l'acétonitrile sont les solvants les plus largement utilisés. [4]

Dans le cas d'un TSIL portant un cation fonctionnalisé, le choix de l'anion qui sera finalement un élément du liquide ionique est particulièrement important. Peut-être plus que tout autre facteur, il semble que l'anion du liquide ionique exerce un degré significatif de contrôle sur les solvants moléculaires (eau, éther, etc.) avec lequel le liquide ionique va former des systèmes à deux phases. Par exemple, les sels de nitrate sont typiquement miscibles à l'eau et ceux de l'hexafluorophosphate ne le sont pas ; ceux du tétrafluoroborate peuvent ou non l'être, selon la nature du cation. Certains anions comme l'hexafluorophosphate sont soumis à l'hydrolyse à des températures plus élevées, tandis que ceux comme le bis(trifluorométhylsulfonyl)amide ne le sont pas, mais sont beaucoup plus coûteux. De plus, le cation du sel utilisé pour effectuer toute métathèse anionique est important. Bien que les sels de potassium, de sodium et d'argent soient couramment utilisés à cette fin, l'utilisation des sels d'ammonium dans l'acétone est souvent l'approche la plus pratique et la moins coûteuse.

Dans cette partie, nous aborderons 3 types de synthèses (i) la quaternisation (ii) l'échange d'ions et (iii) la sulfonation. Ces trois synthèses sont parmi les plus utilisées pour la fonctionnalisation de liquides ioniques de par leur simplicité de mise en œuvre. Il existe bien sûr de nombreuses autres méthodes très bien décrites dans le livre édité par Welton et Wasserscheid, « Ionic Liquids in Synthesis ».[4]

1.2.1 Réaction de quaternisation

La formation des cations d'un liquide ionique peut se faire soit par protonation avec un acide libre, soit par quaternisation d'une amine, d'une phosphine ou d'un sulfure. Le procédé d'alkylation pour former des sels d'halogénures présente les avantages suivants : (i) une large gamme d'halogénoalcanes bon marché est disponible et (ii) les réactions de substitution se déroulent généralement en douceur à des températures raisonnables. De plus, les sels d'halogénures formés peuvent être facilement convertis en sels avec d'autres anions. Bien que cette section se concentre sur la réaction des halogénoalcanes simples avec l'amine, des chaînes latérales plus complexes peuvent être ajoutées. La quaternisation des amines et des phosphines avec des halogénoalcanes est connue depuis de nombreuses années, mais le développement des liquides ioniques a conduit à plusieurs développements récents dans les techniques expérimentales utilisées pour la réaction. En général, la réaction peut être effectuée à l'aide de chloroalcanes, de bromoalcanes et d'iodoalcanes, les conditions de réaction requises devenant progressivement plus douces dans l'ordre Cl → Br → I, comme cela peut être attendu pour les réactions de substitution nucléophile. Les sels fluorés ne peuvent pas être formés de cette manière. La température et le temps de réaction sont très dépendants de l'agent alkylant utilisé, les chloroalcanes étant les moins réactifs et les iodoalcanes les plus réactifs. La réactivité des halogénoalcanes diminue aussi généralement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. En principe, les réactions de quaternisation sont extrêmement simples : l'amine (ou phosphine) est mélangée avec l'agent alkylant désiré, puis le mélange est brassé et chauffé.

Un grand nombre de liquides ioniques à fonctions spécifiques ont été préparés à partir de 1-méthyl-1-butylimidazole et de 1-méthyl-1-imidazole. La plupart de ces liquides ioniques ont été préparés par quaternisation des imidazoles mentionnés avec un halogénure d'alkyle fonctionnalisé pour obtenir les halogénures d'imidazolium fonctionnalisés correspondants avec un rendement généralement bon. [4, 28]

1.2.2 La sulfonation : fonctionnalisation d'anion

La sulfonation est une méthode qui permet d'introduire un groupement sulfonique $–SO_3H$ dans une molécule, par liaison directe carbone-soufre. La sulfonation est l'étape de base pour

pouvoir ensuite fonctionnaliser une molécule par un anion. Par exemple avec une déprotonnation de la molécule pour obtenir un anion $–SO_3^-$ ou par substitution nucléophile après une chlorosulfonation pour obtenir un groupement $TFSI^-$.

La sulfonation par SO_3 ou par acide sulfurique peut être considérée comme une réaction d'addition. L'agent de sulfonation est la molécule de SO_3. L'atome de souffre, puissamment électrophile, engendre le mécanisme suivant :

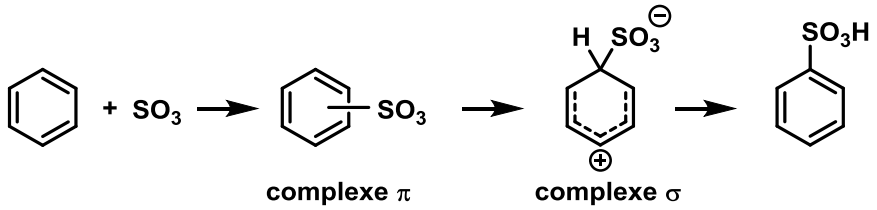


Figure 3 : Mécanisme de réaction de sulfonation sur un cycle aromatique. Reproduction depuis un article de Marcou.[29]

Lors de la sulfonation de dérivés aromatiques, la position du groupe sulfonate sur le carbone dépend de la nature des substituants présents sur le noyau. L'attaque électrophile est plus facile sur les carbones dont la densité électronique est la plus élevée. Sur le cycle anthraquinonique, la sulfonation est orientée en position β, les carbones en position α sont désactivés du fait de la présence des groupes carbonylés (accepteurs d'électrons).[4, 29]

La sulfonation directe est la méthode la plus courante même s'il existe d'autres méthodes de sulfonation par échange comme la substitution d'un halogène ou par oxydation des sulfures.

1.2.3 L'échange d'ions

L'échange d'ions d'un liquide ionique peut se faire selon deux réactions : la réaction directe d'un sel d'halogénure avec un acide de Lewis ou la formation d'un liquide ionique par métathèse de l'anion. Dans cette partie, seule la seconde méthode est présentée, car c'est celle que nous utilisons pour la synthèse de nos liquides ioniques redox.

La réaction de métathèse est généralement réalisée dans de l'eau ou dans des mélanges eau/méthanol avec un acide (tel que HPF_6 ou HBF_4), un sel métallique (tel que $AgNO_3$, $AgBF_4$ ou Ag_2SO_4), un métal alcalin (tel que $NaBF_4$, LiTFSI ou $NaPF_6$) ou un sel d'ammonium ($NH_4(CF_3SO_3)$). La phase organique (liquide ionique redox) est extraite et les impuretés halogénées sont retirées par nettoyages successifs dans l'eau. Dans le cas des sels d'argent, la faible solubilité du sel (ex : AgI) dans le solvant permet sa séparation par simple filtration et l'élimination des solvants permet d'isoler des liquides ioniques de très haute pureté avec des rendements élevés. Cette méthode reste la plus efficace pour la synthèse des liquides ioniques miscibles dans l'eau, mais elle est limitée par le coût élevé des sels d'argent. Il est plus aisé de synthétiser des liquides ioniques insolubles tel que $EMIm^+ PF_6^-$.[4, 28]

Ces méthodes de synthèse nous permettent de fonctionnaliser à la fois le cation et l'anion, donc, par simple métathèse, de disposer de liquide ionique monoredox ou biredox. Ce liquide ionique redox doit répondre à des objectifs différents selon son application.

1.3 Emergence des électrolytes actifs pour le stockage de l'énergie

Les liquides ioniques redox sont utilisables dans de nombreux domaines d'applications, figure 4, des panneaux photovoltaïques[30, 31] à l'étude de capteurs biologiques.[32]

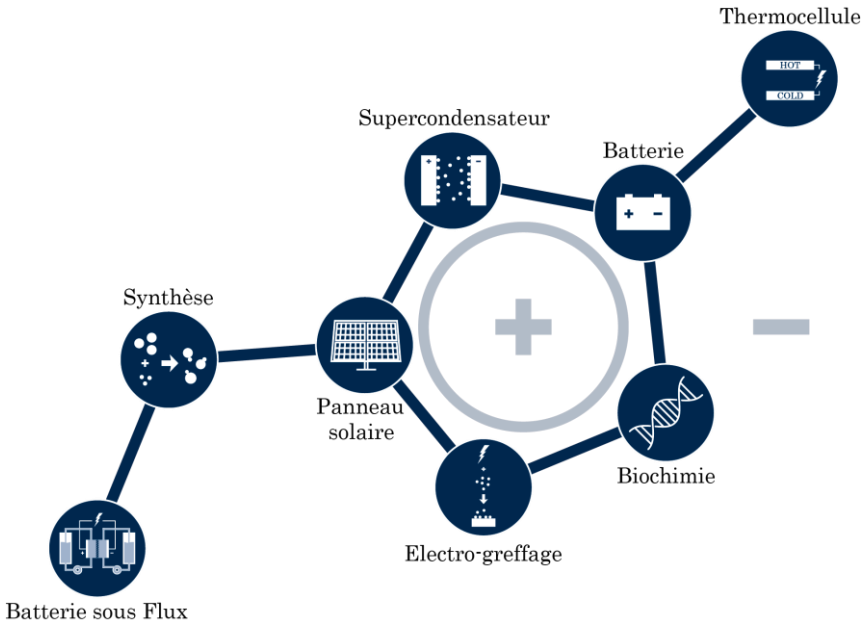


Figure 4 : Illustration résumant les différents domaines d'application des liquides ioniques redox.

Si les liquides ioniques redox sont présents dans de nombreux domaines d'études différents, cette partie se focalisera sur les systèmes de stockage de l'énergie électrochimique. Dans ces systèmes, l'apport des liquides ioniques redox est différent selon chaque application. Dans cette partie, nous détaillerons leur intérêt dans les batteries à flux circulant. Ensuite, leur introduction dans le domaine des supercondensateurs sera plus largement détaillée, ce dispositif étant celui utilisé au cours de cette thèse. La dernière application décrite dans ce chapitre permet de mettre en évidence le fait qu'un inconvénient dans un système, l'effet de navette redox dans les supercondensateurs, peut être un atout dans un autre système, en l'occurrence les batteries lithium-ion.

1.3.1 L'augmentation de la solubilité des espèces redox dans les batteries à flux circulant (RFB)

Les batteries à flux circulant (RFB pour Redox Flow Batteries) sont des systèmes à mi-chemin entre le principe de la batterie (système réversible) et celui de la pile à combustible (flux de l'électrolyte). S'il existe aujourd'hui des systèmes de batteries à flux circulant industrialisés, ce type de batterie est encore peu utilisé.

1.3.1.1 La batterie à flux circulant : le fonctionnement

Une configuration de batterie typique des RFB est schématisée à la figure 5. Une batterie à flux circulant comprend trois composants principaux, deux réservoirs d'électrolyte séparés et une cellule électrochimique. La cellule électrochimique est constituée de deux chambres électrolytiques qui sont isolées par une membrane échangeuse d'ions. Les électrodes (typiquement du feutre de carbone poreux ou papier carbone) sont immergées dans des électrolytes électrochimiquement actifs. Les molécules redox dissoutes dans les électrolytes liquides sont stockées dans des réservoirs contenant l'électrolyte redox appelé "posolyte" et "negolyte" pour les électrodes positives et négatives respectives. Le posolyte et le negolyte sont pompés simultanément jusqu'à la cellule électrochimique pour procéder à des réactions électrochimiques. Dans le processus de charge, l'énergie est stockée par la réduction du negolyte et l'oxydation du posolyte tandis que lors du processus de décharge, l'énergie est délivrée par l'oxydation du negolyte et la réduction du posolyte. Au cours du processus de charge/décharge, des anions ou des cations de l'électrolyte de base ou des contres-ions d'espèces redox agissent comme porteurs de charge pour traverser la membrane et permettre

l'équilibre des charges. Une membrane idéale devrait avoir une conductivité ionique élevée pour permettre le bon transfert de charge, mais empêcher le croisement d'espèces redox.[33]

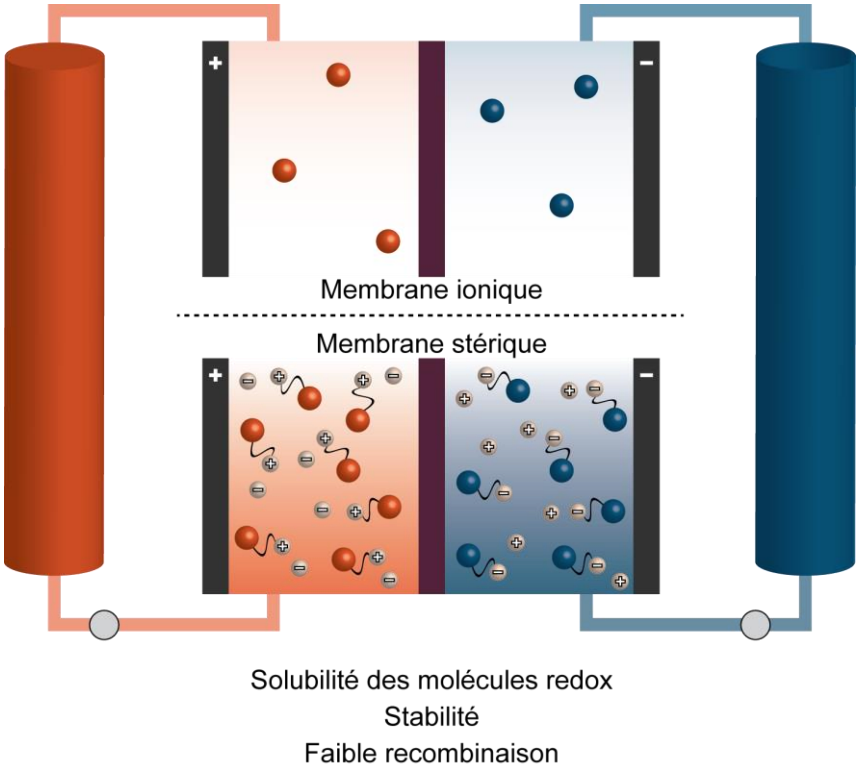


Figure 5 : Représentation schématique d'une cellule RFB avec des molécules redox (partie haute) et avec des liquides ioniques redox (partie basse), et les avantages associés à l'utilisation des liquides ioniques redox.

Le principal avantage de l'utilisation de ces batteries sous flux est leur habilité à être dimensionnée selon le besoin en puissance et en énergie séparément, ce qui permet de réduire le coût du stockage. Pour augmenter l'énergie, il suffit d'augmenter la taille et/ou le nombre de réservoir d'électrolyte, ce qui n'a pas d'impact sur la puissance. Pour ajuster la puissance sans affecter l'autonomie (ou énergie), c'est la configuration de la cellule électrochimique qui sera modifiée.

1.3.1.2 Les problématiques

Si ces systèmes de batterie à flux circulant n'ont pas explosé dans l'industrie du stockage, c'est parce qu'ils restent de nombreuses problématiques à résoudre, la première étant le coût de ces systèmes encore trop élevé (USD$ 300 – 800 kWh^{-1}).[43, 45] Les principaux paramètres ayant une incidence sur la rentabilité des RFB sont (i) la tension de cellule limitée des

systèmes aqueux (ii) la solubilité limitée des espèces redox (iii) le coût élevé des membranes échangeuses d'ions.

La grande majorité des batteries à flux circulant utilise des électrolytes aqueux. Les milieux organiques sont également étudiés, mais posent d'autres problèmes. Les membranes efficaces pour avoir une bonne séparation des posolytes et negolytes ont tendance à se dégrader rapidement dans les milieux organiques. L'une des conséquences néfastes, comme pour tous systèmes de stockage électrochimique aqueux, est la limite de la tension de cellule à 1,23 V (limite théorique) pour éviter la décomposition de l'eau.

La solubilité maximale d'une espèce redox est proportionnelle à la capacité théorique, elle est déterminante pour maximiser la densité d'énergie délivrée par la batterie. Les systèmes aqueux rapportés sont de plus en plus performants et montrent des solubilités supérieures à 2 $mol.l^{-1}$. Cependant, de telles solubilités sont toujours insuffisantes pour obtenir des densités d'énergie comparable aux batteries lithium-ion usuelles.

L'augmentation de la solubilité des espèces redox en milieux aqueux ces dernières années vient de la fonctionnalisation des molécules redox. Cette fonctionnalisation permet d'augmenter l'hydrophilicité des molécules utilisées et la solubilité en milieux aqueux. L'utilisation d'espèces chargées à grande concentration pourrait permettre de s'affranchir de sel support permettant ainsi une plus grande solubilité des espèces redox. Janoschka *et al.* utilisent le méhtyl viologène à la négative et un TEMPO-ammonium à la positive dans un milieu neutre avec une solubilité de 2,3 $mol.l^{-1}$ pour chaque.[34] Un autre exemple, Hu *et al.* utilisent également le methyl-viologen mais montre l'utilisation d'une positive avec du ferrocène-ammonium à 4 $mol.l^{-1}$.[35]

Dans cette lignée, les liquides ioniques redox paraissent très intéressants pour ce type de dispositif, figure 5. De plus, grâce au design moléculaire permis par les liquides ioniques redox, de nombreuses combinaisons peuvent être réalisées pour modifier les potentiels redox, ajouter des groupements augmentant encore la solubilité de l'espèce ou jouer sur les charges des ions pour éviter la recombinaison des espèces.

1.3.1.3 Les liquides ioniques redox : quelle alternative ?

L'une des stratégies visant à accroitre la solubilité des espèces d'oxydoréduction consiste à utiliser des liquides ioniques à base de métaux. Le groupe du Pr Anderson a été le premier à proposer des liquides ioniques redox pour l'utilisation en batterie à flux circulant.[36, 37] Ils ont étudié l'électrochimie de liquides ioniques à base de cuivre et de vanadium avec différents ligands. Cependant, le dépôt partiellement réversible du cuivre à la surface de l'électrode entraine une perte de capacité importante. Le même problème est observé pour une batterie à flux circulant utilisant uniquement du cuivre : $Cu(MeCN)_4$ Tf_2N.[38] L'étude conclut que la faible efficacité provient en partie du décollement des dendrites de cuivres de l'électrode.

De nombreuses autres publications étudient la fonctionnalisation de molécules redox avec des ions. Par exemple, la fonctionnalisation du ferrocene avec un ammonium quaternaire (ferrocenylmethyl dimethyl ethyl ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) permet d'augmenter la solubilité de la molécule de plus de 20 fois par rapport au ferrocène dans l'électrolyte support (1,0 $mol.l^{-1}$ Li^+ $TFSI^-$ in EC/PC/EMC). [39] Un autre exemple est le viologen fonctionnalisé avec un groupement sulfonate (1,1′-bis(3-sulfonatopropyl)-4,4′-bipyridinium) comme negolyte, la répulsion de la charge et la taille de la molécule permet son utilisation avec une membrane échangeuse de cations.[40] Un nouvel exemple de fonctionnalisation est l'utilisation de liquides ioniques polymérisés à base d'anthraquinone et de TEMPO.[41] Les auteurs proposent de dissoudre les matières actives dans le liquide ionique N-butyl-N-méthylpyrrolidiniumbis(tri-fluorométhanesulfonyl)imide ($PYR_{14}TFSI$) pour étendre la tension de cellule à 2 V.

Au-delà de l'utilisation des liquides ioniques redox, de nombreux exemples utilisent des systèmes similaires, en fonctionnalisant les molécules redox avec des ions, des groupes augmentant la solubilité, etc. L'intérêt des liquides ioniques redox dans les RFB serait vraisemblablement d'obtenir deux liquides ioniques redox purs liquides à température ambiante comme posolyte et negolyte. Cela permettrait d'augmenter la tension de cellule, d'avoir une grande concentration en espèces redox et d'utiliser une membrane stérique pour séparer les espèces, bien moins chère que la membrane échangeuse d'ions. Bien évidemment, puisque le problème des RFB est le coût du dispositif, il sera difficile de le résoudre sans passer par une étape de diminution du coût des liquides ioniques redox, loin d'être financièrement intéressants à l'heure actuelle.

Le stockage de l'énergie avec des molécules redox a été développé dans d'autres systèmes de stockage de l'énergie notamment celui des supercondensateurs. Puisque l'objectif de cette thèse est de travailler sur ces dispositifs, cette partie sera un peu plus détaillée.

1.3.2 L'augmentation de la densité d'énergie des supercondensateurs

Pour bien comprendre l'intérêt des liquides ioniques redox, il faut commencer par cibler les verrous technologiques des condensateurs à double couche électrochimiques (EDLC).

1.3.2.1 Verrou technologique des supercondensateurs

Le mécanisme de charge basé sur l'interaction électrostatique permet aux EDLC de se charger ou de se décharger complètement en quelques secondes avec une puissance spécifique de l'appareil pouvant atteindre 10 $kW.kg^{-1}$.[42] Les EDLC ont également une durée de vie calendaire de l'ordre de plusieurs décennies et peuvent fonctionner des millions de fois avec une perte de performance minimale.

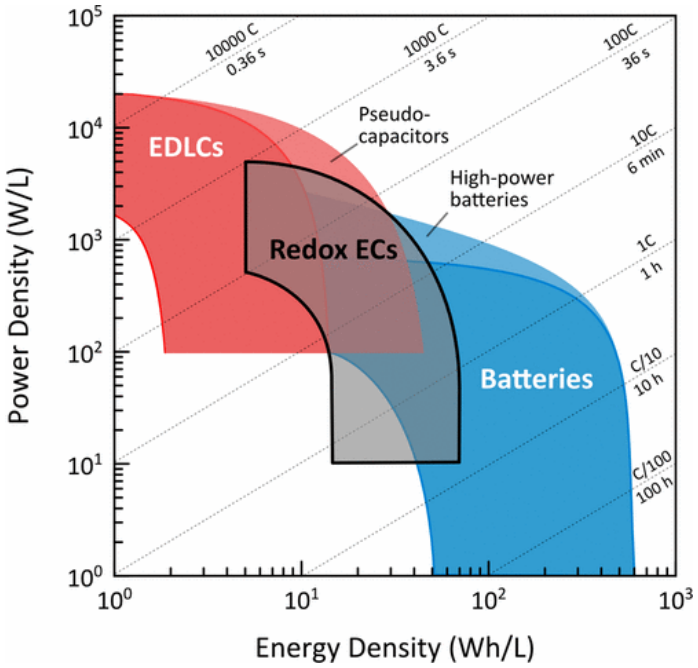


Figure 6 : Diagramme de Ragone illustrant la gamme de densité de puissance et de densité d'énergie d'un dispositif complet pour les EDLC, les pseudocondensateurs, les batteries secondaires et les condensateurs électrochimiques à électrolyte redox (EC redox). Les lignes diagonales correspondent aux différents temps de charge/décharge avec la correspondance en C/n avec n : le nombre d'heures pour une charge. Reproduction de l'article de Evanko *et al.* [43]

Les batteries secondaires ont, quant à elles, généralement une faible puissance spécifique (<0,5 $kW.kg^{-1}$) en raison de la diffusion et des limites cinétiques de l'état solide ainsi qu'une durée de vie limitée des électrodes.[44-47] Par contre, elles disposent d'une grande énergie spécifique pouvant atteindre 150 $Wh.kg^{-1}$, comme le montre le diagramme de Ragone, figure 6.

La combinaison d'une puissance élevée et d'une stabilité à long terme rend les EDLCs utiles dans un large éventail d'applications allant des véhicules hybrides et à l'électronique grand public.[48] Les applications futures sont toutefois limitées par la faible énergie spécifique des EDLC. Le développement d'un supercondensateur à grande densité d'énergie aurait de nombreuses applications possibles dans l'industrie, pour cela plusieurs stratégies sont mises en œuvre.

1.3.2.2 Stratégies pour augmenter de la densité d'énergie des EDLC

L'approche la plus courante pour augmenter la densité d'énergie des superconsensateurs consiste à utiliser des matériaux d'électrodes à l'état solide qui utilisent des réactions d'oxydoréduction rapides.[49, 50] Ces matériaux sont généralement des métaux de transition de type oxydes et hydroxydes (ex : RuO_2, MnO_2…)[51-53] qui sont créés en utilisant une vaste gamme de voies de synthèse pour obtenir différentes nanostructures. Ces dispositifs sont connus sous le nom de pseudocondensateurs. Un pseudocondensateur est défini par un comportement électrochimique similaire à celui des supercondensateur (voltamétrie cyclique rectangulaire), mais avec une contribution faradique des électrodes.[54] Ces systèmes souffrent généralement d'une conductivité électronique et/ou ionique faible et d'une durée de vie relativement faible.[50, 55]

Une autre approche consiste à utiliser des électrolytes contenant des molécules redox. Les supercondensateurs à électrolyte redox seront nommés EC redox. Ces EC redox utilisent le poids mort de l'électrolyte inerte et le volume de pores gaspillé dans les électrodes comme réservoir pour les couples redox afin de fournir une capacité supplémentaire et améliorer la densité énergétique des EC. Cette fois, la contribution faradique des molécules redox est additionnée à la contribution capacitive de la double couche électrochimique. La rapidité des réactions redox dans un environnement liquide permet également de préserver la bonne puissance du dispositif.

L'utilisation d'électrolyte redox présente plusieurs avantages : (i) l'approche est facilement extensible, car les matières actives sont simplement dissoutes dans l'électrolyte existant. (ii) Les électrodes utilisées peuvent être les mêmes que dans les supercondensateurs commerciaux (carbone activé), ce qui ne nécessite pas de synthèse complexe de matériaux nanostructurés. (iii) La puissance élevée est maintenue parce que les réactions redox se produisent sur une grande surface de l'électrode et ne sont pas limitées par la diffusion à l'état solide. (iv) La solubilité et le potentiel redox peuvent être ajustés par la conception sur mesure des molécules redox organique en modifiant simplement leur structure chimique.

Les différents mécanismes de fonctionnement des dispositifs de stockage d'énergie électrochimique influencent leurs performances énergétiques respectives.

1.3.2.1 Comportement électrochimique d'un dispositif à base d'électrolyte redox

La figure 7 montre les mécanismes redox mis en jeu lors de la charge et de la décharge. Lorsque les électrodes se chargent, les molécules redox s'oxydent à l'électrode positive et se réduisent à l'électrode négative. Pendant la décharge, le processus inverse se produit. Pour la plupart des cas, l'électrolyte est homogène à l'état déchargé, le « posolyte » et le « negolyte » sont miscibles dans la cellule.

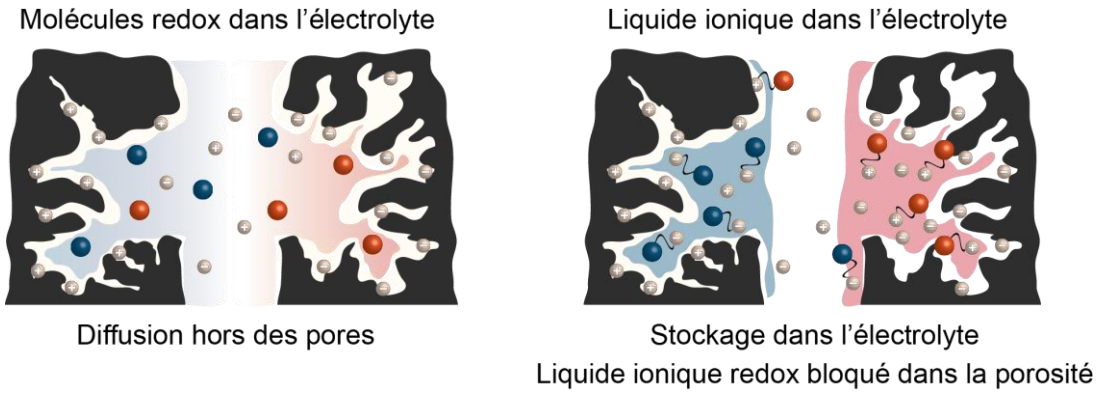


Figure 7 : Schéma de supercondensateur avec deux électrodes de carbone et un électrolyte contenant des molécules redox (gauche) et un liquide ionique redox (à droite).

Les mécanismes de fonctionnement sont différents entre un EDLC et un EC redox ce qui donne lieu à des profils de mesure différents par voltamétrie cyclique (CV : mesure à vitesse de balayage en potentiel constante) et par galvanostatique (GCD : mesure de charge/décharge

à courant constant). La figure 8 compare ces deux mécanismes avec celui d'une batterie. Par CV, figure 8a, les batteries ont des pics d'oxydoréduction bien définis à partir des demi-réactions d'oxydoréduction à l'électrode positive et négative. La différence de potentiel entre les deux demi-réactions redox donne une tension de cellule (V_{cell}) relativement constante dans le profil de tension GCD, figure 8 b. En revanche, les EDLC ont une CV rectangulaire caractéristique due à l'accumulation électrostatique d'ions à l'interface électrode/électrolyte qui se traduit par un profil de tension GCD qui augmente (charge) ou diminue (décharge) linéairement. Il est important de noter que la CV des EC redox présente les caractéristiques d'une batterie secondaire et d'un EDLC simultanément. Les EC redox présentent donc à la fois des régions linéaires et des régions de plateau dans le profil de tension GCD, reflétant la présence de mécanismes de stockage de charge capacitifs et faradiques dans un seul système. Étant donné que les EC redox ont des pics redox bien définis sur la CV ainsi qu'un profil de tension GCD non linéaire, ils ne sont pas considérés comme des pseudocondensateurs et devraient être définis comme des systèmes hybrides. [56, 57]

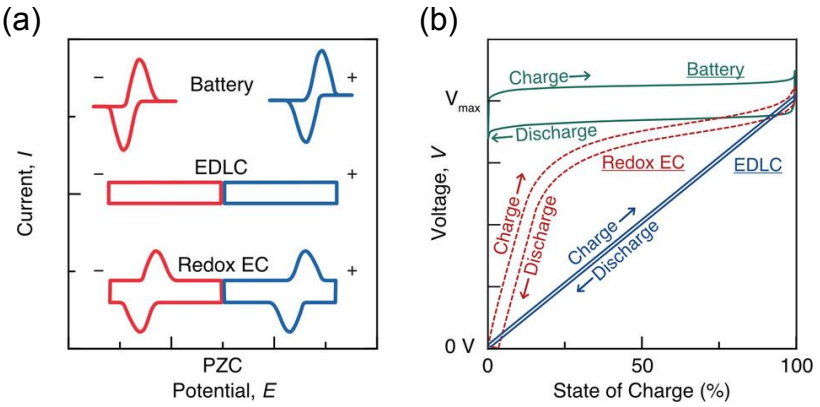


Figure 8 : Comparaison des (a) CVs à trois électrodes et (b) des profils de tension GCD à deux électrodes d'une batterie, d'un EDLC et d'un EC redox. Reproduction de l'article de Evanko *et al.* [43]

1.3.2.2 Electrolytes redox reportés dans la littérature

Jusqu'à présent, la plupart des électrolytes redox ont été aqueux. Les électrolytes aqueux offrent une puissance élevée (conductivité ionique élevée), une sécurité (ininflammable) et une fabrication simple (pas besoin de pièces sèches pour leur fabrication). L'inconvénient des systèmes aqueux est la faible tension de fonctionnement, la fenêtre de stabilité électrochimique thermodynamique de l'eau est de 1,23 V et ~1,5 V en pratique en raison de la

cinétique lente d'oxydation/réduction de l'eau.[58, 59] Les électrolytes redox peuvent compenser cette faible tension en fournissant une capacité élevée. Parmi les premiers électrolytes redox reportés pour les EC redox aqueux, les sels d'iodure de métal alcalin donnent de bons résultats dans des conditions neutres et alcalines ainsi que les hétéropolyacides qui fonctionnent en milieu acide.[60-64] D'autres travaux préliminaires ont exploré l'hydroquinone (HQ) dans l'acide sulfurique, suivie peu après du bleu de méthylène.[65, 66] De nombreuses autres familles de molécules redox ont été étudiées dans les EC redox aqueux, y compris les halogénures, les métaux de transition (Cu, V, Fe, Fe, etc.), les complexes inorganiques et organométalliques (complexes métalliques bipyridine, ferricyanure, etc.) et les molécules organiques (viologènes, quinones, etc.).[67-69] La figure 9 résume certains couples redox utilisés en système aqueux et les potentiels redox correspondants.

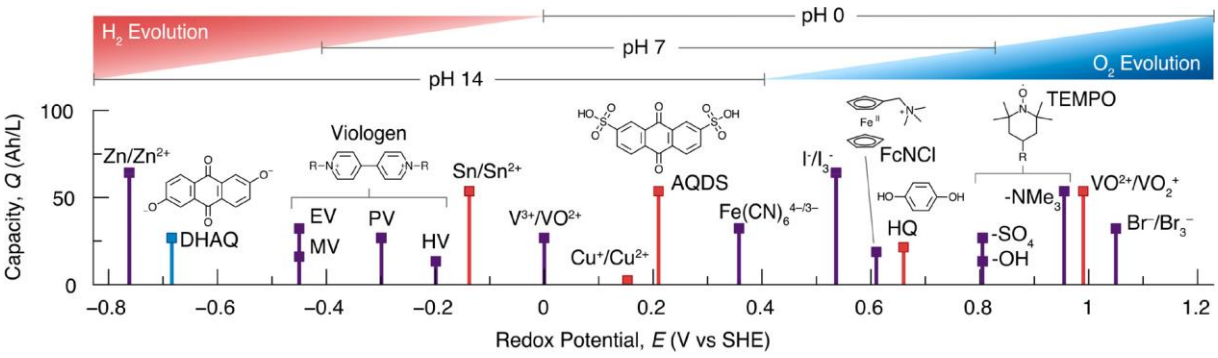


Figure 9 : Potentiel de réduction et capacité volumétrique démontrée pour certains couples d'oxydoréduction aqueux utilisés dans les EC redox, les batteries sous flux et les batteries redox. Les électrolytes redox illustrés en rouge, violet et bleu fonctionnent dans des conditions acides,[70-73] neutres,[34, 35, 74-81] ou basiques[82], respectivement. La fenêtre de stabilité thermodynamique de l'eau à différentes valeurs de pH est fournie à titre de référence. Abréviations chimiques : DHAQ : 2,6-dihydroxyanthraquinone[82]; EV : ethyl viologen[78]; MV : methyl viologen[76]; PV : pentyl viologen[77]; HV : heptyl viologen[76]; AQDS : acide 9,10-anthraquinone-2,7-disulfonique;[71] FcNCl : (ferrocenylmethyl)trimethylammonium chloride[35]; HQ : hydroquinone[72]; TEMPO : 2,2,6,6,6-tétraméthylpipéridine -1-oxyle [(-OH) : 4-hydroxy-TEMPO[79]; ($-SO_4$) : TEMPO-4-sulfate[80]; ($-NMe_3$) : 4-triméthylammonium-TEMPO[34]]. Toutes les molécules organiques sont représentées à l'état déchargé. Reproduction de l'article de Evanko *et al.* [43]

Dans un dispositif, l'électrode avec la plus faible contribution est l'électrode limitante, c'est-à-dire qu'elle limite la contribution de l'autre électrode donc également les performances globales de l'appareil. Lorsqu'un couple redox simple est ajouté à l'électrolyte, l'amélioration de la performance du dispositif tend à être modeste par rapport aux EDLC. Bien qu'une électrode ait une excellente capacité grâce à l'électrolyte redox ajouté, la contre-électrode reste un EDLC purement capacitif avec une capacité inférieure, elle est l'électrode limitante. Si les

deux électrodes ont une masse équivalente, le potentiel de la contre-électrode capacitive atteindra le bord de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte avant que l'électrode à « potentiel redox » soit complètement chargée. Si la contre-électrode est nettement surdimensionnée pour correspondre à la capacité de l'électrode à « potentiel redox », l'augmentation de la masse (ou du volume) de l'appareil diminue l'énergie spécifique normalisée par la masse (ainsi que la densité énergétique). Par conséquent, afin de réellement augmenter les performances énergétiques, les EC redox doivent utiliser simultanément deux couples redox distincts dont chacun agit à une électrode différente et correspond à l'activité redox de l'autre, nommés EC biredox. Il est également possible de faire correspondre une électrode d'EC redox avec une contre-électrode de type batterie ou pseudocondensateur dans un dispositif hybride.[75, 83]

Le principe le plus important pour la conception des EC biredox est la sélection de l'électrolyte redox. Cela passe par la sélection des couples d'oxydoréduction avec (1) une solubilité élevée, (2) une cinétique de transfert d'électrons réversible, (3) une stabilité chimique et électrochimique lorsqu'ils sont mélangés, (4) une compatibilité chimique avec les composants de cellules passifs (par exemple, les collecteurs de courant et le séparateur), (5) une stabilité cyclique à long terme et, idéalement, (6) un potentiel redox standard proche des limites de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte support pour avoir une grande différence de potentiel entre les deux couples.

Le premier report d'un EC biredox a utilisé $VOSO_4$ à l'électrode négative et KI à l'électrode positive.[74] D'autres exemples notables d'EC biredox utilisent des paires de viologène/bromure,[76-78, 84] étain/vanadium, [70, 85] et HQ/méthylène bleu.[86]

L'utilisation d'EC redox avec des électrolytes organiques permet d'augmenter la fenêtre de potentiel électrochimique de l'électrolyte. L'objectif est dans ce cas un peu différent. L'utilisation de molécules redox dans un électrolyte aqueux a pour but d'obtenir à minima les mêmes performances qu'un EDLC classique en modifiant l'électrolyte pour tous les avantages d'utilisation de l'eau déjà énumérés. Le principal attrait des électrolytes organiques est leur grande tension de fonctionnement, ce qui permet d'augmenter la capacité de stockage par rapport à un électrolyte aqueux. L'utilisation de molécules redox dans un électrolyte

organique a pour but d'avoir une densité d'énergie supérieure à celle des EDLC classiques, pour aller, idéalement, concurrencer les batteries.

Par exemple, Sun *et al.* ont montré que l'ajout du cuivre à l'électrolyte support de 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ($EMIm^+$ $BF4^-$) à 0,36 $mol.l^{-1}$ permettait d'augmenter la capacité du système de 108 % par rapport à l'électrolyte de pur liquide ionique.[87] Ils attribuent l'augmentation de la capacité aux réactions redox réversible entre le Cu (II) / Cu (I) / Cu (s). Une autre étude menée par Sathyamoorthi *et al.* montre l'utilisation d'hydroquinone dissoute à 0,3 $mol.l^{-1}$ dans un électrolyte support de triéthylammonium bis(trifluorométhane)sulfonimide (TEA^+ $TFSI^-$). La capacité spécifique augmente de 42 à 72 $F.g^{-1}$ et l'énergie spécifique passe de 18,4 à 31,2 $Wh.kg^{-1}$ par rapport à l'électrolyte support seul.[88]

Pour une contribution significative des couples redox dans les EC redox, une concentration élevée de l'espèce active redox est nécessaire. Dans une autre approche, Yamazaki *et al.* ont dissous du 1-éthyl-3-méthylimidazolium bromure ($EMIm^+$ Br^-) à 1 $mol.l^{-1}$ dans du $EMIm^+$ BF_4^-. En raison des fortes réactivités redox de Br_2/Br_3^- à 0,5 V vs Pt à l'électrode positive, la capacité du système a été significativement augmentée de 18 $mAh.g^{-1}$ à 33 $mAh.g^{-1}$ (normalisé par la masse de l'électrode). L'utilisation du bromure est intéressante, car il s'adsorbe sur l'électrode, ce qui diminue la diffusion du bromure oxydé vers l'électrode négative.[76, 89]

La première utilisation des liquides ioniques redox est réalisée par le groupe de Rochefort *et al.*[90] Ils montrent qu'en fonctionnalisant l'anion bis(trifluorométhane)sulfonimide avec un ferrocène ($FcNTf^-$), ils sont en mesure d'obtenir des concentrations de l'ordre de 2,4 $mol.l^{-1}$ de liquide ionique redox ($EMIm^+$ $FcNTf^-$) dans l'acétonitrile. L'énergie spécifique est augmentée de 83 % par rapport au liquide ionique non fonctionnalisé. Dans cette étude, les auteurs présentent les mesures d'autodécharge qui montrent une chute plus rapide en potentiel avec les électrolytes redox que sans. Les mesures d'autodécharge, bien que nécessaire pour affirmer augmenter les performances d'un dispositif EC redox, sont souvent manquantes dans les études concernant les électrolytes redox.

Une autre étude, réalisée par notre équipe, montre l'utilisation d'un liquide ionique biredox à base d'anthraquinone et de TEMPO à 0,5 $mol.l^{-1}$ dans un électrolyte de 1-butyl-3-

methylimidazole bis(trifluorométhane)sulfonimide ($BMIm^+$ $TFSI^-$). Avec cet électrolyte, la capacité a pu être doublée pour l'utilisation d'un carbone mésoporeux permettant l'accès des molécules redox aux pores de l'électrode. Dans cette étude, l'autodécharge du système est similaire à celle du pur $BMIm^+$ $TFSI^-$.[91]

Les liquides ioniques redox dans le cas des supercondensateurs n'ont encore que peu été étudiés. La grande viscosité des liquides ioniques conduit à une puissance plus faible du dispositif qu'avec l'utilisation d'un électrolyte type acétonitrile. Outre la viscosité, les liquides ioniques peuvent présenter les mêmes problématiques que pour les simples molécules redox utilisées dans les EC redox.

1.3.2.3 Problématiques liées à l'ajout de molécules redox dans l'électrolyte

Malgré les nombreux rapports de la littérature et les avantages mentionnés précédemment, les EC redox ne sont pas commercialisés, car il y a d'importants obstacles à surmonter. L'une des problématiques des EC redox concerne les indicateurs de performances de ces nouveaux dispositifs. La quantification des performances n'est pas adaptée à un système stockant des charges dans l'électrolyte et dans le matériau d'électrode. Ensuite, le principal avantage des EC redox, c'est-à-dire le stockage de l'énergie par les couples redox solubles, représente un défi majeur pour les applications pratiques essentiellement à cause de l'autodécharge rapide de ces systèmes due à la recombinaison des molécules.

Interpréter correctement les performances exige de choisir le dénominateur approprié lors de la normalisation de la puissance ou de l'énergie. Les cellules de laboratoire sont beaucoup plus lourdes que les cellules commerciales ; par conséquent, le rendement est normalement calculé en fonction de la masse de l'électrode seulement. Pour les EC redox, l'électrolyte contribue à la masse totale et contient une matière active, mais il est souvent négligé lors du calcul de l'énergie ou de la puissance spécifique. Pour résoudre ce problème, la masse d'électrolyte (y compris les solvants, les couples redox et l'électrolyte de base) devrait être incluse et l'excès d'électrolyte devrait être éliminé à l'aide de cellules limitant le volume.[76] En pratique, cependant, la masse d'électrolyte est difficile à mesurer et à minimiser, car les cellules de laboratoire contiennent toujours un volume supplémentaire. Cette situation rend difficile la comparaison des performances des EC redox avec celles des EDLC. Les EC redox sont " pénalisés " par l'inclusion de la masse d'électrolyte actif redox, même si ces derniers

contiennent une masse équivalente d'électrolyte inerte que l'on ne considère pas en normalisation typique. Les rapports volumétriques permettent d'éviter complètement ces problèmes ; par conséquent, le rendement sur une base volumétrique en plus d'une base gravimétrique devrait être considéré. Une manière de faire est de démocratiser la fabrication de cellule Pouch Cell en laboratoire. Ces cellules permettent de prendre en compte les masses et volumes totaux du dispositif. Cependant, leur fabrication nécessite un investissement de la part des laboratoires.

De grandes quantités d'énergie stockée peuvent se dissiper rapidement à mesure que les espèces d'oxydoréduction chargées dissoutes diffusent à travers la cellule. Après son transfert électronique avec l'électrode, la molécule diffuse vers l'autre électrode. A ce moment, elle peut se recombiner avec une autre molécule redox provenant de l'autre électrode (à un état redox différent) ou réagir avec la seconde électrode. Ces effets se traduisent par une autodécharge importante. De nombreux électrolytes redox, comme le HQ/benzoquinone ou le ferricyanure/ferrocyanure, améliorent l'énergie spécifique lors de cycles de charge/décharge rapide, mais sont incapables de maintenir la charge pendant de longues périodes (au-delà de quelques secondes à quelques minutes).[76, 92] Ce comportement électrolytique limite considérablement les applications pratiques, entraînant une faible efficacité coulombique, une autodécharge rapide et des réactions secondaires irréversibles lorsque le posolyte oxydé et le negolyte réduit se mélangent pendant leur diffusion. Afin de s'attaquer fondamentalement à ces problèmes, la limite de la diffusion de navettes redox générant la recombinaison des charges est d'une importance cruciale. Jusqu'à présent, plusieurs stratégies de conception pour la séparation sélective du posolyte et du negolyte et l'atténuation de l'autodécharge ont été élaborées. L'une d'elles consiste à utiliser une membrane échangeuse d'ions de la même façon que dans les batteries à flux circulant. C'est le travail réalisé par le groupe de Frackowiak *et al*. avec l'utilisation d'une membrane en Nafion pour les couples de KI et $VOSO_4$. [74] D'autres groupes ont adopté cette stratégie pour les couples redox $VOSO_4/SnSO_4$, $K_3Fe(CN)_6$, ou encore HQ.[81, 85, 93] Si elle est efficace, elle reste néanmoins très coûteuse par rapport au coût global d'un supercondensateur.[44] Une autre façon de faire est de jouer sur les interactions particulières entre les molécules redox et l'électrode comme l'adsorption des molécules redox sur l'électrode de carbone.

Malgré ces stratégies, l'autodécharge des EC redox n'est, de manière générale, pas encore négligeable. Il est essentiel de continuer d'étudier de nouveaux mécanismes pour diminuer

l’autodécharge et prolonger la rétention d'énergie dans la gamme des jours à des semaines, sans utiliser de membrane sélective d'ions coûteuse.

Si les navettes redox sont un verrou dans le cas des supercondensateurs, elles peuvent devenir un avantage pour une autre application, les batteries lithium-ion.

1.3.3 Les batteries lithium : les navettes redox pour prévenir la surcharge

Un autre exemple d’application des liquides ioniques redox dans le domaine du stockage est celui de la surcharge dans les batteries lithium-ion (LIB). Plutôt que d’augmenter la densité d’énergie, elle répond ici au besoin de sécurité des batteries. L'inflammabilité élevée des solvants organiques utilisés dans l'électrolyte des LIB accélère l'emballement thermique dès que la température de la cellule atteint son point éclair.[94] Les liquides ioniques conventionnels ont été largement étudiés pour réduire l'inflammabilité des électrolytes et atténuer l'impact de la défaillance des cellules, mais, comme il s'agit de composés inertes, ils ne peuvent pas fournir les moyens de les prévenir. [95-100] Cet exemple se concentrera sur la limitation de la surcharge de la batterie par la modification de l'électrolyte avec des liquides ioniques redox.

1.3.3.1 Principe de fonctionnement

Si la tension de l'électrode dépasse celle du matériau dans son état normal à pleine charge, il y a suroxydation du matériau actif de l'électrode positive (surcharge). Cela peut se produire pour plusieurs raisons, par exemple un mauvais équilibrage de l’état de charge d’un bloc de batteries.[101] Les réactions exothermiques qui se produisent lorsqu'une batterie est surchargée peuvent causer un emballement thermique rapide tandis que l'augmentation de la température favorise d'autres réactions secondaires.[102-104] Il existe plusieurs façons d'empêcher la surcharge d'une pile. La surveillance externe de la tension est actuellement la principale protection contre les surcharges utilisées pour les LIB commerciales.

L'ajout d'une molécule redox dissoute dans l'électrolyte constitue une solution de rechange simple, mais élégante pour prévenir l'oxydation excessive. Ces navettes redox sont utilisées pour transporter la charge excédentaire de l'électrode positive vers la négative protégeant ainsi la LIB en limitant le potentiel de tension de l’électrode positive au potentiel d'oxydation de la navette redox.[105] En fonctionnement normal, la navette redox est inactive et ne contribue pas

au stockage de charge. La navette redox n'est activée que lorsque la cellule est complètement chargée et que le potentiel de l'électrode positive dépasse celui nécessaire à l'oxydation de la molécule redox. Une fois oxydée, la navette redox diffuse vers l'électrode négative, puis se réduit et devient disponible pour un autre cycle, évitant ainsi une surcharge de l'électrode positive. L'excès d'énergie est converti en chaleur, mais la cellule lithium-ion utilisant la navette redox n'atteint pas des conditions thermiquement abusives et aucun dommage n'est observé suite à cette augmentation modérée de la température.[106] La figure 10 illustre les processus menant à la protection contre la surcharge par le mécanisme de la navette redox.

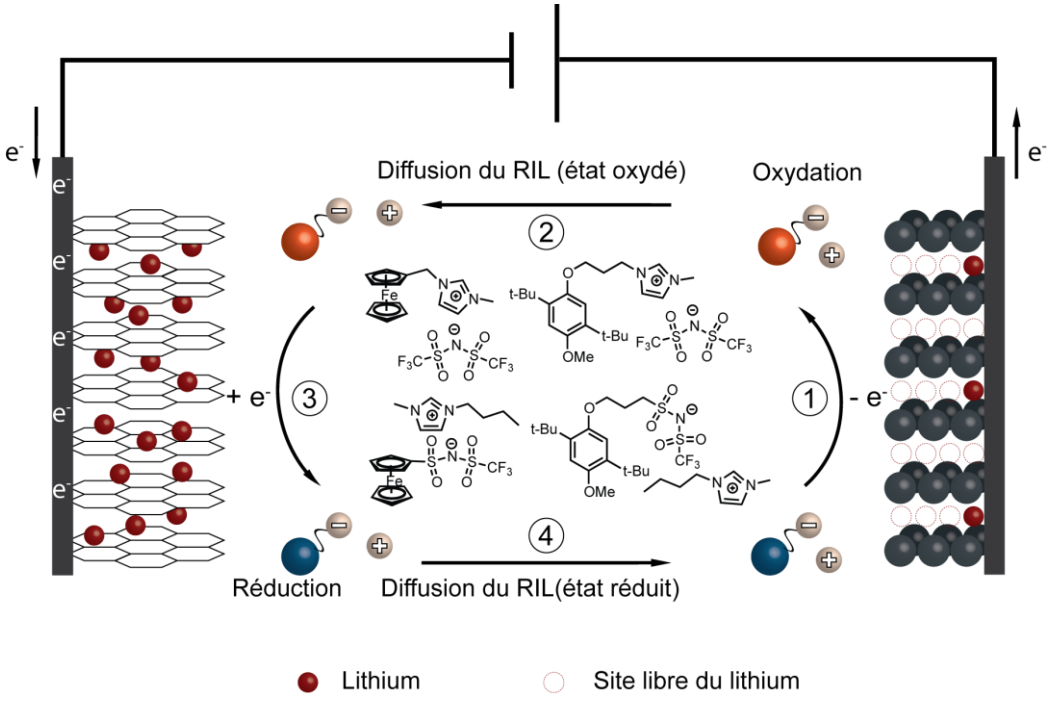


Figure 10 : Mécanisme de navette redox dans la batterie lithium-ion. Les molécules données à titre d'exemple sont tirées de la littérature.[107]

1.3.3.2 Conditions requises pour le liquide ionique redox

Plusieurs conditions doivent être remplies pour qu'une molécule redox puisse être utilisée comme navette efficace dans les LIB. Bien sûr, la navette redox doit être stable et ne pas former de composés irréversibles avec l'électrode et l'électrolyte. Ensuite, le potentiel d'oxydation de la navette doit être supérieur à celui du matériau de l'électrode positive pour assurer une protection efficace tout en minimisant l'autodécharge de la cellule en fonctionnement normal. De grandes quantités de charges doivent pouvoir être transportées

pour être efficace à des courants élevés requis pour obtenir des taux de charge élevés. Ceci peut être obtenu en dissolvant de fortes concentrations de molécules redox dans l'électrolyte et en utilisant des molécules qui diffusent rapidement. La navette redox doit être stable à l'état oxydé et à l'état réduit pour maintenir la protection pendant un grand nombre de cycles.

La motivation initiale pour l'utilisation de navettes redox à base de liquides ioniques redox est de profiter de la grande miscibilité de plusieurs liquides ioniques avec les solvants carbonates utilisés dans les électrolytes LIB classiques. La modification de l'un des ions du liquide ionique avec une navette redox permettrait d'augmenter la concentration des centres redox dans l'électrolyte, dépassant ainsi la limite de solubilité dictée par la structure de la navette redox.

Plusieurs espèces électro-actives organiques ont été proposées comme navettes redox avec un potentiel d'oxydation plus élevé que le ferrocène modifié, y compris des espèces telles que les dérivés du TEMPO (3,5-3,6 V vs Li/Li^+),[108] phénothiazine (3,5-3,8 V vs Li/Li^+)[109], thiantrène (4,0-4,4 V vs Li/Li^+),[110] 2-(pentafluorophényle)-tétrafluoro-1,3,2-benzodioxaborole (4,4 V vs Li/Li^+)[111] et 2,5-di-tertbutyl-1,4-diméthoxybenzène (DDB, 3,9 V vs Li/Li^+)[112]. La stabilité électrochimique des navettes redox organiques est le principal problème, car leur oxydation entraîne souvent la formation d'espèces radicalaires et la dimérisation ultérieure en sous-produits électro-actifs à faible pouvoir oxydant. La navette redox DDB se distingue par sa stabilité et sa capacité à protéger $LiFePO_4$ a été démontrée pendant plus de 300 cycles[113-115]

L'approche liquide ionique redox pour éviter la surcharge des batteries lithium-ion par le mécanisme de navette redox est très prometteuse. Cette approche est très efficace pour augmenter la solubilité des navettes redox à des concentrations égales ou supérieures à 1 $mol.l^{-1}$ dans les électrolytes classiques. L'utilisation d'un espaceur alkyle entre le centre redox et l'ion est particulièrement utile pour maintenir les caractéristiques originales (stabilité et potentiel d'oxydation) de la navette redox. Les liquides ioniques redox peuvent donc être considérés comme une base modifiable avec des groupes actifs de différentes natures, en fonction de l'application finale souhaitée. Les propriétés du liquide ionique telles que la faible volatilité et la stabilité thermique sont également maintenues dans les liquides ioniques redox et les électrolytes à base de carbonate deviennent ininflammables lorsqu'ils contiennent de fortes concentrations de liquides ioniques redox.

1.4 Conclusion : utilité des liquides ioniques redox

Ce chapitre montre l'intérêt de l'utilisation des liquides ioniques redox en détaillant leurs propriétés intéressantes pour le stockage de l'énergie. Ces propriétés sont très dépendantes du choix des ions, donc de la synthèse de la molécule. Or les liquides ioniques offrent des possibilités infinies en termes de synthèse et de fonctionnalisation. La fonctionnalisation avec une molécule redox rend le liquide ionique plus visqueux et moins bon conducteur ionique. Toutefois, le liquide ionique redox apporte des propriétés oxydoréductrices permettant de répondre à des problématiques bien différentes. Pour les trois applications détaillées dans ce chapitre, les liquides ioniques redox répondent à trois besoins différents : (i) l'augmentation de la solubilité des molécules redox dans les électrolytes des batteries à flux circulant dans l'idée d'augmenter la densité d'énergie ; (ii) l'augmentation de la sécurité des batteries lithium-ion en évitant la surcharge ; (iii) et l'ajout de charges stockées dans l'électrolyte pour augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs. Pour les supercondensateurs, l'ajout de molécules redox génère de nouvelles problématiques qui sont la forte autodécharge par la diffusion des molécules redox et les métriques non adaptées.

1.5 Références

1. Plechkova, N. V.; Seddon, K. R., Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews* **2008,** 37, (1), 123-150.

2. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J., Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, (13), 965-967.

3. Gao, Y.; Twamley, B.; Shreeve, J. n. M., The First (Ferrocenylmethyl)imidazolium and (Ferrocenylmethyl)triazolium Room Temperature Ionic Liquids. *Inorganic Chemistry* **2004,** 43, (11), 3406-3412.

4. Wasserscheid, P.; Welton, T., *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons: 2008.

5. Zhou, Q.; Lu, X.; Zhang, S.; Guo, L., Physicochemical Properties of Ionic Liquids. In *Physicochemical Properties of Ionic Liquids*, 2014; pp 275-307.

6. Stark, A.; Seddon, K. R., In *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, Hoboken, N. J., Ed. 2007; Vol. 26, pp 836-920.

7. Barrosse-Antle, L. E.; Bond, A. M.; Compton, R. G.; O'Mahony, A. M.; Rogers, E. I.; Silvester, D. S., Voltammetry in Room Temperature Ionic Liquids: Comparisons and Contrasts with Conventional Electrochemical Solvents. *Chemistry – An Asian Journal* **2010,** 5, (2), 202-230.

8. Hagiwara, R.; Ito, Y., Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions. *Journal of Fluorine Chemistry* **2000,** 105, (2), 221-227.

9. Buzzeo, M. C.; Evans, R. G.; Compton, R. G., Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry—A Review. *ChemPhysChem* **2004,** 5, (8), 1106-1120.

10. Marsh, K. N.; Boxall, J. A.; Lichtenthaler, R., Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid Phase Equilibria* **2004,** 219, (1), 93-98.

11. 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* **2014,** 7, (1), 232-250.

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. Matsumoto, H. In *Review: Ionic liquids as a potential electrolyte for energy devices*, 2014 IEEE International Nanoelectronics Conference (INEC), 28-31 July 2014, 2014; 2014; pp 1-4.

14. Ignat'ev, N. V.; Welz-Biermann, U.; Kucheryna, A.; Bissky, G.; Willner, H., New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions. *Journal of Fluorine Chemistry* **2005,** 126, (8), 1150-1159.

15. Fitchett, B. D.; Knepp, T. N.; Conboy, J. C., 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide Water-Immiscible Ionic Liquids: The Effect of Water on Electrochemical and Physical Properties. *Journal of The Electrochemical Society* **2004,** 151, (7), E219-E225.

16. 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.

17. Rogers, E. I.; Silvester, D. S.; Poole, D. L.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G., Voltammetric characterization of the ferrocene| ferrocenium and cobaltocenium| cobaltocene redox couples in RTILs. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008,** 112, (7), 2729-2735.

18. Greaves, T. L.; Drummond, C. J., Protic ionic liquids: properties and applications. *Chemical reviews* **2008,** 108, (1), 206-237.

19. Pinkert, A.; Ang, K. L.; Marsh, K. N.; Pang, S., Density, viscosity and electrical conductivity of protic alkanolammonium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011,** 13, (11), 5136-5143.

20. Widegren, J. A.; Saurer, E. M.; Marsh, K. N.; Magee, J. W., Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005,** 37, (6), 569-575.

21. O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G., Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008,** 53, (12), 2884-2891.

22. Zhang, S.; Lu, X.; Zhou, Q.; Li, X.; Zhang, X.; Li, S., Chapter 1 - Database of Ionic Liquids. In *Ionic Liquids*, Zhang, S.; Lu, X.; Zhou, Q.; Li, X.; Zhang, X.; Li, S., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 3-20.

23. Maton, C.; De Vos, N.; Stevens, C. V., Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. *Chemical Society Reviews* **2013,** 42, (13), 5963-5977.

24. Kroon, M. C.; Buijs, W.; Peters, C. J.; Witkamp, G.-J., Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids. *Thermochimica Acta* **2007,** 465, (1), 40-47.

25. Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, J. H., CO2 capture by a task-specific ionic liquid. *Journal of the American Chemical Society* **2002,** 124, (6), 926-927.

26. Masui, H.; Murray, R. W., Room-temperature molten salts of ruthenium tris (bipyridine). *Inorganic Chemistry* **1997,** 36, (22), 5118-5126.

27. Karodia, N.; Guise, S.; Newlands, C.; Andersen, J.-A., Clean catalysis with ionic solvents—phosphonium tosylates for hydroformylation. *Chemical Communications* **1998**, (21), 2341-2342.

28. MacFarlane, D. R.; Kar, M.; Pringle, J. M., Synthesis of Ionic Liquids. In *Fundamentals of Ionic Liquids*, 2017; pp 81-102.

29. Marcou, L., Sulfonation et sulfatation. *Techniques de l'ingénieur* **1996,** J5740 v2.

30. 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.

31. Xu, D.; Zhang, H.; Chen, X.; Yan, F., Imidazolium functionalized cobalt tris(bipyridyl) complex redox shuttles for high efficiency ionic liquid electrolyte dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2013,** 1, (38), 11933-11941.

32. Leone, A. M.; Weatherly, S. C.; Williams, M. E.; Thorp, H. H.; Murray, R. W., An Ionic Liquid Form of DNA: Redox-Active Molten Salts of Nucleic Acids. *Journal of the American Chemical Society* **2001,** 123, (2), 218-222.

33. Luo, J.; Hu, B.; Hu, M.; Zhao, Y.; Liu, T. L., Status and Prospects of Organic Redox Flow Batteries toward Sustainable Energy Storage. *ACS Energy Letters* **2019**, 2220-2240.

34. Janoschka, T.; Martin, N.; Hager, M. D.; Schubert, U. S., An Aqueous Redox-Flow Battery with High Capacity and Power: The TEMPTMA/MV System. *Angewandte Chemie International Edition* **2016,** 55, (46), 14427-14430.

35. Hu, B.; DeBruler, C.; Rhodes, Z.; Liu, T. L., Long-Cycling Aqueous Organic Redox Flow Battery (AORFB) toward Sustainable and Safe Energy Storage. *Journal of the American Chemical Society* **2017,** 139, (3), 1207-1214.

36. Cappillino, P. J.; Pratt, H. D.; Hudak, N. S.; Tomson, N. C.; Anderson, T. M.; Anstey, M. R., Application of Redox Non-Innocent Ligands to Non-Aqueous Flow Battery Electrolytes. *Advanced Energy Materials* **2014,** 4, (1), n/a-n/a.

37. Pratt III, H. D.; Ingersoll, D.; Hudak, N. S.; McKenzie, B. B.; Anderson, T. M., Copper ionic liquids: Tunable ligand and anion chemistries to control electrochemistry and deposition morphology. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013,** 704, 153-158.

38. Schaltin, S.; Li, Y.; Brooks, N. R.; Sniekers, J.; Vankelecom, I. F. J.; Binnemans, K.; Fransaer, J., Towards an all-copper redox flow battery based on a copper-containing ionic liquid. *Chemical communications* **2016,** 52, (2), 414-417.

39. Wei, X.; Cosimbescu, L.; Xu, W.; Hu, J. Z.; Vijayakumar, M.; Feng, J.; Hu, M. Y.; Deng, X.; Xiao, J.; Liu, J.; Sprenkle, V.; Wang, W., Towards High-Performance Nonaqueous Redox Flow Electrolyte Via Ionic Modification of Active Species. *Advanced Energy Materials* **2015,** 5, (1), 1400678-n/a.

40. DeBruler, C.; Hu, B.; Moss, J.; Luo, J.; Liu, T. L., A Sulfonate-Functionalized Viologen Enabling Neutral Cation Exchange, Aqueous Organic Redox Flow Batteries toward Renewable Energy Storage. *ACS Energy Letters* **2018,** 3, (3), 663-668.

41. Hernández, G.; Işik, M.; Mantione, D.; Pendashteh, A.; Navalpotro, P.; Shanmukaraj, D.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D., Redox-active poly(ionic liquid)s as active materials for energy storage applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2017,** 5, (31), 16231-16240.

42. Burke, A., R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* **2007,** 53, (3), 1083-1091.

43. Evanko, B.; Boettcher, S. W.; Yoo, S. J.; Stucky, G. D., Redox-Enhanced Electrochemical Capacitors: Status, Opportunity, and Best Practices for Performance Evaluation. *ACS Energy Letters* **2017,** 2, (11), 2581-2590.

44. Pandolfo, T.; Ruiz, V.; Sivakkumar, S.; Nerkar, J., General Properties of Electrochemical Capacitors. In *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, Béguin, F.; Frąckowiak, E., Eds. 2013; pp 69-109.

45. Salanne, M.; Rotenberg, B.; Naoi, K.; Kaneko, K.; Taberna, P. L.; Grey, C. P.; Dunn, B.; Simon, P., Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors. *Nature Energy* **2016,** 1, 16070.

46. Wang, Y.; Song, Y.; Xia, Y., Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chemical Society Reviews* **2016,** 45, (21), 5925-5950.

47. Béguin, F.; Presser, V.; Balducci, A.; Frackowiak, E., Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Advanced Materials* **2014,** 26, (14), 2219-2251.

48. Miller, J. R., Engineering electrochemical capacitor applications. *Journal of Power Sources* **2016,** 326, 726-735.

49. Yan, J.; Wang, Q.; Wei, T.; Fan, Z., Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. *Advanced Energy Materials* **2014,** 4, (4), 1300816.

50. Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B., Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science* **2014,** 7, (5), 1597-1614.

51. Duay, J.; Gillette, E.; Liu, R.; Lee, S. B., Highly flexible pseudocapacitor based on freestanding heterogeneous MnO2/conductive polymer nanowire arrays. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012,** 14, (10), 3329-3337.

52. Zheng, J. P.; Cygan, P. J.; Jow, T. R., Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **1995,** 142, (8), 2699-2703.

53. Trasatti, S.; Buzzanca, G., Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1971,** 29, (2), A1-A5.

54. Lukatskaya, M. R.; Dunn, B.; Gogotsi, Y., Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. *Nature Communications* **2016,** 7, (1), 12647.

55. González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J. A.; Mysyk, R., Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016,** 58, (Supplement C), 1189-1206.

56. Brousse, T.; Bélanger, D.; Long, J. W., To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society* **2015,** 162, (5), A5185-A5189.

57. Simon, P.; Gogotsi, Y.; Dunn, B., Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science* **2014,** 343, (6176), 1210-1211.

58. Ratajczak, P.; Jurewicz, K.; Skowron, P.; Abbas, Q.; Béguin, F., Effect of accelerated ageing on the performance of high voltage carbon/carbon electrochemical capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta* **2014,** 130, 344-350.

59. Gao, Q.; Demarconnay, L.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F., Exploring the large voltage range of carbon/carbon supercapacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte. *Energy & Environmental Science* **2012,** 5, (11), 9611-9617.

60. Lota, G.; Frackowiak, E., Striking capacitance of carbon/iodide interface. *Electrochemistry Communications* **2009,** 11, (1), 87-90.

61. Fic, K.; Meller, M.; Frackowiak, E., Interfacial Redox Phenomena for Enhanced Aqueous Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **2015,** 162, (5), A5140-A5147.

62. Wang, X.; Chandrabose, R. S.; Chun, S.-E.; Zhang, T.; Evanko, B.; Jian, Z.; Boettcher, S. W.; Stucky, G. D.; Ji, X., High Energy Density Aqueous Electrochemical Capacitors with a KI-KOH Electrolyte. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015,** 7, (36), 19978-19985.

63. Lian, K.; Li, C., Heteropoly Acid Electrolytes for Double-Layer Capacitors and Pseudocapacitors. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008,** 11, (9), A158-A162.

64. Tian, Q.; Lian, K., In Situ Characterization of Heteropolyacid Based Electrochemical Capacitors. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2010,** 13, (1), A4-A6.

65. 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* **2011,** 50, (7), 1699-1701.

66. Roldán, S.; Granda, M.; Menéndez, R.; Santamaría, R.; Blanco, C., Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte. *Electrochimica Acta* **2012,** 83, 241-246.

67. 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* **2013,** 1, (40), 12386-12394.

68. Akinwolemiwa, B.; Peng, C.; Chen, G. Z., Redox Electrolytes in Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **2015,** 162, (5), A5054-A5059.

69. Akinwolemiwa, B.; Chen, G., Dissolved redox species for the improvement of the performance of supercapacitors. *Curr. Top. Electrochem.* **2017,** 19, 47-65.

70. Lee, J.; Tolosa, A.; Krüner, B.; Jäckel, N.; Fleischmann, S.; Zeiger, M.; Kim, D.; Presser, V., Asymmetric tin–vanadium redox electrolyte for hybrid energy storage with nanoporous carbon electrodes. *Sustainable Energy & Fuels* **2017,** 1, (2), 299-307.

71. Huskinson, B.; Marshak, M. P.; Suh, C.; Er, S.; Gerhardt, M. R.; Galvin, C. J.; Chen, X.; Aspuru-Guzik, A.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J., A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery. *Nature* **2014,** 505, 195.

72. Roldán, S.; Granda, M.; Menéndez, R.; Santamaría, R.; Blanco, C., Mechanisms of Energy Storage in Carbon-Based Supercapacitors Modified with a Quinoid Redox-Active Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011,** 115, (35), 17606-17611.

73. Mai, L.-Q.; Minhas-Khan, A.; Tian, X.; Hercule, K. M.; Zhao, Y.-L.; Lin, X.; Xu, X., Synergistic interaction between redox-active electrolyte and binder-free functionalized carbon for ultrahigh supercapacitor performance. *Nature Communications* **2013,** 4, 2923.

74. Frackowiak, E.; Fic, K.; Meller, M.; Lota, G., Electrochemistry Serving People and Nature: High-Energy Ecocapacitors based on Redox-Active Electrolytes. *ChemSusChem* **2012,** 5, (7), 1181-1185.

75. Lee, J.; Srimuk, P.; Fleischmann, S.; Ridder, A.; Zeiger, M.; Presser, V., Nanoconfinement of redox reactions enables rapid zinc iodide energy storage with high efficiency. *Journal of Materials Chemistry A* **2017,** 5, (24), 12520-12527.

76. Chun, S.-E.; Evanko, B.; Wang, X.; Vonlanthen, D.; Ji, X.; Stucky, G. D.; Boettcher, S. W., Design of aqueous redox-enhanced electrochemical capacitors with high specific energies and slow self-discharge. *Nature Communications* **2015,** 6, 7818.

77. Evanko, B.; Yoo, S. J.; Chun, S.-E.; Wang, X.; Ji, X.; Boettcher, S. W.; Stucky, G. D., Efficient Charge Storage in Dual-Redox Electrochemical Capacitors through Reversible Counterion-Induced Solid Complexation. *Journal of the American Chemical Society* **2016,** 138, (30), 9373-9376.

78. Yoo, S. J.; Evanko, B.; Wang, X.; Romelczyk, M.; Taylor, A.; Ji, X.; Boettcher, S. W.; Stucky, G. D., Fundamentally Addressing Bromine Storage through Reversible Solid-State Confinement in Porous Carbon Electrodes: Design of a High-Performance Dual-Redox Electrochemical Capacitor. *Journal of the American Chemical Society* **2017,** 139, (29), 9985-9993.

79. Liu, T.; Wei, X.; Nie, Z.; Sprenkle, V.; Wang, W., A Total Organic Aqueous Redox Flow Battery Employing a Low Cost and Sustainable Methyl Viologen Anolyte and 4-HO-TEMPO Catholyte. *Advanced Energy Materials* **2016,** 6, (3), 1501449.

80. Winsberg, J.; Stolze, C.; Schwenke, A.; Muench, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S., Aqueous 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-N-oxyl Catholytes for a High-Capacity and High Current Density Oxygen-Insensitive Hybrid-Flow Battery. *ACS Energy Letters* **2017,** 2, (2), 411-416.

81. Lee, J.; Choudhury, S.; Weingarth, D.; Kim, D.; Presser, V., High Performance Hybrid Energy Storage with Potassium Ferricyanide Redox Electrolyte. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016,** 8, (36), 23676-23687.

82. Lin, K.; Chen, Q.; Gerhardt, M. R.; Tong, L.; Kim, S. B.; Eisenach, L.; Valle, A. W.; Hardee, D.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J.; Marshak, M. P., Alkaline quinone flow battery. *Science* **2015,** 349, (6255), 1529-1532.

83. Hwang, J. Y.; El-Kady, M. F.; Li, M.; Lin, C.-W.; Kowal, M.; Han, X.; Kaner, R. B., Boosting the capacitance and voltage of aqueous supercapacitors via redox charge contribution from both electrode and electrolyte. *Nano Today* **2017,** 15, 15-25.

84. Sathyamoorthi, S.; Kanagaraj, M.; Kathiresan, M.; Suryanarayanan, V.; Velayutham, D., Ethyl viologen dibromide as a novel dual redox shuttle for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* **2016,** 4, (12), 4562-4569.

85. Lee, J.; Krüner, B.; Tolosa, A.; Sathyamoorthi, S.; Kim, D.; Choudhury, S.; Seo, K.-H.; Presser, V., Tin/vanadium redox electrolyte for battery-like energy storage capacity combined with supercapacitor-like power handling. *Energy & Environmental Science* **2016,** 9, (11), 3392-3398.

86. Fan, L.-Q.; Zhong, J.; Wu, J.-H.; Lin, J.-M.; Huang, Y.-F., Improving the energy density of quasi-solid-state electric double-layer capacitors by introducing redox additives into gel polymer electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A* **2014,** 2, (24), 9011-9014.

87. Sun, G.; Li, K.; Sun, C., Electrochemical performance of electrochemical capacitors using Cu(II)-containing ionic liquid as the electrolyte. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010,** 128, (1), 56-61.

88. Sathyamoorthi, S.; Suryanarayanan, V.; Velayutham, D., Organo-redox shuttle promoted protic ionic liquid electrolyte for supercapacitor. *Journal of Power Sources* **2015,** 274, 1135-1139.

89. Siimenson, C.; Lembinen, M.; Oll, O.; Läll, L.; Tarkanovskaja, M.; Ivaništšev, V.; Siinor, L.; Thomberg, T.; Lust, K.; Lust, E., Electrochemical Investigation of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bromide and Tetrafluoroborate Mixture at Bi(111) Electrode Interface. *Journal of The Electrochemical Society* **2016,** 163, (9), H723-H730.

90. Xie, H. J.; Gélinas, B.; Rochefort, D., Redox-active electrolyte supercapacitors using electroactive ionic liquids. *Electrochemistry Communications* **2016,** 66, 42-45.

91. Mourad, E.; Coustan, L.; Lannelongue, P.; Zigah, D.; Mehdi, A.; Vioux, A.; Freunberger, S. A.; Favier, F.; Fontaine, O., Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nat Mater* **2017,** 16, (4), 446-453.

92. Chen, L.; Bai, H.; Huang, Z.; Li, L., Mechanism investigation and suppression of self-discharge in active electrolyte enhanced supercapacitors. *Energy & Environmental Science* **2014,** 7, (5), 1750-1759.

93. Zhong, J.; Fan, L.-Q.; Wu, X.; Wu, J.-H.; Liu, G.-J.; Lin, J.-M.; Huang, M.-L.; Wei, Y.-L., Improved energy density of quasi-solid-state supercapacitors using sandwich-type redox-active gel polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* **2015,** 166, 150-156.

94. Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004,** 104, (10), 4303-4418.

95. Mandai, T.; Yoshida, K.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M., Criteria for solvate ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014,** 16, (19), 8761-8772.

96. Liumin, S.; Yong-Sheng, H.; Hong, L.; Michel, A.; Liquan, C., A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nat. Commun.* **2013,** 4, 1481-1481.

97. Kühnel, R. S.; Böckenfeld, N.; Passerini, S.; Winter, M.; Balducci, A., Mixtures of ionic liquid and organic carbonate as electrolyte with improved safety and performance for rechargeable lithium batteries. *Electrochim. Acta* **2011,** 56, (11), 4092-4099.

98. Menne, S.; Kühnel, R. S.; Balducci, A., The influence of the electrochemical and thermal stability of mixtures of ionic liquid and organic carbonate on the performance of high power lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2013,** 90, (0), 641-648.

99. Lombardo, L.; Brutti, S.; Navarra, M. A.; Panero, S.; Reale, P., Mixtures of ionic liquid – Alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2013,** 227, 8-14.

100. Guerfi, A.; Dontigny, M.; Charest, P.; Petitclerc, M.; Lagace, M.; Vijh, A.; Zaghib, K., Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. *J. Power Sources* **2010,** 195, (3), 845-852.

101. Chen, Z.; Qin, Y.; Amine, K., Redox shuttles for safer lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2009,** 54, (24), 5605-5613.

102. Wang, Q.; Ping, P.; Zhao, X.; Chu, G.; Sun, J.; Chen, C., Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J. Power Sources* **2012,** 208, (Supplement C), 210-224.

103. Leising, R. A.; Palazzo, M. J.; Takeuchi, E. S.; Takeuchi, K. J., Abuse Testing of Lithium-Ion Batteries: Characterization of the Overcharge Reaction of LiCoO2/Graphite Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2001,** 148, (8), A838-A844.

104. Khakani, S. E.; Rochefort, D.; MacNeil, D. D., ARC Study of LiFePO4 with Different Morphologies Prepared via Three Synthetic Routes. *J. Electrochem. Soc.* **2016,** 163, (7), A1311-A1316.

105. Dahn, J. R.; Jiang, J.; Moshurchak, L. M.; Fleischauer, M. D.; Buhrmester, C.; Krause, L. J., High-Rate Overcharge Protection of LiFePO4-Based Li-Ion Cells Using the Redox Shuttle Additive 2,5-Ditertbutyl-1,4-dimethoxybenzene. *J. Electrochem. Soc.* **2005,** 152, (6), A1283-A1289.

106. Lamb, J.; Orendorff, C. J.; Amine, K.; Krumdick, G.; Zhang, Z.; Zhang, L.; Gozdz, A. S., Thermal and overcharge abuse analysis of a redox shuttle for overcharge protection of LiFePO4. *J. Power Sources* **2014,** 247, (Supplement C), 1011-1017.

107. Gélinas, B. Liquides ioniques électroactifs dans la composition d'électrolytes avancés pour des applications en énergie. Université de Montréal, 2017.

108. Buhrmester, C.; Moshurchak, L. M.; Wang, R. L.; Dahn, J. R., The Use of 2,2,6,6-Tetramethylpiperinyl-Oxides and Derivatives for Redox Shuttle Additives in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2006,** 153, (10), A1800-A1804.

109. Buhrmester, C.; Moshurchak, L.; Wang, R. L.; Dahn, J. R., Phenothiazine Molecules: Possible Redox Shuttle Additives for Chemical Overcharge and Overdischarge Protection for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2006,** 153, (2), A288-A294.

110. Lin, C.-L.; Lee, C.-C.; Ho, K.-C., Spectroelectrochemical studies of manganese phthalocyanine thin films for applications in electrochromic devices. *J. Electroanal. Chem.* **2002,** 524–525, 81-89.

111. Chen, Z.; Amine, K., Bifunctional electrolyte additive for lithium-ion batteries. *Electrochem. Comm.* **2007,** 9, (4), 703-707.

112. Buhrmester, C.; Chen, J.; Moshurchak, L.; Jiang, J. W.; Wang, R. L.; Dahn, J. R., Studies of aromatic redox shuttle additives for LiFePO4-based Li-ion cells. *J. Electrochem. Soc.* **2005,** 152, (12), A2390-A2399.

113. Li, T.; Xing, L.; Li, W.; Peng, B.; Xu, M.; Gu, F.; Hu, S., Theoretic Calculation for Understanding the Oxidation Process of 1,4-Dimethoxybenzene-Based Compounds as Redox Shuttles for Overcharge Protection of Lithium Ion Batteries. *J. Phys. Chem. A* **2011,** 115, (19), 4988-4994.

114. Zhang, Z.; Zhang, L.; Schlueter, J. A.; Redfern, P. C.; Curtiss, L.; Amine, K., Understanding the redox shuttle stability of 3,5-di-tert-butyl-1,2-dimethoxybenzene for overcharge protection of lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2010,** 195, (15), 4957-4962.

115. Chen, J.-H.; He, L.-M.; Wang, R. L., The Stability of Redox Shuttles for Overcharge Protection in Lithium-Ion Cells: Studied by a Computational Model and Molecular Orbital Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **2013,** 160, (1), A155-A159.

Chapitre 2.

Les modèles électrochimiques classiques comme base pour la compréhension des dynamiques des liquides ioniques redox

Table des matières

2.1 Partie expérimentale : synthèse et méthodes de caractérisations du liquide ionique biredox 50

2.1.1 Synthèse du liquide ionique biredox $AQPFS^-$ $TEMPOMIm^+$ 50

2.1.2 Synthèse du liquide ionique $BMIm^+$ $TFSI^-$ 51

2.1.3 Préparation des électrodes de carbone 51

2.1.4 Caractérisations électrochimiques 52

2.2 Description des phénomènes électrochimiques du liquide ionique biredox selon leurs distances caractéristiques 52

2.2.1 Electrochimie sur des électrodes planes de carbone vitreux 52

2.2.2 Formalisme des phénomènes électrochimiques sur une électrode plane 56

2.2.2.1 Détermination de l'épaisseur de la couche diffuse (modèle de Gouy-Chapman) 57

2.2.2.2 Probabilité du transfert électronique selon la distance à l'électrode (théorie de Marcus-Hush) 59

2.2.2.3 Distance de diffusion des molécules redox (loi de Fick) 62

2.2.3 Cas limites : influence d'une deuxième paroi d'électrode sur les distances caractéristiques des différents phénomènes électrochimiques 65

2.2.4 Electrochimie des électrodes de carbone en oignons à porosité macrométrique 72

2.2.5 Electrochimie des électrodes de carbone PICA à porosité méso et micrométrique 74

2.3 Conclusion 77

2.4 Références 79

Ce deuxième chapitre présente l'électrochimie d'un liquide ionique biredox avec différentes surfaces de carbone. Le liquide ionique biredox comprend un anion et un cation fonctionnalisés avec des molécules redox, le 2-methyloxaphenylperflurosulfonate (PFS^-) avec l'anthraquinone (AQ) et le methylimidazolium-p-xylyloxa (MIm^+) avec le 2,2,6,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxyl (TEMPO), représentés sur la figure 1.[1]

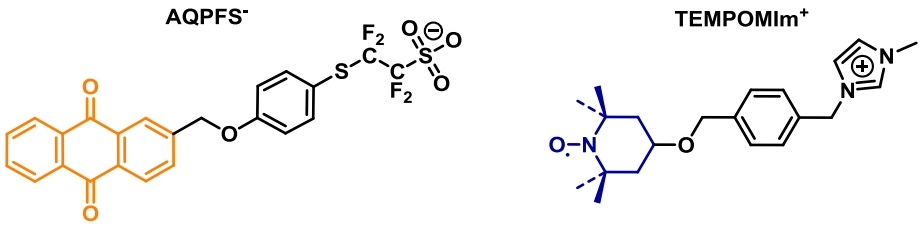


Figure 1 : Schéma des molécules étudiées 2-methyloxaphenylperflurosulfonate-anthraquinone ($AQPFS^-$) et methylimidazolium-p-xylyloxa-2,2,6,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxyl ($TEMPOMIm^+$).

Le liquide ionique redox est étudié en solution avec le liquide ionique $BMIm^+$ $TFSI^-$ comme électrolyte et en utilisant trois types de carbone : le carbone vitreux (GC), le carbone en oignons (CO) et le carbone activé poreux (PICA). L'utilisation de la surface plane de l'électrode GC permet de facilement distinguer les trois dynamiques électrochimiques : (i) de la formation de la double couche électrochimique, (ii) du transfert d'électrons et (iii) du transport de masse. Le formalisme associé à ces dynamiques est bien connu de la littérature.[2] L'utiliser permettra d'établir des distances caractéristiques d'interactions entre les différents phénomènes. Il permettra également d'établir pour quelle taille de pore ces dynamiques sont impactées. Ces modèles seront comparés à des mesures électrochimiques sur des électrodes à différentes porosités. Dans un premier temps, les électrodes de CO seront étudiées, le CO est composé de coques en carbone sphériques fermées avec une structure concentrique en couches rappelant la forme d'un oignon. Cette structure est plus complexe qu'une surface plane et induit un mécanisme électrochimique différent, notamment pour le transport de masse. Dans un second temps, le carbone activé avec un réseau méso microporeux complexe sera étudié. Dans ce cas, les dynamiques de double couche électrochimique, de transfert d'électrons et de transport de masse sont complètement différentes.[3]

2.1 Partie expérimentale : synthèse et méthodes de caractérisations du liquide ionique biredox

2.1.1 Synthèse du liquide ionique biredox $AQPFS^-$ $TEMPOMIm^+$

La synthèse du liquide ionique biredox a été réalisée dans l'équipe lors de la thèse d'Eléonore Mourad.

Le 2-chlorométhylanthraquinone et le 4-hydroxy-TEMPO ont été fournis par Sigma-Aldrich Reagent, Allemagne. Le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium (Li^+ $TFSI^-$) a été fourni par Solvionic, France. Le lithium 2-(4-oxydophénylsulfanyl)-1,1,2,2-tétra-fluoroéthansulfonate a été obtenu à ERAS Lab, Grenoble, France. Les solvants utilisés pour la synthèse ont été purifiés à 99,9 %.

La synthèse $AQPFS^-$ Li^+ a été réalisée à l'aide d'un sel de lithium de 2-(4-oxydophénylsulfanyl)-1,1,2,2-tétra-fluoroéthansulfonate (1 éq.) préalablement séché par distillation azéotropique au moyen d'un récepteur Dean-Stark (eau-toluène azéotrope). Ensuite, la 2-chlorométhyl anthraquinone (1,1 éq.) a été ajoutée. Le mélange obtenu a été agité sous atmosphère inerte (argon) à 80° C pendant 24 h. Le produit a précipité par addition de dichlorométhane (20 ml) et a été lavé avec le même solvant (3x15 ml). L'$AQPFS^-$ Li^+ a été obtenu sous la forme d'un solide jaune (rendement de 63 %). Le $TEMPOMIm^+$ Br^- a été obtenu par déprotonation d'hydroxy-TEMPO avec de l'hydrure de sodium (1,5 éq.). Ensuite, le mélange est mis sous agitation pendant 10 minutes à température ambiante et l'α-α'-dibromo-p-xylène (1,5 éq.) a été ajouté. Après 3 heures d'agitation à température ambiante, un précipité orange a été obtenu et lavé à l'eau distillée (15 ml). La phase aqueuse a été lavée avec du dichlorométhane (3x15 ml). La couche organique a été séchée avec du sulfate de magnésium et le solvant a été extrait sous vide. Le produit brut a été purifié par chromatographie flash (90/10 cyclohexane/acétone) et le produit attendu a été obtenu avec un rendement de 65 %. Le dérivé bromure a été mélangé au 1-méthylimidazole (1 éq.) dans du méthanol. Le mélange réactionnel a ensuite été chauffé à 45 °C pendant la nuit. Après évaporation du solvant, le $TEMPOIm^+$ Br^- a été obtenu (liquide visqueux orange).

L'étape de métathèse a été réalisée en milieu aqueux avec un rapport molaire de 1/1. Le liquide ionique biredox a été extrait avec du dichlorométhane et obtenu, avec un rendement de 80 %, comme un liquide jaune très visqueux.

2.1.2 Synthèse du liquide ionique $BMIm^+$ $TFSI^-$

Le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide a été synthétisé avec les précurseurs de chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium et de lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide fournis par Iolitec. Les composants sont dissous séparément dans l'eau puis mélangés et laissés sous agitation pendant 12h. Le liquide ionique obtenu est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée trois fois à l'eau pure pour éliminer le sous-produit de chlorure de lithium et séchée avec du sulfate de magnésium avant d'éliminer le solvant avec un évaporateur rotatif. Le produit obtenu est un liquide transparent. Le $BMIm^+$ $TFSI^-$ est séché sous vide pendant 24 h à 50 °C avant utilisation.

2.1.3 Préparation des électrodes de carbone

Trois types de carbones ont été utilisés pour cette étude. Une électrode de carbone vitreux (GC), une poudre de carbone en oignons (CO), et une poudre de carbone activé à grande surface spécifique PICACTIF (PICA). L'électrode de carbone vitreux est une électrode plane, polie avec un feutre et une poudre d'alumine de 0,3 µm puis soigneusement rincée à l'eau et à l'acétone avant toute utilisation. Le carbone en oignon est une poudre de nanoparticules de carbone structurées en oignons, c'est-à-dire constitué de couches concentriques de fullerène les unes dans les autres.[4, 5] Il est fourni par l'équipe du Pr Patrice Simon du CIRIMAT qui le synthétise. Le carbone PICACTIF est un carbone méso microporeux activé à grande surface spécifique, communément utilisé pour des applications commerciales de supercondensateurs. Jacoby Industry est le fournisseur du PICACTIF.[6] Chacune de ces deux poudres est utilisée pour faire des électrodes autosupportées et ainsi mélangée à du noir de carbone conducteur (acétylène black) et à du PTFE (suspension à 60 % massique de PTFE dans l'eau, Sigma-Aldrich) avec un rapport de 75:15:10 dans l'acétone jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène. Le solvant est évaporé et la poudre est étalée sur une plaque de verre et laminée plusieurs fois pour obtenir un film d'une épaisseur d'environ 150 µm. Des disques du film

avec une densité de 10 à 20 mg·cm^{-2} ont été découpés et pressés (10 tonnes, 20 s) entre deux grilles d'acier inoxydable utilisées comme collecteur de courant. Avant leur utilisation, les électrodes ont été séchées pendant 12 h sous vide à 40 °C, puis immergées, toujours sous vide, dans l'électrolyte à base de liquide ionique pendant 2 h (étape d'imprégnation).

2.1.4 Caractérisations électrochimiques

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat VMP3 (Biologic Instrument) contrôlé par le logiciel EC-Lab. La référence utilisée est un fil d'argent recouvert d'une laque de chlorure d'argent. L'électrode de travail et la contre électrode sont en carbone vitreux (GC) de 3 mm de diamètre.

Les cellules symétriques ont été assemblées avec les électrodes de carbone en oignons puis de carbone activé méso microporeux. Pour les électrodes de carbone en oignon, une cellule est utilisée. Pour les électrodes de carbone activé, la cellule utilisée est une Swagelok®, avec les électrodes pressées (10 tonnes, 20 s) sur de la mousse de nickel à la place de la grille d'acier et un séparateur en fibre de verre Whatman® (séché sous vide 12 h à 90 °C) et placé entre les deux électrodes. Les électrolytes étaient soit du 3-butyl-1-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ($BMIm^+$ $TFSI^-$) soit des mélanges de liquide ionique biredox et $BMIm^+$ $TFSI^-$. Toutes les solutions ont été dégazées en faisant circuler un gaz N_2 à travers la solution pendant au moins 20 minutes.

2.2 Description des phénomènes électrochimiques du liquide ionique biredox selon un modèle de double paroi

2.2.1 Electrochimie sur des électrodes planes de carbone vitreux

L'électrode de carbone vitreux est une électrode dite « idéale ». Elle permet d'étudier l'électrochimie des molécules redox avec une structure d'électrode simple et sans porosité : le plan. Elle dispose également d'une faible surface ce qui limite la contribution capacitive pour ne pas écranter les phénomènes faradiques.[7]

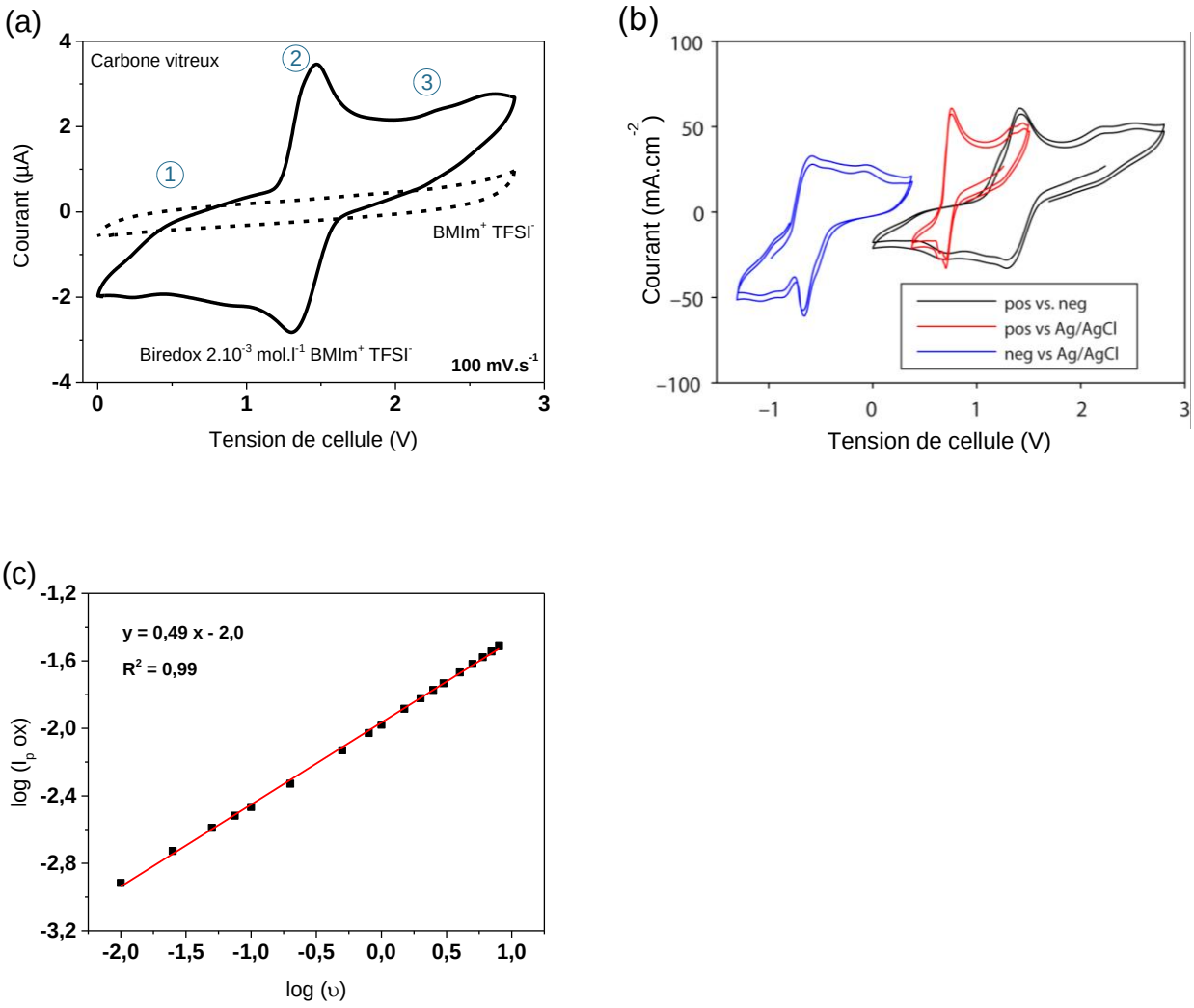


Figure 2 : (a) Voltamétrie cyclique à 100 $mV \cdot s^{-1}$ de l'électrolyte $BMIm^+$ $TFSI^-$ (pointillés) comparé au liquide ionique biredox solubilisé à $2 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$ dans le $BMIm^+$ $TFSI^-$ (trait). Cellule symétrique avec des électrodes de carbone vitreux (Ø 3 mm). (b) Contribution des électrodes positive (courbe rouge) et négative (courbe bleue) extraite du courant total (courbe noire). (c) Analyse du pic du courant d'oxydation (contribution globale) pour différentes vitesses de balayage, échelle log-log, pour la détermination du régime de transfert de masse.

Pour tenir compte des phénomènes se produisant simultanément aux deux électrodes, le système utilisé est symétrique et constitué de deux électrodes de carbone vitreux comme électrode de travail et contre électrode. Une tension est appliquée entre ces deux électrodes et l'électrode de référence utilisée est une électrode d'Ag/AgCl. L'électrolyte étudié contient $2 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$ de liquide ionique biredox solubilisé dans du $BMIm^+$ $TFSI^-$. La figure 2a montre le courant en fonction de la tension entre les électrodes positive et négative. Les pics d'oxydoréduction observés avec le liquide ionique biredox (trait plein) confirment qu'il y a une contribution faradique de l'électrolyte. Pour distinguer les réactions aux électrodes

positive et négative, les courants des deux électrodes en fonction de leur potentiel par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl sont extraits dans la figure 2b. La courbe noire correspond à la réponse globale de la cellule, tandis que les courbes rouge et bleue correspondent respectivement aux électrodes positive et négative. Le potentiel redox à l'électrode positive est de ~ 0,7 V vs Ag/AgCl et est donc lié au couple $TEMPOMIm^{+}/TEMPOMIm^{2+}$. Le potentiel redox à l'électrode négative est ~ -0,8 V vs Ag/AgCl et est donc associé au couple $AQPFS^{-}/AQPFS^{3-}$. Les réactions d'oxydoréduction du liquide ionique biredox sont décrites figure 3.

Les propriétés de transport de masse du liquide ionique biredox ont été étudiées en analysant le courant de pic en fonction de la vitesse de balayage (figure 2c). La pente de la courbe à ~ 0,5 sur l'échelle log-log prouve que la diffusion est linéaire semi-infinie.[2]

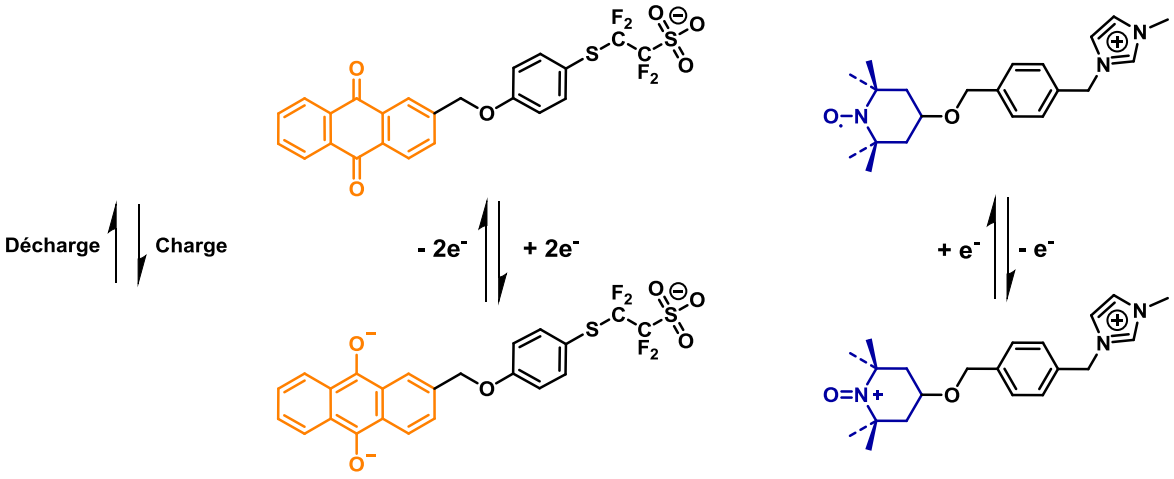


Figure 3 : Réactions faradiques des molécules redox constitutives du liquide ionique biredox $AQPFS^{-}$ $TEMPOMIm^{+}$ lors de l'oxydation et la réduction des molécules. Correspondance avec la charge/décharge de la cellule.

Avec l'utilisation d'une électrode plane, les phénomènes de diffusion électrochimique sont distinguables par leurs différentes échelles de temps et de distance : (i) l'adsorption des ions formant la double couche électrochimique à la surface de l'électrode (EDLC) (ii) le transfert électronique de la molécule redox avec l'électrode (iii) le transfert de masse des molécules redox.[8] La figure 4 illustre ces différentes dynamiques électrochimiques avec leurs échelles de distance à l'électrode d représentées schématiquement, $d_{EDLC} < d_{TE} < d_{TM}$. C'est-à-dire que la distance de formation de la double couche à l'électrode (adsorption des ions) est plus petite que celle pour réaliser un transfert électronique (cas d'une molécule à sphère externe)[9, 10],

elle-même plus petite que l'échelle de diffusion des molécules redox. De la même façon, les constantes de temps de chaque phénomène varient, $\tau_{EDLC} < \tau_{TE} < \tau_{TM}$. C'est-à-dire que la constante de temps de formation de la double couche est plus petite que la constante de temps du transfert électronique, elle-même plus petite que celle correspondant à la diffusion des molécules redox. Cela est visible sur la voltamétrie cyclique, la formation de l'EDLC commence à partir de l'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes, figure 2a (1). Le transfert électronique se produit lorsque le potentiel du couple redox est atteint, un pic en courant est alors observé, figure 2a (2). Les molécules oxydées ou réduites à proximité de la surface des électrodes génèrent un gradient de concentration donc une diffusion des molécules, le courant diminue légèrement, figure 2a (3). Cette distinction devient plus difficile lorsque l'électrode n'est plus plane, mais poreuse.

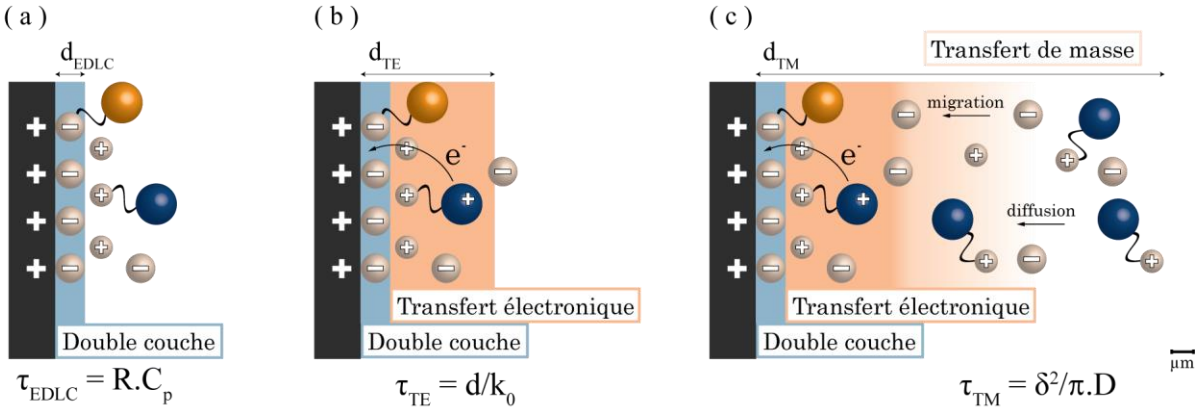


Figure 4 : Description des dynamiques électrochimiques sur une électrode plane: (a) la formation de la double couche électrochimique d'un condensateur avec τ_{EDLC} sa constante de temps caractéristique (s), R la résistance (Ω) et C_p la capacité (F) ((b) le transfert électronique d'une molécule pendant son oxydation avec d, la distance à l'électrode (cm) et k_0 la constante de vitesse du transfert électronique ($cm \cdot s^{-1}$) et (c) le transfert de masse des molécules redox qui diffuse vers l'électrode, et τ_{TM} la constante de temps associée (s) où δ est l'épaisseur de la couche (cm) de diffusion et D le coefficient de diffusion de la molécule redox ($cm^2 \cdot s^{-1}$).

Nous avons montré qualitativement qu'avec une simple voltamétrie cyclique sur électrode plane, trois phénomènes électrochimiques sont distinguables, la formation de la double couche électrochimique, le transfert électronique et le transfert de masse. L'utilisation d'une électrode plane n'a qu'un intérêt purement qualitatif de l'électrolyte. Pour une utilisation en supercondensateur, il est nécessaire d'avoir une plus grande surface spécifique donc des électrodes poreuses. L'ajout de porosité complexifie le système étudié, car cela génère (i)

différentes tailles de pores : macro méso et micrométrique (ii) de nombreux environnements différents car la porosité n'est pas structurée (iii) un effet de confinement de l'électrolyte.

2.2.2 Formalisme des phénomènes électrochimiques sur une électrode plane

Pour comprendre l'influence de la porosité et donc le confinement de l'électrolyte sur les dynamiques électrochimiques, il est possible d'avoir recours à des modèles de ces dynamiques. Pour bien utiliser ces modèles, il nous faut savoir les caractéristiques que l'on souhaite en tirer. Pour observer l'influence de la porosité, l'influence de la taille d'un pore sera étudiée en modélisant deux parois d'une même électrode à différentes distances. Les paramètres à extraire des modèles sont donc les distances caractéristiques des 3 dynamiques étudiées.

Pour l'étude de la formation de la double couche électrochimique, le modèle de Gouy Chapman sera utilisé. Il fait intervenir la notion de couche diffuse qui est la couche où s'organisent les ions sous l'influence du potentiel électrostatique. L'étude de ce premier paramètre permet de caractériser la distance à laquelle ce potentiel a une influence. Pour l'étude du transfert électronique, la théorie de Marcus-Hush sera utilisée. Elle fait intervenir un deuxième paramètre, la probabilité de transfert électronique selon la distance de la molécule redox à l'électrode. Enfin le modèle de Fick sera utilisé pour étudier le transfert de masse. Le troisième paramètre extrait est donc la variation de la concentration en espèces redox consommées en fonction de la distance.

De ces modèles, il est possible d'extraire la distance à laquelle l'apparition d'une deuxième paroi d'électrode aura une influence sur le comportement électrochimique des molécules.

La figure 5 schématise l'étude réalisée, en commençant, figure 5a par mettre en évidence l'influence d'un paramètre (le potentiel électrostatique, la probabilité de transfert électronique ou la concentration en espèces redox consommées) en fonction de la distance à la paroi de l'électrode. Pour modéliser le pore, une deuxième paroi est ajoutée, de même charge que la première à une distance x, figure 5b. La distance entre ces deux parois représente le diamètre d'un pore. Cette distance est modifiée pour savoir à quel diamètre de pore les paramètres étudiés sont impactés, c'est-à-dire à quelle distance entre les deux parois, les courbes se

croisent, figure 5c. Le recouvrement des deux courbes peut être quantifié pour modéliser la force d'influence de la deuxième paroi selon sa distance à la première. Pour cela, l'aire sous l'intersection des deux courbes (aire de recouvrement) A_2 est divisée par l'aire sous la première courbe A_1 (relative à l'influence de la paroi 1). La mesure de ce pourcentage de recouvrement permet de quantifier l'influence du diamètre du pore sur les dynamiques électrochimiques modélisées.

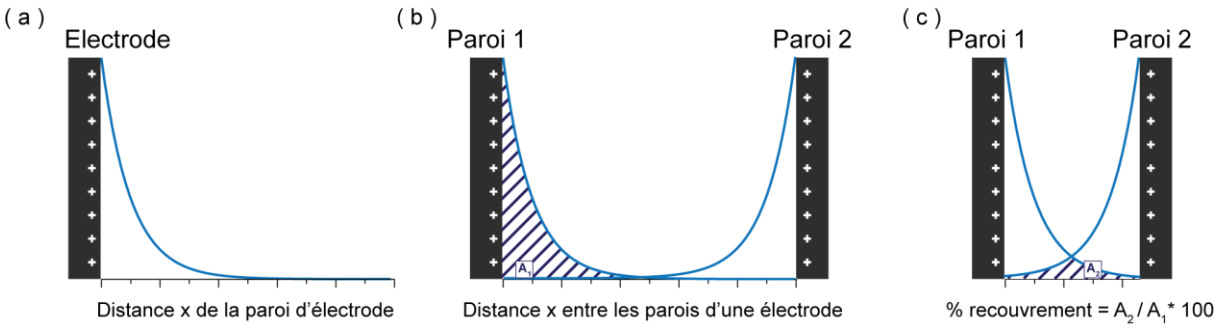


Figure 5 : Modélisation de la taille d'un pore par deux parois de l'électrode séparée d'une distance x. (a) Influence d'un paramètre selon la distance x à l'électrode. (b) Influence d'un paramètre sur deux parois de l'électrode selon la distance à la paroi. A_1 est l'aire sous la courbe. (c) Influence de la seconde paroi sur la première à une distance pour laquelle un recouvrement des courbes est observé. A_2 est l'aire sous l'intersection des deux courbes.

2.2.2.1 Détermination de l'épaisseur de la couche diffuse (modèle de Gouy-Chapman)

Pour décrire la formation de la double couche électrochimique, il existe plusieurs modèles développés au fil du temps. Le premier est celui d'Helmholtz qui décrit la formation de deux couches chargées de polarité opposée et séparée par une distance d'ordre moléculaire d_{EDLC}, d'où le nom double couche électrochimique, représenté sur la figure 4.[11] Cependant si les charges dans une électrode plane sont confinées à la surface de l'électrode, ce n'est pas nécessairement vrai dans la solution, en particulier pour des concentrations faibles de l'électrolyte. Pour une faible densité de porteurs de charge, cela demandera une certaine épaisseur de couche de solution, appelée couche diffuse, pour accumuler l'excès de charge nécessaire à contrebalancer les charges stockées dans l'électrode. Gouy et Chapman développèrent un second modèle pour tenir compte de la présence de cette couche diffuse de charge dans la solution. Le troisième modèle de Gouy-Chapman-Stern combine les deux modèles précédents.[12] L'épaisseur de la couche diffuse étant la caractéristique qui nous intéresse, nous nous focaliserons sur le modèle de Gouy-Chapman. Il permet d'exprimer le

potentiel électrostatique ϕ à l'intérieur de la couche diffuse qui diminue en s'éloignant de la paroi de l'électrode, en suivant une décroissance exponentielle [2] :

$$\phi = \phi_0 \cdot e^{-\kappa \cdot x} \tag{2.1}$$

x (en m) est la distance à l'électrode, ϕ_0 (en V) est le potentiel à l'électrode (à x = 0 m). 1 / κ (en m) caractérise la dimension spatiale de la chute de potentiel. Le potentiel de la couche diffuse dépend de la distance à l'électrode x et du paramètre κ, qui est décrit comme suit[2] :

$$\kappa = \left(\frac{2 \cdot n^0 \cdot z^2 \cdot e^2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T} \right)^{1/2} \tag{2.2}$$

Avec n^0 (en $mol.m^{-3}$) la concentration initiale des ions (hors de la couche diffuse), z est la charge des ions et e la charge de l'électron ($-1{,}602.10^{-19}$ C), ε (en $F.m^{-1}$) est la permittivité du milieu, ε_0 est la permittivité du vide ($8{,}85.10^{-12}$ $F.m^{-1}$), k_B est la constante de Boltzmann (k_B = $1{,}38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$) et T (en K) est la température. L'équation (2.2) peut être exprimée plus simplement avec la constante α pour un environnement donné (permittivité et température fixée) :

$$\kappa = \alpha \cdot z \cdot C^{1/2} \tag{2.3}$$

Dans l'équation (2.3), C est la concentration dans l'électrolyte exprimée en $mol.l^{-1}$ et κ est en cm^{-1}. Le paramètre κ varie avec la concentration de l'électrolyte. Les équations (2.1) et (2.2) montrent que le potentiel de la couche diffuse dépend donc de la distance à l'électrode et de la concentration de l'électrolyte. Plus la concentration de l'électrolyte est faible, plus l'épaisseur de la couche diffuse est grande. Le profil du potentiel normalisé en fonction de la distance x à l'électrode pour différente concentration de l'électrolyte est décrit figure 6.

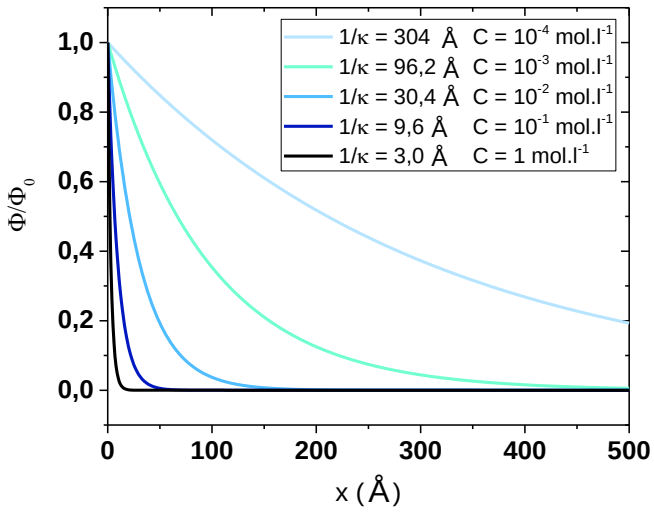


Figure 6 : Variation du potentiel de la couche diffuse (normalisé par le potentiel à l'électrode x = 0 Å) en fonction de la distance à l'électrode pour plusieurs concentrations d'électrolyte.

La figure 6 montre que le potentiel électrostatique n'a plus d'influence sur les ions à partir d'une distance de 20 Å pour une solution concentrée en ions (1 mol·l^{-1}). Lorsque la solution est diluée, la distance d'influence du potentiel augmente considérablement. Pour une solution de 10^{-3} mol·l^{-1}, le potentiel quasiment nul à 450 Å, soit une distance plus de 20 fois plus grande qu'à 1 mol·l^{-1}. Dans notre cas, nous utilisons un liquide ionique biredox solubilisé dans un liquide ionique pur (à la concentration de 3,4 mol·l^{-1} pur). Le milieu considéré est donc un milieu concentré, dans ce cas, la distance x à laquelle le potentiel n'influe plus sur les charges est inférieur à 20 Å.

Bien que l'utilisation d'un liquide ionique génère d'autres interactions de type ion-ion comme Kornyshev *et al.* l'expliquent, cela ne change pas les ordres de grandeur d'influence du potentiel électrostatique mis en évidence.[12-14]

2.2.2.2 Probabilité du transfert électronique selon la distance à l'électrode (théorie de Marcus-Hush)

Pour un dispositif électrochimique contenant des espèces redox, l'efficacité du transfert électronique est décrite par la constante de vitesse du transfert électronique k_0. La constante de vitesse d'un transfert électronique hétérogène peut, selon la méthode de Nicholson, être

déterminée par la variation de potentiel ΔE_p entre les pics de courant d'oxydation et de réduction d'une voltamétrie cyclique.[15] Cependant, cette méthode ne tient pas suffisamment compte des phénomènes physico-chimiques impliqués dans le transfert d'électrons.[16]

La constante de vitesse est la caractéristique permettant de décrire le transfert électronique d'une molécule vers une surface conductrice. Les travaux de Marcus-Hush montrent qu'elle peut être liée à une multitude de paramètres physiques du système. Outre les propriétés de l'environnement, telles que les solvants et autres ions, la constante de vitesse est largement déterminée par la taille de l'espèce redox solvatée soit son rayon solvaté. La théorie de Marcus-Hush permet de tenir compte des contributions des principaux phénomènes physiques qui déterminent le transfert d'électrons, la réorganisation des solvants et l'effet tunnel. [17, 18] Dans ce cas, la constante de vitesse du transfert électronique est k_{ET} (en $cm \cdot s^{-1}$) et peut être exprimée de cette façon[16, 17] :

$$k_{ET} = \kappa_{el} \cdot K_p \cdot \upsilon_n \cdot e^{\frac{(\lambda+\Delta G^0)^2}{4 \cdot \lambda \cdot R_m \cdot T}} \tag{2.4}$$

K_p est la constante d'équilibre du précurseur, elle représente le ratio entre la concentration de réactif à l'électrode sur la concentration dans le volume de la solution, υ_n (en s^{-1}) est la fréquence de vibration nucléaire, c'est-à-dire la fréquence de passage de la barrière d'énergie libre ΔG^0 (en eV) et λ (en eV) est l'énergie de réorganisation. κ_{el} (sans dimension) est le coefficient de transmission électronique c'est-à-dire la probabilité que le transfert électronique ait lieu, il est dépendant de la distance à l'électrode. R_m (en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) est la constante des gaz parfaits. L'action du transfert de l'électron entre une molécule et une électrode est généralement considérée comme un saut d'électron entre les états de l'électrode et de la molécule. Ce saut a une certaine probabilité de se produire ou non, c'est la probabilité du transfert électronique par effet tunnel, κ_{el}, qui est un effet quantique, c'est-à-dire la probabilité de franchir une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à l'énergie requise pour franchir cette barrière. [2, 17]

$$\kappa_{el} = \kappa_{el}^{0} \cdot e^{\beta \cdot x} \qquad (2.5)$$

Avec κ_{el}^{0} est le coefficient de transmission électronique à la surface de l'électrode et β (en $Å^{-1}$) le facteur d'atténuation reflétant l'effet tunnel. β dépend de la hauteur de la barrière d'énergie à franchir et la nature des espèces entre les états. La probabilité de transfert électronique normalisé par rapport à la distance de l'électrode est décrite figure 7. La distance à l'électrode varie selon le facteur d'atténuation β. Le facteur d'atténuation est typiquement compris entre 1 et 2 $Å^{-1}$.[17-21]

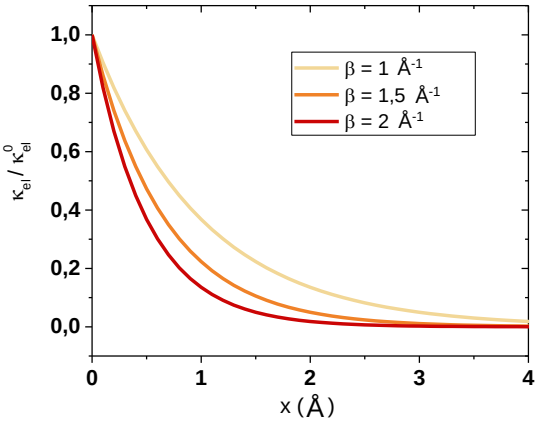


Figure 7 : Variation de la probabilité du transfert électronique (normalisé par la probabilité à l'électrode x = 0 Å) en fonction de la distance à l'électrode pour plusieurs facteurs d'atténuation.

La distance caractéristique du transfert électronique, figure 7, est largement inférieure à celle de la double couche électrochimique, figure 6, car elle est, au maximum, de 4 Å pour un facteur d'atténuation de 1 $Å^{-1}$. La variation de cette distance est faible, pour un facteur d'atténuation de 2 $Å^{-1}$, la distance pour laquelle la probabilité du transfert électronique est quasi nulle, est de 2 Å. La variation observée passe du simple au double de distance ce qui est faible comparé à la variation de distance d'influence du potentiel électrostatique d'un facteur 20 pour différentes concentrations. La figure 7 montre qu'à une distance supérieure à 4 Å, la probabilité qu'il y ait un transfert électronique devient très faible $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ (pour β = 1 $Å^{-1}$). Cela dit, il ne faut pas oublier l'interaction des autres paramètres sur le transfert électronique comme l'énergie de réorganisation λ. Il a été montré, en tenant compte de ce paramètre, qu'il

y a un rayon de solvatation optimal pour un transfert d'électron en sphère externe qui est de 5 Å.[16] Il a également été montré que pour des molécules redox asymétriques, il est nécessaire d'ajouter un facteur tenant compte de l'orientation de la molécule. Par exemple, le $TEMPOMIm^+$ a un rayon de solvatation de 40 Å[16]. La probabilité de transfert électronique de la molécule serait de $4 \cdot 10^{-18}$ (pour $\beta = 1$ $Å^{-1}$), ce qui est, on en conviendra, très faible. Or la CV du liquide ionique biredox montre que le $TEMPOMIm^+$ est oxydé de manière réversible. Cet exemple illustre bien l'importance de l'orientation de la molécule. Ce point n'est pas abordé dans le modèle utilisé, mais il est important de le souligner, car il modifie l'appréhension que l'on a de l'impact d'une seconde paroi d'électrode, décrit plus tard dans ce chapitre.

2.2.2.3 Distance de diffusion des molécules redox (loi de Fick)

Lorsqu'une électrode plane est polarisée et atteint le potentiel d'oxydoréduction d'une espèce redox, toutes les molécules redox de cette espèce proche de l'électrode réagissent (oxydoréduction). Un gradient de concentration apparait alors à la surface de l'électrode. Cela entraine un flux de molécules ayant réagi, de la surface de l'électrode vers le volume de l'électrolyte et à l'inverse un flux des molécules n'ayant pas réagi, du volume de l'électrolyte vers la surface de l'électrode. Ce flux peut être décrit par la loi de Fick. On considère le cas de la diffusion plane qui s'effectue suivant la direction normale à un plan, le flux d'une espèce, J, à travers ce plan représente le nombre de moles de l'espèce traversant ce plan par unité de temps et par unité de surface ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$).[2, 22, 23]

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \tag{2.6}$$

La première loi de Fick décrit le flux d'une espèce et sa concentration en fonction du temps t et de la distance x. Cette loi établit que le flux est proportionnel au gradient de concentration de l'espèce redox $\frac{\partial C}{\partial x}$. La constante de proportionnalité D est le coefficient de diffusion ($m^2 \cdot s^-$

[1]) de l'espèce redox.[2] Le gradient de concentration ne peut se propager au-delà d'une certaine distance δ qui correspond à la couche de diffusion de l'espèce redox définit par l'équation 2.7.[24]

$$\delta = \sqrt{\pi \cdot D \cdot t} \tag{2.7}$$

Le profil de concentration normalisée C_c/C_0 en espèces « consommées » ou « formées » peut être exprimé en fonction de la distance. La variation de la concentration étant proportionnelle à la distance, le profil de concentration normalisé peut être approximé comme une droite linéaire entre 0 et δ. L'épaisseur de la couche de diffusion dépend du coefficient de diffusion de la molécule et du temps de charge appliqué au système. Pour exprimer la variation de δ, il faut fixer l'un des paramètres. Puisque la variation de δ en fonction du paramètre relatif à la molécule redox, son coefficient de diffusion D, nous intéresse, t sera fixé. Pour fixer t, on se base sur la vitesse de balayage typique en cellule 3 électrodes de 100 $mV \cdot s^{-1}$. Pour charger le système avec une différence de potentiel de 1 V à 100 $mV \cdot s^{-1}$, il faudra 10 s, le temps de charge t sera donc fixé à 10 s. La limite de la couche de diffusion δ peut être déterminée pour différents coefficients de diffusion, typiquement de 10^{-9} $m^2 \cdot s^{-1}$ pour un milieu peu visqueux (comme l'acétonitrile : 0,34 cP) à 10^{-12} $m^2 \cdot s^{-1}$ pour un milieu visqueux (comme le $BMIm^+$ $TFSI^-$: 60 cP).

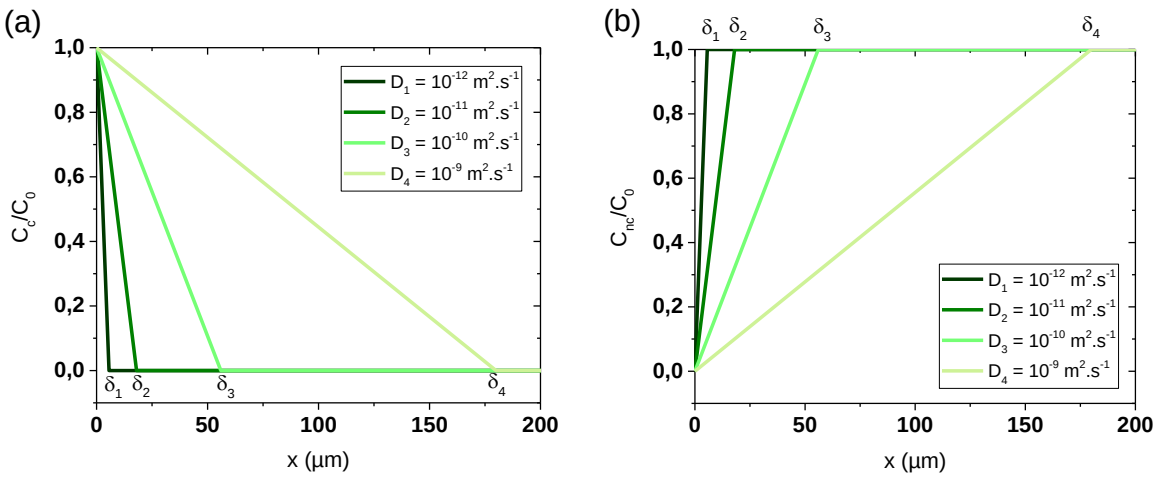


Figure 8 : Variation de la concentration en (a) en espèce « consommée » ayant réagi avec l'électrode et (b) « non consommée », (normalisé par la concentration des ions dans le volume de la solution) en fonction de la distance à l'électrode pour plusieurs coefficients de diffusion.

Le profil de concentration normalisée C_c/C_0 en fonction de la distance à l'électrode est représentée figure 8. Figure 8a, le profil de concentration en espèces « consommées », C_c, c'est-à-dire oxydée ou réduite, est représenté, normalisée par la concentration initiale dans l'électrolyte C_0. Tandis que la figure 8b représente le profil de concentration en espèces non consommées, C_{nc}, normalisée par C_0, soit l'inverse du profil de C_c/C_0.

Les figures 8a et 8b montrent que l'échelle de distance caractéristique du transfert de masse est d'un tout autre ordre de grandeur que celle de la formation de l'EDLC et le transfert électronique de molécule redox. L'épaisseur de la couche de diffusion peut atteindre 180 µm pour un coefficient de diffusion de 10^{-9} $m^2 \cdot s^{-1}$ (et un temps de charge de 10 s). Pour un faible coefficient de diffusion (10^{-12} $m^2 \cdot s^{-1}$), l'épaisseur de la couche de diffusion est de 5,6 µm, soit une valeur 32 fois plus petite que pour un coefficient de diffusion de 10^{-9} $m^2 \cdot s^{-1}$. Plus la diffusion est lente (couche de diffusion petite), plus le coefficient de diffusion est petit. Cela signifie également qu'il y a une moins grande quantité d'espèces redox à parvenir jusqu'à l'électrode. Dans le cas du liquide ionique biredox, le coefficient de diffusion est faible, plutôt de l'ordre de 10^{-12} $m^2 \cdot s^{-1}$. Pour un temps de charge de 10 s, la couche de diffusion est donc de 5,6 µm.

La distance maximum caractéristique du transfert de masse est de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres comparée à plusieurs centaines d'Angströms pour la couche diffuse

de l'EDLC, à quelques Angströms pour le transfert électronique. En tenant compte du modèle de Gouy-Chapman pour la couche diffuse, les distances caractéristiques d'influences sont $d_{TE} < d_{CD} < d_{TM}$ avec d_{CD}, la distance de la couche diffuse, contrairement à ce que nous avions énoncé figure 4, en tenant compte uniquement de la double couche électrochimique du modèle d'Helmholtz (d_{EDLC}).

Les modèles présentés sont appliqués au cas d'une électrode séparée par une distance considérée comme infini de la deuxième électrode. Or dans un supercondensateur, les deux électrodes sont séparées d'une distance finie, de l'ordre de la dizaine de microns au millimètre.[25, 26] Ensuite, l'utilisation de carbone poreux génère des milieux confinés au sein même de l'électrode. L'impact du confinement et donc de la taille de la porosité sur les phénomènes électrochimiques précédemment décrits peut être observé. Pour cela, une deuxième paroi séparée d'une distance x de la première paroi d'électrode est représentée. On recherche les cas limites des modèles utilisés, c'est-à-dire lorsque la deuxième paroi à une influence sur la première.

2.2.3 Cas limites : influence d'une deuxième paroi d'électrode sur les distances caractéristiques des différents phénomènes électrochimiques

Pour connaitre l'influence de la distance entre les deux parois d'une même électrode sur les mécanismes électrochimiques, les cas limites sont représentés avec trois distances de parois différentes. Les deux parois sont nommées Paroi 1 et Paroi 2. La première distance (courbes de gauche) représente un cas où la seconde paroi n'a pas d'influence sur la première. La seconde distance (courbes du milieu) représente un cas où la seconde paroi a une faible influence sur la première. Dans ce cas, un faible recouvrement des deux courbes est observé. Le recouvrement signifie l'aire sous l'intersection des deux courbes. La troisième distance (courbes de droite) représente un cas où la seconde paroi a une forte influence sur la première : un fort recouvrement des deux courbes est observé, l'aire sous l'intersection entre les deux courbes est importante.

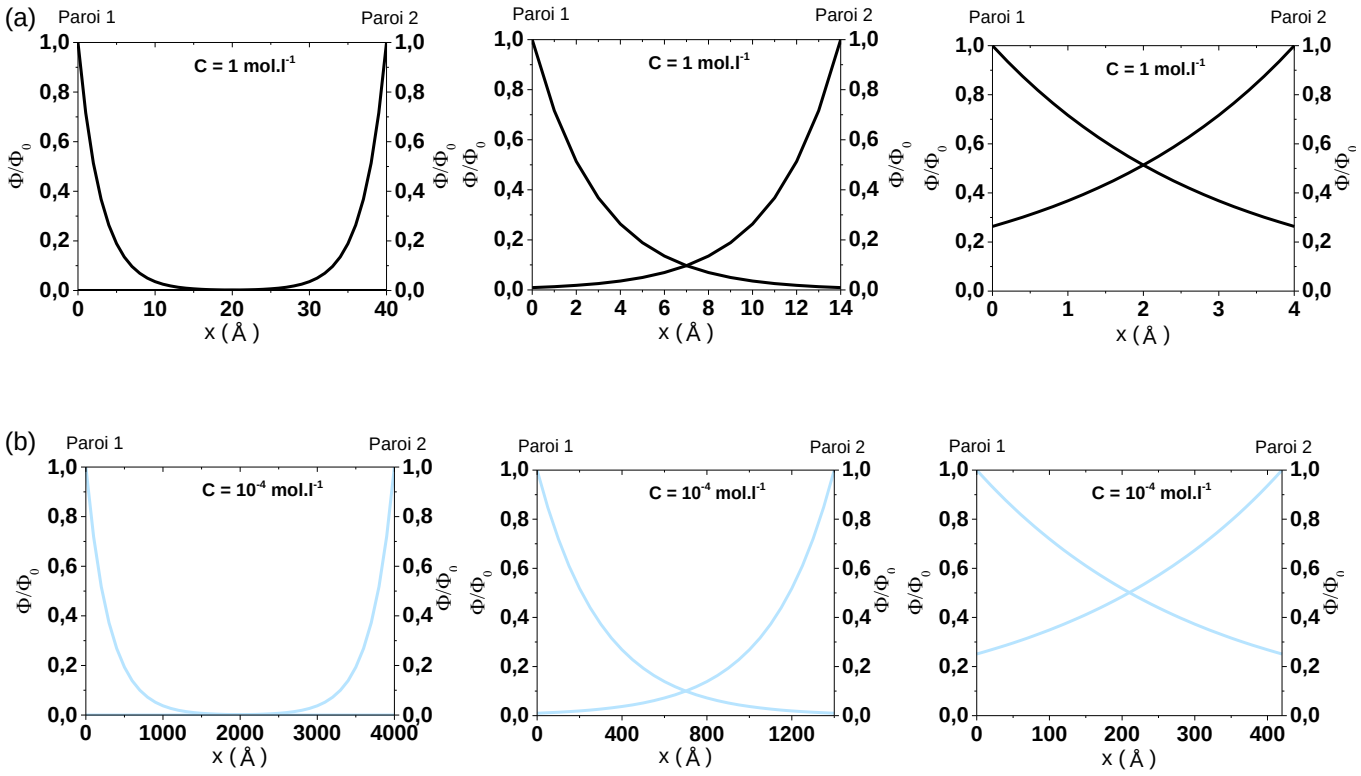


Figure 9 : Variation du potentiel de la couche diffuse normalisé pour deux parois d'électrodes en fonction de la distance à l'électrode, paroi 1. (a) Cas limite d'une concentration à 1 mol.l^{-1} (b) Cas limite d'une concentration à 10^{-4} mol.l^{-1}. De gauche à droite, les parois sont séparées par une distance de plus en plus petite.

La figure 9a montre qu'à haute concentration (1 mol.l^{-1}), l'ajout d'une deuxième paroi n'a pas d'influence apparente sur la couche diffuse à une distance de 40 Å (courbe de gauche). Lorsque cette distance est réduite à 14 Å (courbe du milieu), un recouvrement des courbes est visible. Cela signifie que pour un pore de diamètre 14 Å avec un électrolyte de concentration 1 mol.l^{-1}, le confinement de l'électrolyte dans le pore aura un impact sur la couche diffuse. Lorsque la distance séparant la paroi 1 de la paroi 2 est plus petite (4 Å), le recouvrement des courbes est plus important et l'influence de la seconde paroi sur la première beaucoup plus important (et inversement). Un ion confiné dans un pore de quelques Angströms subira l'influence du potentiel électrostatique de l'une ou l'autre paroi contrairement au cas sans seconde paroi, donc sans confinement. Lorsque le milieu est moins concentré en porteurs de charge (10^{-4} mol.l^{-1}), figure 9b, les distances d'influences du potentiel électrostatique sont complètement modifiées. La figure 9b, courbe de gauche, montre qu'il n'y a pas d'influence de la seconde paroi sur la couche diffuse pour une distance de 4.10^3 Å, soit 0,4 µm. Pour une distance de $1{,}4.10^3$ Å, une faible influence des deux parois sur la couche diffuse est visible. Pour une distance de 400 Å, l'influence des deux parois est importante, le recouvrement des

deux courbes est grand. Selon la concentration, la distance d'influence d'une seconde paroi sur l'organisation de la double couche électrochimique change d'une dizaine d'Angströms à plus de mille Angströms.

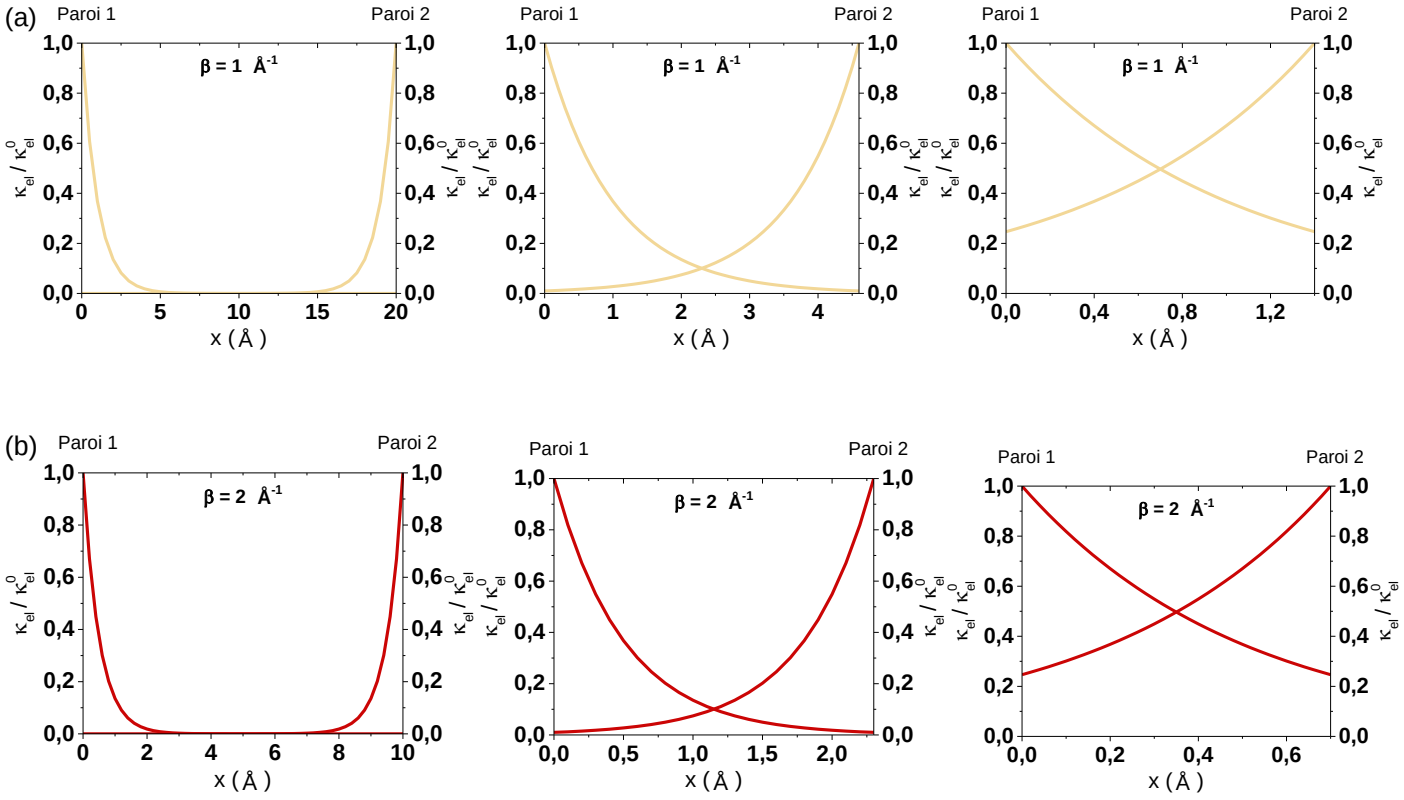


Figure 10 : Variation de la probabilité du transfert électronique normalisé pour deux parois d'électrodes en fonction de la distance à l'électrode, paroi 1. (a) Cas limite pour un facteur d'atténuation de 1 $Å^{-1}$. (b) Cas limite pour un facteur d'atténuation de 2 $Å^{-1}$. De gauche à droite, les parois sont séparées par une distance de plus en plus petite.

L'ajout d'une seconde paroi a une influence sur le transfert électronique pour des distances inter-parois plus petites que pour l'EDLC, comme le montre la figure 10. D'après la figure 10a (courbe de gauche), la présence d'une seconde paroi à une distance de 20 Å de la première n'a pas d'incidence sur la probabilité du transfert électronique, dans le cas de $\beta = 1$ $Å^{-1}$. Lorsque la distance inter-parois est plus petite, 4,6 Å, la probabilité du transfert électronique est impactée par la présence d'une seconde paroi. La probabilité du transfert électronique d'une molécule redox vers l'électrode est donc plus grande que s'il n'y avait pas de seconde paroi. Lorsque la distance inter-parois est de 1,4 Å, la courbe de droite, le recouvrement entre les deux courbes est plus important et la probabilité de transfert électronique d'une molécule redox à l'électrode d'autant plus grande. Pour un facteur

d'atténuation de $\beta = 2$ Å^{-1}, figure 10b, les distances d'interactions inter-parois sont plus faibles. Pour une distance de 10 Å, aucune influence n'est visible. Un faible recouvrement est visible pour une distance de 2,3 Å et un fort recouvrement est observé pour une distance inter-parois de moins de 1 Å. Si on reprend en considération la molécule de TEMPOMIm$^+$, la présence d'une deuxième paroi a une influence sur la probabilité de transfert électronique de la molécule même si les courbes ne se recouvrent pas. Le rayon de solvatation de la molécule est de 40 Å. Selon son orientation, le transfert électronique sera possible ou non : la partie qui s'oxyde, le TEMPO, doit être suffisamment proche de l'électrode pour que le transfert électronique soit possible. Le diamètre du TEMPOMIm$^+$ et sa sphère de solvatation font 80 Å. Pour une distance inter-parois de 80 Å, le TEMPOMIm$^+$ aura une plus grande probabilité de s'oxyder : s'il est en face de la paroi 1 ou en face de la paroi 2.

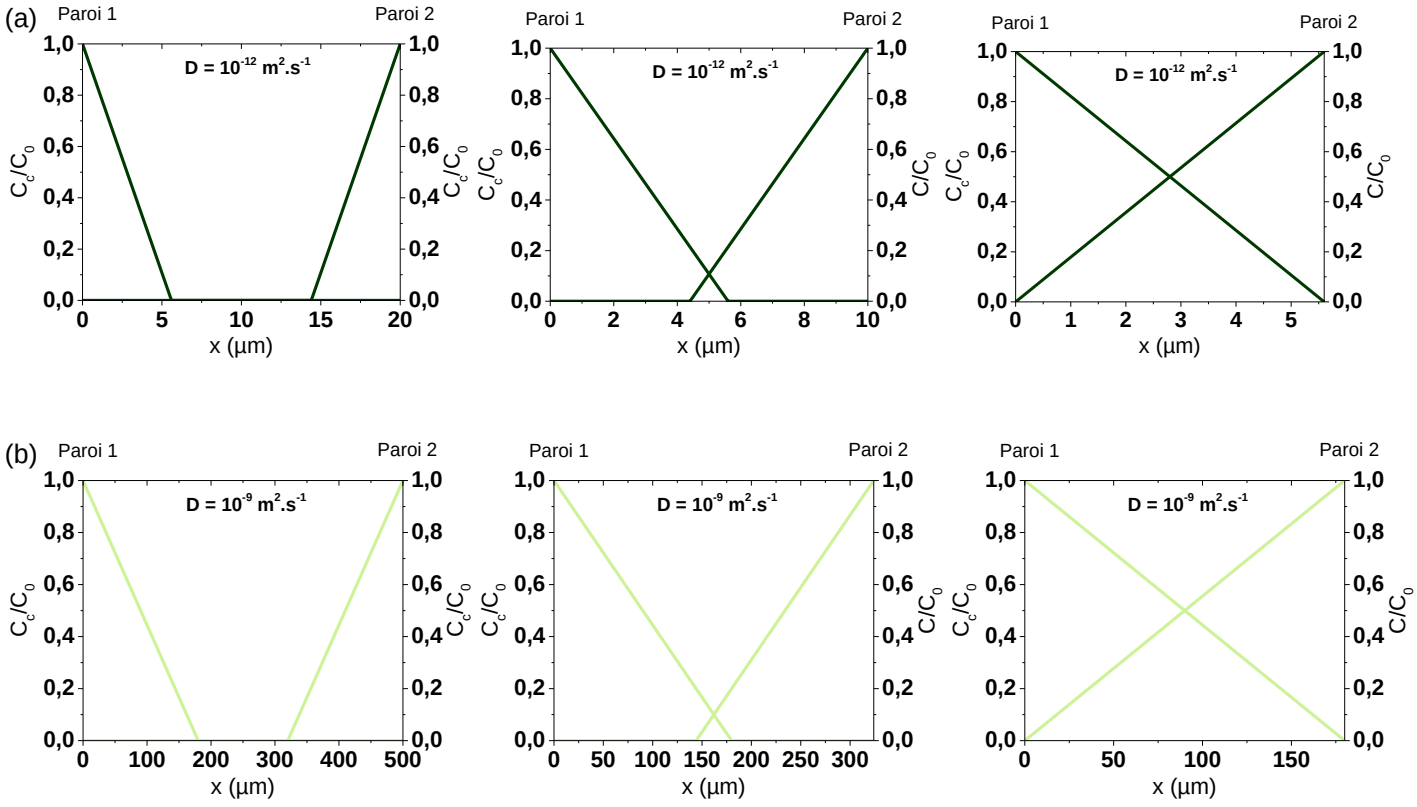


Figure 11 : Variation de la concentration en espèces « consommées » ayant réagi avec l'électrode (normalisé par la concentration des ions dans le volume de la solution) pour deux parois d'électrodes en fonction de la distance à l'électrode 1. (a) Cas limite pour un coefficient de diffusion de 10^{-12} m^2·s^{-1}. (b) Cas limite pour un coefficient de diffusion de 10^{-9} m^2·s^{-1}. De gauche à droite, les parois sont séparées par une distance de plus en plus petite.

La figure 11 représente l'impact d'une seconde paroi d'électrode sur la couche de diffusion des molécules redox « consommées » c'est-à-dire oxydées ou réduites à la surface de

l'électrode pour un temps de charge de 10 s. L'observation de la diffusion des espèces non consommées n'a pas de sens dans un milieu confiné par des parois d'électrodes, car le mécanisme n'a plus rien à voir avec la diffusion linéaire des espèces vers les parois d'électrodes. En revanche, la concentration en espèces consommées entre deux parois peut être étudiée, car ce n'est pas le flux des espèces qui est pris en compte, mais simplement à l'interaction des couches de diffusion au niveau de chaque paroi à un instant t. L'échelle de distance pour laquelle une seconde paroi à un impact sur la couche de diffusion est de l'ordre du µm, soit 10^4 fois plus que pour le transfert électronique. Les courbes représentées figure 11a sont pour un coefficient de 10^{-12} $m^2.s^{-1}$. La courbe de gauche représente la couche de diffusion avec une distance inter-parois de 20 µm, aucune interaction entre les couches de diffusion n'est visible. Plus les parois sont proches, plus leur influence est importante. Pour la courbe de milieu avec une distance inter-parois de 10 µm, les profils de concentration se recouvrent. Pour une distance inter-parois de 5,5 µm, le recouvrement entre les courbes est plus important encore. Cela signifie que plus de molécules sont consommées. Cela a également pour effet de bloquer la diffusion des molécules et donc de limiter la quantité de molécules redox pouvant réagir, c'est-à-dire la quantité de charges stockées dans l'électrolyte. De la même façon, pour un coefficient de diffusion de la molécule redox de 10^{-9} $m^2.s^{-1}$, figure 11b la couche de diffusion est impactée pour une distance inter-parois de 320 µm (courbe du milieu). Lorsque les parois sont plus éloignées (500 µm), courbe de gauche, il n'y a pas d'influence visible sur les couches de diffusion. Lorsque les parois sont plus proches (180 µm), courbe de droite, l'effet de recouvrement est très important et la couche de diffusion est complètement perturbée par l'effet de confinement. Dans le cadre d'une utilisation en carbone poreux, cela signifie qu'il y a un impact du confinement des molécules redox pour des macropores (> 50 nm). L'échelle est tellement grande que, quel que soit le carbone utilisé, il y aura un impact sur la couche de diffusion des molécules redox, car les carbones utilisés pour des supercondensateurs sont poreux.[27]

Selon la distance de la deuxième paroi de l'électrode, autrement dit, la taille des pores, l'influence de cette paroi sur la première varie. Si cette influence est qualitativement décrite jusque-là, elle peut être quantifiée en mesurant le rapport de recouvrement des courbes. Cela consiste à mesurer l'aire sous l'intersection des deux courbes et la diviser par l'aire sous la première courbe (influence correspondant à la paroi 1). Ce pourcentage de recouvrement présenté figure 12 et 13, représente l'impact de la présence d'une seconde paroi sur la première.

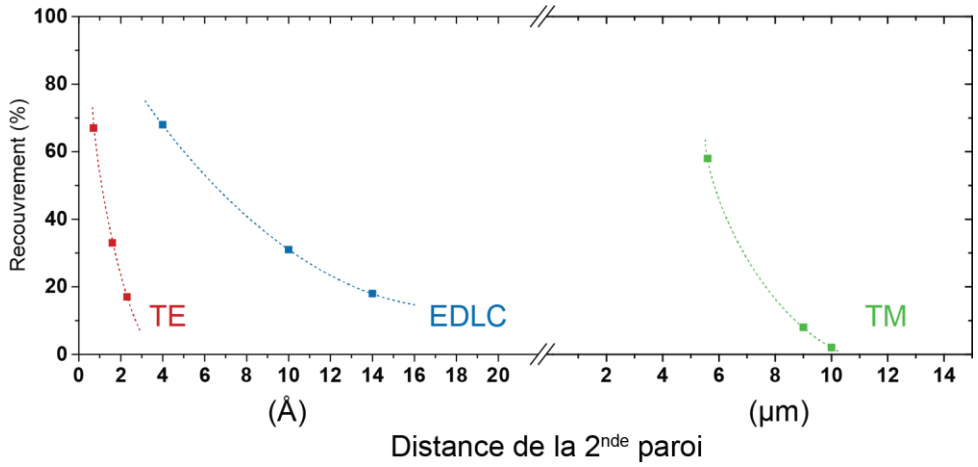


Figure 12 : Recouvrement de la courbe associée à la première paroi d'électrode sous l'influence d'une deuxième paroi en fonction de la distance à la seconde paroi. Les paramètres sélectionnés sont une concentration C = 1 $mol \cdot l^{-1}$, un coefficient de diffusion D = 10^{-12} $m^2 \cdot s^{-1}$, un facteur d'atténuation β = 2 $Å^{-1}$.

La figure 12 représente ce pourcentage de recouvrement en fonction de la distance de la seconde paroi pour des conditions limites imposées qui correspondent à un milieu concentré (1 $mol \cdot l^{-1}$) et visqueux (D = 10^{-12} $mol \cdot l^{-1}$) avec un facteur d'atténuation de 2 $Å^{-1}$. La figure 12 montre que les pentes et les échelles de distances sont toutes différentes selon le phénomène électrochimique étudié. Les courbes ne se croisent pas, l'influence de chacun des phénomènes électrochimiques se produit bien à des distances caractéristiques de chacun de ces phénomènes. Le transfert de masse est impacté (recouvrement à 8 %) par une paroi à une distance de 9 µm, soit un macropore. A 6 µm, le recouvrement est de 58 %. A une distance inférieure à 1 µm, le recouvrement est supérieur à 90 %, ce qui veut dire que 90 % des molécules redox présentes dans le pore ont réagi. A une distance d'environ 20 Å, le transfert de masse est impacté, mais également la double couche électrochimique. La couche diffuse est impactée avec un recouvrement à 17 % pour une paroi à une distance de 14 Å, soit quasiment de l'ordre du mésopore. A une distance plus faible, à partir de 3 Å le transfert électronique est impacté (recouvrement à 17 % pour une paroi à une distance de 2,3 Å), ce qui correspond à un micropore d'électrode. A cette distance, l'influence de la seconde paroi sur le transfert de masse est de 100 %, celle sur la couche diffuse est également proche des 100 %.

Ces modèles permettent de savoir pour quelle taille de pores, les phénomènes électrochimiques seront nécessairement impactés par le confinement de l'électrolyte. Dans le cas de l'utilisation d'un carbone microporeux, les trois phénomènes électrochimiques sont

impactés par la taille de porosité. Dans le cas de l'utilisation d'un carbone mésoporeux, le transfert de masse et la couche diffuse sont impactés. Dans le cas d'un carbone macroporeux, uniquement le transfert de masse serait impacté par la taille de la porosité et l'effet de confinement associé.

Lorsque les conditions limites sont modifiées pour obtenir les distances maximales influençant les différentes dynamiques électrochimiques, la figure 13 est obtenue. Les conditions sont un milieu moins concentré (10^{-4} mol·l^{-1}), moins visqueux (10^{-9} m^2·s^{-1}) avec un facteur d'atténuation de 1 Å^{-1}.

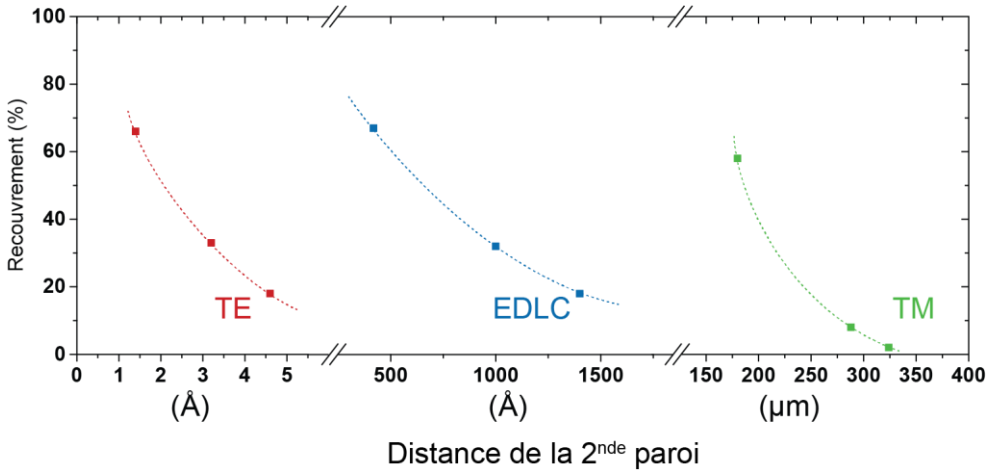


Figure 13 : Recouvrement de la courbe associée à la première paroi d'électrode sous l'influence d'une deuxième paroi en fonction de la distance à la seconde paroi. Les paramètres sélectionnés sont une concentration C = 10^{-4} mol·l^{-1}, un coefficient de diffusion D = 10^{-9} m^2·s^{-1}, un facteur d'atténuation β = 1 Å^{-1}.

Les pentes et les distances sont à nouveau bien caractéristiques de chaque phénomène électrochimique. Le transfert de masse est impacté (recouvrement à 8 %) par une paroi à une distance de 280 µm, soit un macropore. La couche diffuse est, elle, impactée (recouvrement à 17 %) par une paroi à une distance de 1400 Å, soit 140 nm, ce qui est de l'ordre du macropore contrairement à la figure 12. Le transfert électronique est impacté (recouvrement à 17 %) par une paroi à une distance de 4,6 Å, ce qui correspond à un micropore d'électrode. Finalement, l'effet observé dans le cas de la figure 12 est encore plus important pour un milieu fluide faiblement concentré, figure 13.

En utilisant des modèles simples, établis dans la littérature, les distances caractéristiques propres à chaque dynamique électrochimique ont pu être mises en évidence. Elles sont observées en présence d'un liquide ionique redox face à une électrode plane. Les distances entre 2 parois d'électrodes pour lesquelles ces dynamiques sont fortement impactées ont également pu être déterminées. Ces distances entre 2 parois d'une même électrode sont assimilables à la taille de pore d'une électrode. Ces modèles peuvent nous permettre de mieux comprendre les dynamiques électrochimiques observées expérimentalement sur des électrodes à différentes porosités.

2.2.4 Electrochimie des électrodes de carbone en oignons à porosité macrométrique

Contrairement à l'électrode plane, les électrodes de carbone en oignon (CO) permettent d'étudier le comportement du liquide ionique biredox rappelant un EDLC tout en limitant la contribution capacitive par rapport à un carbone microporeux. L'électrode à base de CO ne possède pas de porosité intra particulaire, mais introduit une tortuosité entre les oignons de carbone de l'ordre du micromètre.[4] Les CV d'une cellule comprenant des électrodes symétriques de CO et un électrolyte de $BMIm^+$ $TFSI^-$ pur ou comprenant du liquide ionique biredox à $2 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$ sont montrées à la figure 14a. Le voltamogramme, pour le $BMIm^+$ $TFSI^-$ (pointillé), est rectangulaire, ce qui est attendu pour un mécanisme de stockage purement capacitif. Un EDLC idéal présente une forme rectangulaire typique puisque la capacité est constante et indépendante de la tension appliquée à une vitesse de charge-décharge constante. Cependant lorsque le liquide ionique biredox est ajouté (trait continu), deux pics d'oxydoréduction apparaissent. Lorsque les deux voltamogrammes sont comparés, il apparait clairement qu'ils se superposent jusqu'à l'application d'une différence de potentiel de 1 V. Cela montre, qu'avec un milieu liquide ionique biredox, le premier mécanisme ayant lieu est la formation de la double couche électrochimique, comme le décrit la figure 15a. Ensuite, les deux pics de courant observés sont en forme de gaussienne, figure 14a (trait continu), il y a donc un transfert électronique. La variation de potentiel entre les pics de courant anodique et cathodique ΔE_p est de 37 mV, soit inférieure au 59 mV théorique pour un transfert électronique Nernstien réversible[7]. Ce résultat montre que la cinétique est impactée par le confinement de l'électrolyte. Toutefois, la cinétique n'a pas été étudiée dans le modèle présenté précédemment, car plus complexe.

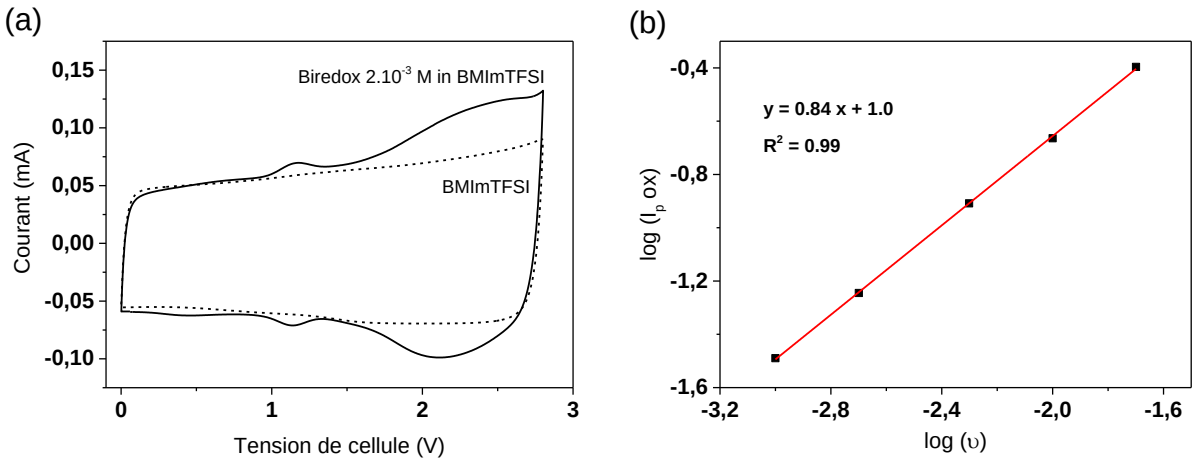


Figure 14 : Mécanisme électrochimique d'un système avec des électrodes symétriques en carbone en oignons et un électrolyte type liquide ionique. (a) Voltamétrie cyclique à 5 $mV \cdot s^{-1}$ de l'électrolyte $BMIm^+$ $TFSI^-$ (pointillés) comparé au liquide ionique biredox solubilisé à $2 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$ dans le $BMIm^+$ $TFSI^-$ (trait). (b) Analyse du pic du courant d'oxydation (pic à une tension de 1,2 V) à différentes vitesses de balayage (échelle log-log) pour la détermination du régime de transfert de masse.

Les molécules sont confinées dans la tortuosité ou porosité interparticulaire de l'électrode de CO et leur diffusion est donc restreinte. La forme en gaussienne de la voltamétrie cyclique prouve que la diffusion des molécules redox dans l'électrolyte n'est pas libre contrairement au cas d'électrodes planes. Cette observation est corroborée par l'analyse du diagramme log-log du courant de pic par rapport à la vitesse de balayage dans la figure 14b. La pente de la courbe est de 0,8. Cela correspond à un état intermédiaire entre le régime de diffusion linéaire semi-infinie (0,5) et le régime en couche mince (1). Ce résultat confirme la contribution de la tortuosité de l'électrode à la modification du régime de transfert de masse tout en conservant l'activité redox du liquide ionique biredox. Les espèces redox sont confinées dans un espace interparticulaire micrométrique uniforme, donnant lieu à une diffusion linéaire finie comme le décrit la figure 15b. Les mécanismes de transfert électronique et de transfert de masse sont plus difficiles à distinguer l'un de l'autre.

Les modèles utilisés ont permis de montrer que la diffusion des molécules redox était impactée pour une électrode macroporeuse. Les mesures expérimentales sont en accord avec nos déductions à partir des modèles de l'électrochimie classique.

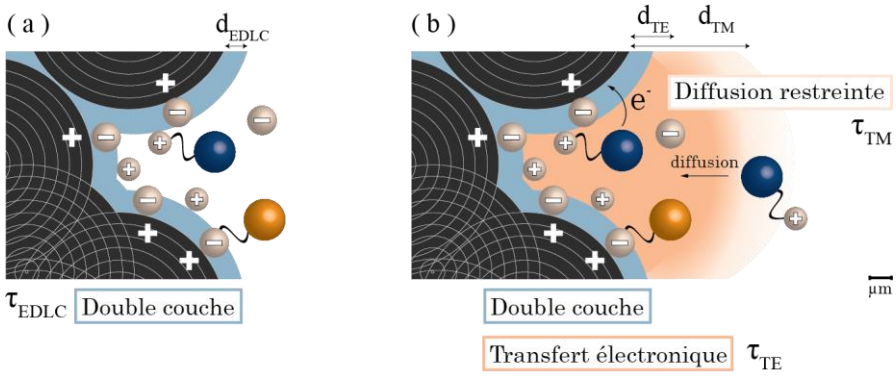


Figure 15 : Description des dynamiques électrochimiques sur une électrode de CO : (a) la formation de la double couche électrochimique d'un condensateur avec τ_{EDLC} sa constante de temps (b) le transfert électronique d'une molécule pendant son oxydation τ_{TE} et le transfert de masse en milieu confiné des molécules redox qui diffuse vers l'électrode, et τ_{TM} la constante de temps associée.

Les supercondensateurs commerciaux utilisent des électrodes de carbone avec une porosité méso et micrométrique, soit un milieu encore plus complexe que le carbone en oignons.

2.2.5 Electrochimie des électrodes de carbone PICA à porosité méso et micrométrique.

Les carbones activés poreux à grande surface spécifique ont été les matériaux d'électrodes les plus couramment utilisés pour l'EDLC au cours des dernières décennies en raison de leur surface spécifique élevée, de leur faible coût, de leur excellente stabilité chimique et thermique ainsi que de leur conductivité relativement bonne et de leur facilité de manipulation.[27-30] Le PICA est l'un de ces carbones.[6]

Les supercondensateurs étudiés sont symétriques à 2 électrodes de carbone PICA et contiennent un électrolyte de $BMIm^+$ $TFSI^-$ (pointillés) ou un liquide ionique biredox solubilisé à 0,5 mol·l^{-1} dans le $BMIm^+$ $TFSI^-$ (trait plein). Les CVs sont réalisées à une vitesse de balayage de 20 mV·s^{-1}. La figure 16 représente une CV traitée pour en extraire la valeur de capacité spécifique, cela ne change pas la forme de la courbe. La CV mesurée avec l'électrolyte $BMIm^+$ $TFSI^-$ pur (figure 16, courbe en pointillés) révèle une forme quasi rectangulaire, attendue pour un stockage purement capacitif. La CV avec l'électrolyte contenant le liquide ionique biredox présente une forme similaire à celle avec le $BMIm^+$ $TFSI^-$, mais avec des pics d'oxydation et de réduction supplémentaires aux potentiels intermédiaires qui proviennent des processus redox ainsi qu'une capacité spécifique doublée

(donc un courant plus important). La capacité spécifique passant de 100 à 200 $F \cdot g^{-1}$ avec le liquide ionique biredox démontre son potentiel pour améliorer la densité d'énergie des dispositifs de supercondensateurs.[1, 31, 32]

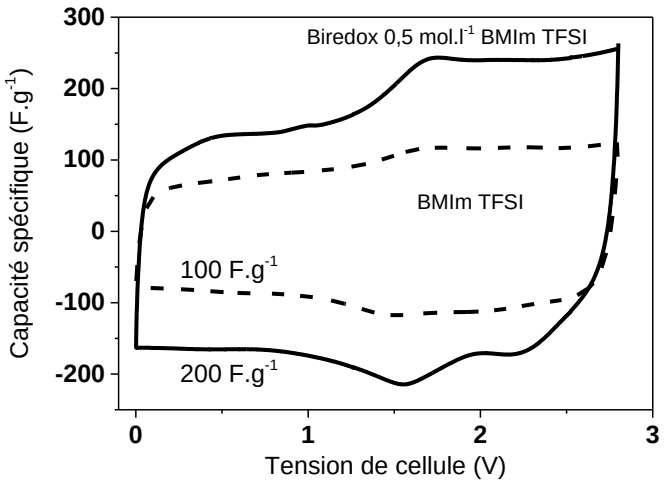


Figure 16 : Capacité spécifique en fonction de la tension de cellule à partir d'une voltamétrie cyclique à 20 $mV \cdot s^{-1}$ d'un supercondensateur symétrique avec des électrodes de PICA. L'électrolyte est le liquide ionique $BMIm^+$ $TFSI^-$ (pointillés) et le liquide ionique biredox solubilisé à 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ dans du $BMIm^+$ $TFSI^-$ (trait continu).

Dans le carbone PICA, les molécules redox sont proches de la taille des micropores. Elles sont bloquées dans la porosité ce qui a pour conséquence de complètement modifier les différentes constantes de temps des dynamiques électrochimiques τ_{EDLC}, τ_{TE}, τ_{TM}. Les molécules sont dans autant d'environnements différents qu'il n'y a de pores, car tous les pores du carbone sont différents en termes de taille, de forme, de réactivité de surface. Les molécules coincées dans des pores de la même taille qu'elles, n'ont plus de sphères de solvatation. L'énergie de réorganisation nécessaire pour le transfert d'électron est donc plus faible, la constante de temps du transfert électronique est plus rapide dans ce cas. Pour une taille de l'ordre du micropore, la probabilité du transfert électronique est augmentée. Au vu de la taille des molécules redox du liquide ionique biredox, la probabilité que le transfert électronique se fasse est tout de même plus grande, même si les courbes ne se recouvrent pas. La partie redox de la molécule a de plus grandes chances d'être suffisamment proche d'une paroi ou d'une autre pour permettre son oxydation ou sa réduction.

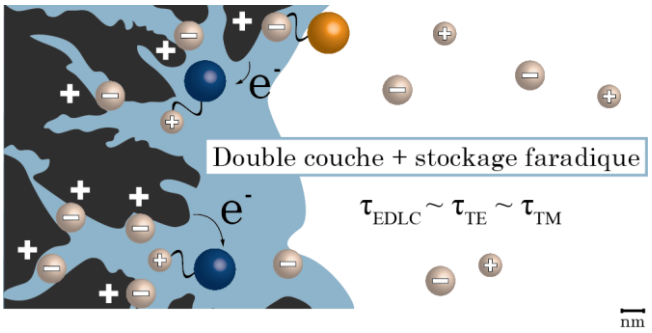
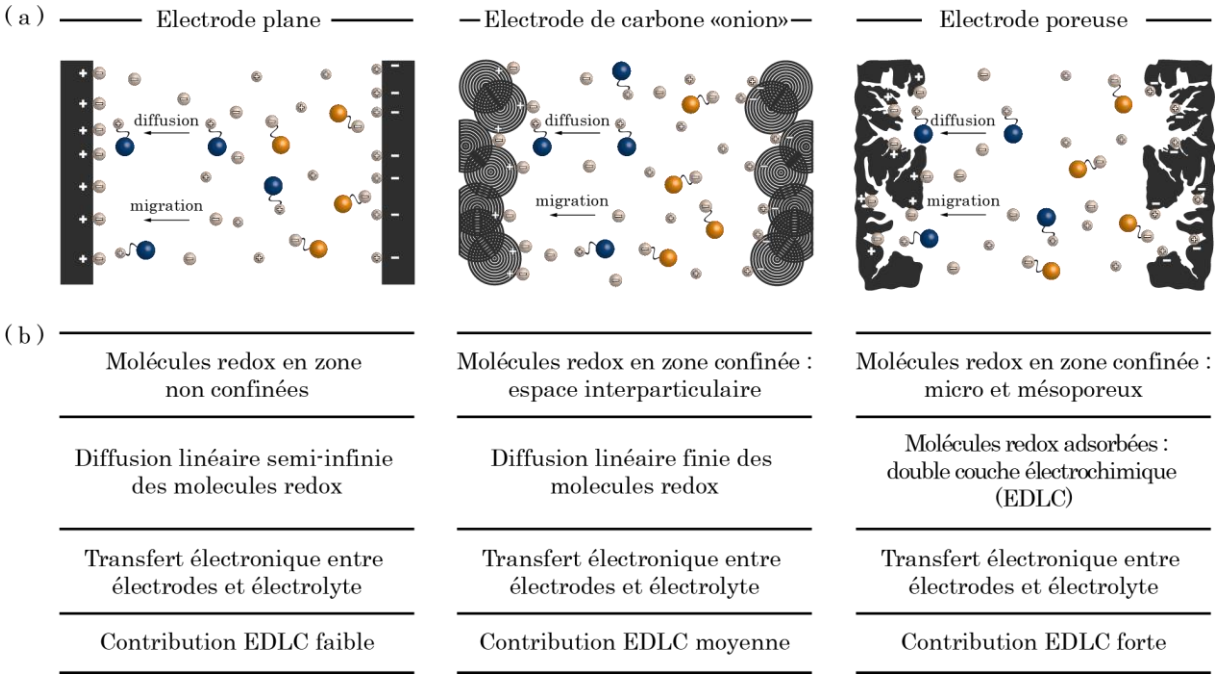


Figure 17 : Description des dynamiques électrochimiques sur une électrode de PICA méso microporeuse.

La microporosité génère également une constante de temps du transfert de masse beaucoup plus faible puisque la molécule est prisonnière du pore, la distance de diffusion qu'elle peut parcourir est restreinte. Dans le cas du carbone poreux, tous les pores quelle que soit leur taille (< 1 µm) sont impactés par le transfert de masse. Donc théoriquement, quasiment toutes les molécules présentes dans les pores ont réagi, le $TEMPOMIm^+$ à l'électrode positive et le $AQPFS^-$ à l'électrode négative.

La combinaison de ces phénomènes avec l'impact de la couche diffuse à cette taille de pores génère une convolution des trois phénomènes qui ne sont pas distinguables l'un de l'autre. C'est que montre la CV du PICA avec le liquide ionique biredox, figure 16 illustrés en figure 17. La complexité de l'électrode ne nous permet pas de distinguer les différentes dynamiques électrochimiques. Finalement, ce résultat est expliqué par le formalisme décrit précédemment. A l'échelle du micropore, nous avons montré que toutes les contributions électrochimiques étaient impactées et c'est ce que transcrit la voltamétrie cyclique du liquide ionique biredox. Cette observation est faite pour une concentration de 0,5 $mol \cdot l^{-1}$, soit pour une grande quantité de liquide ionique biredox contenu dans les pores. Pour une concentration plus faible ($2 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$), la contribution capacitive importante de l'électrode de PICA (100 $F \cdot g^{-1}$) écrante toute réaction faradique.



(b)

Molécules redox en zone non confinées	Molécules redox en zone confinée : espace interparticulaire	Molécules redox en zone confinée : micro et mésoporeux
Diffusion linéaire semi-infinie des molecules redox	Diffusion linéaire finie des molecules redox	Molécules redox adsorbées : double couche électrochimique (EDLC)
Transfert électronique entre électrodes et électrolyte	Transfert électronique entre électrodes et électrolyte	Transfert électronique entre électrodes et électrolyte
Contribution EDLC faible	Contribution EDLC moyenne	Contribution EDLC forte

Figure 18 : Mécanismes électrochimiques d'un électrolyte contenant du liquide ionique biredox avec différents carbones d'électrodes. (a) Schéma des différents systèmes étudiés. (c) Comparaison des mécanismes intervenant pour les différents types de carbone.

Trois types de dynamiques électrochimiques apparaissent en fonction de la nature des électrodes de carbone (figure 18a et b). Tout d'abord, à la surface de l'électrode plane, la double couche électrochimique est régie par la loi classique de l'électrochimie (épaisseurs entre 1-2 nm) tout comme la couche de diffusion des espèces redox. Ensuite, avec les électrodes de CO, les espèces redox sont confinées dans une zone micrométrique qui permet une diffusion restreinte seulement. Et enfin, avec des électrodes poreuses, la double couche électrochimique et la couche de diffusion sont confinées dans le volume des méso micropores, limitant la diffusion classique des espèces redox. Dans ce dernier cas, les molécules redox sont stockées dans la double couche électrochimique en tant qu'espèces ioniques.

2.3 Conclusion

Ce chapitre se concentre sur l'étude des trois mécanismes électrochimiques observés avec un électrolyte contenant un liquide ionique biredox qui sont (i) la formation de la double couche électrochimique (ii) le transfert électronique et (iii) le transfert de masse. Ces trois dynamiques sont facilement identifiables avec une mesure de voltamétrie cyclique sur

électrode plane. L'introduction de tortuosité par l'utilisation d'une électrode de carbone en oignon complexifie le signal. La diffusion est restreinte car l'électrolyte est confiné dans les pores inter-particulaires. L'utilisation d'électrode de carbone activé méso et microporeuse complexifie encore plus le signal. Les dynamiques ne sont pas distinguables les unes des autres.

Une manière de rationaliser ces observations est d'étudier l'impact de la taille des pores sur les dynamiques de double couche électrochimique, transfert électronique et de diffusion. Pour cela, le formalise associé à ces trois dynamiques a été employé, c'est-à-dire le modèle de Gouy-Chapman pour l'EDLC, le modèle de Marcus-Hush pour le transfert électronique et le modèle de Fick pour le transfert de masse. A partir de ces modèles, les distances caractéristiques associées au potentiel électrostatique, à la probabilité de transfert électronique et à la concentration en espèces redox consommées sont extraites. En modélisant une deuxième paroi, il a été possible de simuler un pore. La variation de la distance entre ces parois, permet de faire varier la taille de pore jusqu'à l'observation du recouvrement des courbes caractérisant l'impact sur les différents paramètres (potentiel électrostatique, probabilité de transfert électronique et concentration en espèces redox consommées). L'utilisation de ces modèles permet de savoir pour quelle taille de pores, les phénomènes électrochimiques seront nécessairement impactés par le confinement de l'électrolyte. Dans le cas de l'utilisation d'un carbone microporeux, les trois phénomènes électrochimiques sont impactés par la taille de porosité. Dans le cas de l'utilisation d'un carbone mésoporeux, le transfert de masse et la couche diffuse sont impactés. Dans le cas d'un carbone macroporeux, uniquement le transfert de masse est impacté par la taille de la porosité et l'effet de confinement associé.

L'établissement des formalismes associés à chacun de ces phénomènes et l'étude de leurs distances caractéristiques ont permis de mieux comprendre nos mesures expérimentales.

2.4 Références

1. Mourad, E.; Coustan, L.; Lannelongue, P.; Zigah, D.; Mehdi, A.; Vioux, A.; Freunberger, S. A.; Favier, F.; Fontaine, O., Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nat Mater* **2017,** 16, (4), 446-453.

2. Bard, A. J.; Faulkner, L. F., Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications. Wiley, New York **1981,** 85, (11), 1085-1086.

3. Bodin, C.; Mourad, E.; Zigah, D.; Le Vot, S.; Freunberger, S. A.; Favier, F.; Fontaine, O., Biredox ionic liquids: new opportunities toward high performance supercapacitors. *Faraday Discussions* **2018,** 206, (0), 393-404.

4. McDonough, J. K.; Frolov, A. I.; Presser, V.; Niu, J.; Miller, C. H.; Ubieto, T.; Fedorov, M. V.; Gogotsi, Y., Influence of the structure of carbon onions on their electrochemical performance in supercapacitor electrodes. *Carbon* **2012,** 50, (9), 3298-3309.

5. Gu, W.; Yushin, G., Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* **2014,** 3, (5), 424-473.

6. Gamby, J.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Fauvarque, J. F.; Chesneau, M., Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources* **2001,** 101, (1), 109-116.

7. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L., A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* **2018,** 95, (2), 197-206.

8. 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.

9. Bard, A. J., Inner-Sphere Heterogeneous Electrode Reactions. Electrocatalysis and Photocatalysis: The Challenge. *Journal of the American Chemical Society* **2010,** 132, (22), 7559-7567.

10. Hubig, S. M.; Rathore, R.; Kochi, J. K., Steric Control of Electron Transfer. Changeover from Outer-Sphere to Inner-Sphere Mechanisms in Arene/Quinone Redox Pairs. *Journal of the American Chemical Society* **1999,** 121, (4), 617-626.

11. Belhachemi, F.; Rael, S.; Davat, B. In *A physical based model of power electric double-layer supercapacitors*, Conference Record of the 2000 IEEE Industry Applications Conference. Thirty-Fifth IAS Annual Meeting and World Conference on

Industrial Applications of Electrical Energy (Cat. No.00CH37129), 8-12 Oct. 2000, 2000; 2000; pp 3069-3076 vol.5.

12. Oldham, K. B., A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008,** 613, (2), 131-138.

13. Fedorov, M. V.; Kornyshev, A. A., Ionic Liquid Near a Charged Wall: Structure and Capacitance of Electrical Double Layer. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008,** 112, (38), 11868-11872.

14. Kondrat, S.; Kornyshev, A., Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010,** 23, (2), 022201.

15. Aristov, N.; Habekost, A., Cyclic Voltammetry - A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes. *World Journal of Chemical Education* **2015,** 3, (5), 115-119.

16. Mourad, E.; Coustan, L.; Freunberger, S. A.; Mehdi, A.; Vioux, A.; Favier, F.; Fontaine, O., Biredox ionic liquids: electrochemical investigation and impact of ion size on electron transfer. *Electrochimica Acta* **2016,** 206, 513-523.

17. Rees, N. V.; Clegg, A. D.; Klymenko, O. V.; Coles, B. A.; Compton, R. G., Marcus Theory for Outer-Sphere Heterogeneous Electron Transfer: Predicting Electron-Transfer Rates for Quinones. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004,** 108, (34), 13047-13051.

18. 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.

19. Gavaghan, D. J.; Feldberg, S. W., Extended electron transfer and the Frumkin correction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000,** 491, (1), 103-110.

20. Miller, J. R., Reactions of trapped electrons by quantum mechanical tunneling observed by pulse radiolysis of an aqueous glass. *The Journal of Physical Chemistry* **1975,** 79, (11), 1070-1078.

21. Ponce, A.; Gray, H. B.; Winkler, J. R., Electron Tunneling through Water: Oxidative Quenching of Electronically Excited Ru(tpy)22+ (tpy = 2,2‘:6,2‘ ‘-terpyridine) by Ferric Ions in Aqueous Glasses at 77 K. *Journal of the American Chemical Society* **2000,** 122, (34), 8187-8191.

22. Barnes, A. S.; Rogers, E. I.; Streeter, I.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G., Extraction of Electrode Kinetic Parameters from Microdisc Voltammetric Data Measured under Transport Conditions Intermediate between Steady-State Convergent and Transient Linear Diffusion As Typically Applies to Room Temperature Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008,** 112, (25), 7560-7565.

23. Dickinson, E. J. F.; Limon-Petersen, J. G.; Rees, N. V.; Compton, R. G., How Much Supporting Electrolyte Is Required to Make a Cyclic Voltammetry Experiment Quantitatively “Diffusional”? A Theoretical and Experimental Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009,** 113, (25), 11157-11171.

24. Barrosse-Antle, L. E.; Bond, A. M.; Compton, R. G.; O'Mahony, A. M.; Rogers, E. I.; Silvester, D. S., Voltammetry in Room Temperature Ionic Liquids: Comparisons and Contrasts with Conventional Electrochemical Solvents. *Chemistry – An Asian Journal* **2010,** 5, (2), 202-230.

25. Simon, P.; Brousse, T.; Favier, F., *Supercapacitors Based on Carbon or Pseudocapacitive Materials*. 2017; Vol. 3.

26. Lewandowski, A.; Galinski, M., Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors. *Journal of Power Sources* **2007,** 173, (2), 822-828.

27. 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.

28. Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y.; Simon, P., Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society* **2008,** 130, (9), 2730-2731.

29. Simon, P.; Gogotsi, Y., Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems. *Accounts of Chemical Research* **2013,** 46, (5), 1094-1103.

30. Simon, P.; Gogotsi, Y., Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater* **2008,** 7, (11), 845-854.

31. Senthilkumar, S. T.; Selvan, R. K.; Lee, Y. S.; Melo, J. S., Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A* **2013,** 1, (4), 1086-1095.

32. 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* **2013,** 1, (40), 12386-12394.

Chapitre 3.

Processus non diffusionnel de molécules anioniques à base d'anthraquinone menant à une grande rétention dans la porosité

Table des matières

3.1 Partie expérimentale : synthèse et méthodes de caractérisation du liquide anionique redox..... 86

3.1.1 Synthèse du liquide anionique redox $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$..... 87

3.1.2 Préparation des électrolytes : sels et solvant..... 88

3.1.3 Caractérisations électrochimiques..... 88

3.1.3.1 Voltamétrie cyclique sur électrode plane..... 88

3.1.3.2 Voltamétrie cyclique avec des électrodes de carbone poreux..... 89

3.1.3.3 Mesures de rétention dans la porosité et d'autodécharge..... 90

3.1.4 Mesures avec une microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM)..... 91

3.2 Augmentation de la capacité spécifique d'un supercondensateur grâce au liquide anionique redox en milieu acétonitrile..... 92

3.3 Etude de l'interface entre une électrode plane et un électrolyte contenant le liquide anionique redox $AQTFSI^-$ $BMIm^+$ 95

3.3.1 Système non diffusionnel mis en évidence par des mesures de voltamétrie cyclique 95

3.3.2 Mise en évidence par EQCM d'interactions entre l'$(AQTFSI)^-$ et l'électrode dépendante du sel support pendant la réduction de la molécule..... 98

3.4 Évaluation de la rétention du liquide ionique redox dans la porosité du carbone..... 106

3.4.1 Démonstration de la rétention des molécules $(AQTFSI)^-$ dans la porosité du carbone par voltamétrie cyclique 106

3.4.2 Mécanismes d'autodécharge d'un liquide ionique redox confiné dans les pores d'un carbone 109

3.5 Conclusion.....115

3.6 Références.....116

L'une des problématiques des EC redox est la diffusion des molécules à l'état chargé vers l'électrode opposée. Ce phénomène est notamment responsable de la forte autodécharge des EC redox. Une manière de limiter le phénomène de diffusion est d'utiliser des molécules dont les interactions avec l'électrode lors de la charge sont suffisamment fortes pour éviter sa diffusion.[1] Dans ce chapitre, le liquide anionique redox à base d'anthraquinone greffée sur un anion de type TFSI a été étudié et a montré un comportement électrochimique non diffusionnel. L'interaction spécifique de cette molécule avec l'électrode permet de diminuer sa diffusion.

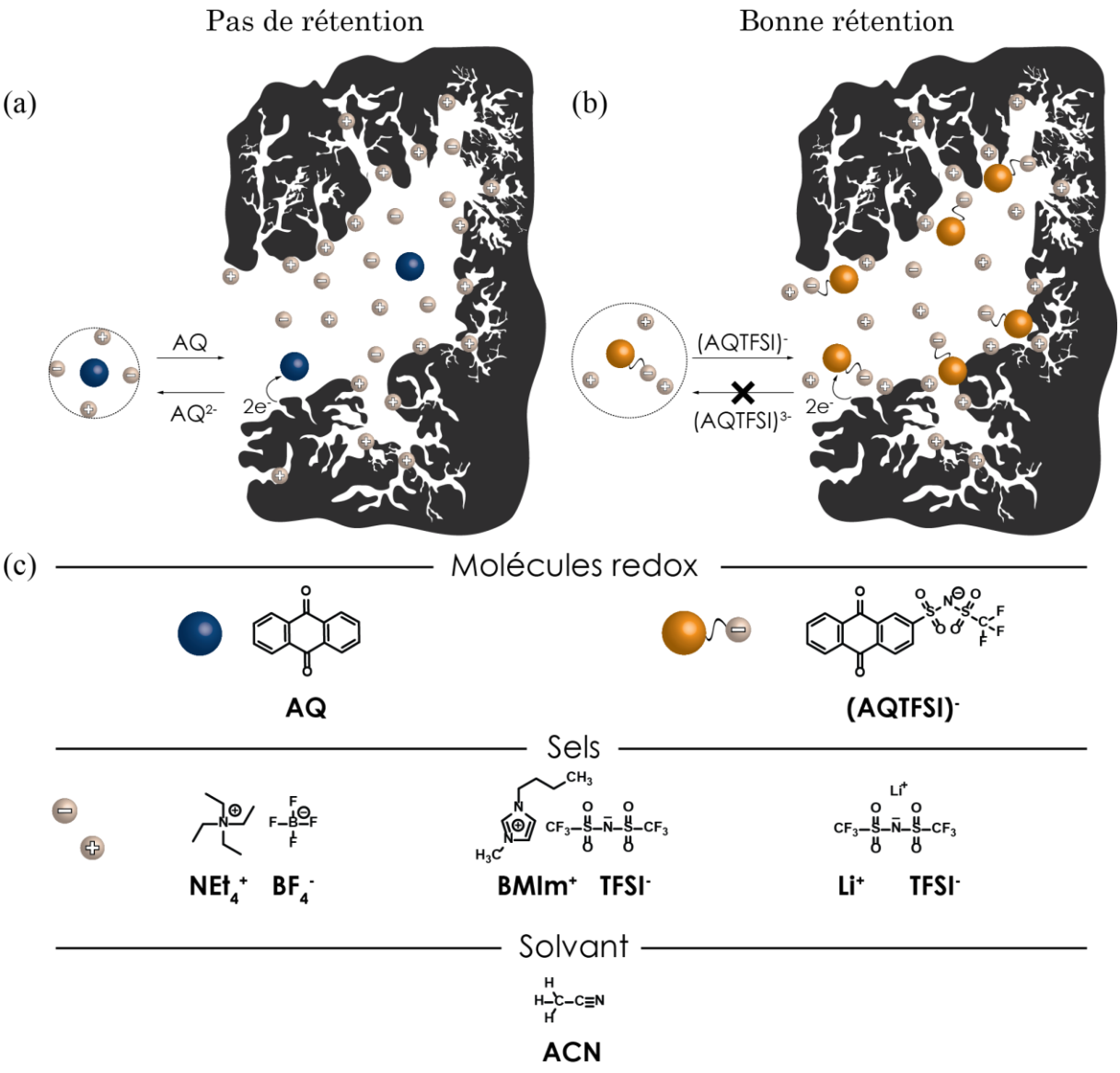


Figure 1 : Schéma du comportement des molécules (a) anthraquinone (b) anthraquinone trifluorométhanesulfonylimide, dans un pore d'électrode de carbone pendant la charge. (c) Schéma des molécules utilisées dans cette étude.

Le liquide anionique redox étudié est une anthraquinone fonctionnalisée par un anion de type bis(trifluorosulfonyl)imide $(AQTFSI)^-$ et son contre-ion 1-butyl-3-méthylimidazolium $BMIm^+$. Elle est comparée à l'anthraquinone (AQ) commerciale. Les molécules sont décrites en figure 1c. Les molécules sont solubilisées dans des électrolytes à base d'acétonitrile, soit un environnement peu visqueux favorable à la diffusion rapide des molécules redox, mais utilisé dans les dispositifs commerciaux. L'influence de trois sels supports différents est étudiée : le tétraéthylammonium tétrafluoroborate (NEt_4^+ BF_4^-), le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ($BMIm^+$ $TFSI^-$) et le lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (Li^+ $TFSI^-$) (détaillés en figure 1c). En effet, la taille, la densité de charge et l'ionicité du sel influencent les interactions entre le sel, les molécules redox et/ou les électrodes.

Ces travaux mettent en évidence la forte interaction de l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ avec le carbone poreux qui conduit à une rétention élevée, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de diffusion des molécules hors des pores comme décrit sur la figure 1b et ce, comparativement au cas de l'AQ (figure 1a). De plus, des caractérisations électrochimiques profondes combinées à la microbalance électrochimique à quartz (EQCM) ont permis de proposer un mécanisme expliquant la force électromotrice de l'autodécharge de l'électrolyte actif redox étudié.

3.1 Partie expérimentale : synthèse et méthodes de caractérisation du liquide anionique redox

Les molécules initialement étudiées sont celles qui constituent le premier liquide ionique biredox étudié et sont présentées dans le chapitre précédent. Ce liquide ionique biredox permet de doubler la capacité spécifique d'un supercondensateur. Toutefois l'anion $AQPFS^-$ présente quelques inconvénients : l'instabilité chimique du précurseur nécessaire à sa synthèse et la faible quantité de molécules produites. Pour résoudre ces difficultés, une autre voie de synthèse a été développée en se basant sur l'anion $TFSI^-$. Au-delà de répondre aux deux premières problématiques, cette synthèse permet également d'avoir une charge négative délocalisée plus importante avec l'anion $TFSI^-$ qu'avec le PFS^-. Plus la charge est délocalisée, plus l'interaction avec le contre-ion sera faible.

3.1.1 Synthèse du liquide anionique redox $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$

La synthèse a été réalisée par Léa Bernard et Halima Tounkara, techniciennes en synthèse organique dans l'équipe.

L'anthraquinone a été fournie par Sigma Aldrich. Les précurseurs d'acide chlorosulfurique et de trichlorure de phosphore ont été fournis par Sigma Aldrich. Le trifluoromethanesulfonamide a été fourni par Tokyo Chemical Industry.

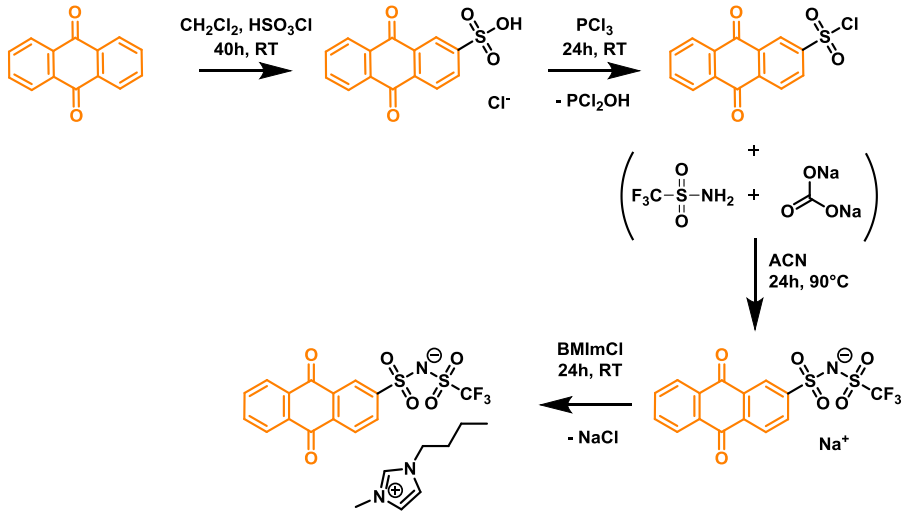


Figure 2 : Schéma de la synthèse du liquide ionique redox anthaquinone-2-sulfonyl-trifluoromethanesulfonimide 1-butyl-3-méthylimidazolium $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$.

Dans un premier temps, l'anthraquinone est dissoute dans du dichlorométhane sous argon et refroidie dans un bain de glace. L'acide chlorosulfurique (1,1 éq.) est ajouté goutte à goutte, le mélange est ensuite agité pendant 40 h à température ambiante. Le trichlorure de phosphore (2,2 éq.) est ajouté puis la solution est agitée pendant 24 h à température ambiante. Le solvant et les sous-produits sont éliminés par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif. Dans un second temps, le produit obtenu est dissous dans de l'acétonitrile et mélangé avec le carbonate de sodium et le trifluoromethanesulfonamide préalablement broyé dans de l'acétonitrile pendant 10 min. Le mélange est agité pendant 24 h à 90 °C. Le produit obtenu est filtré avec un Büchner et lavé à l'acétone avant séchage. Le produit obtenu est un solide brun clair. Ensuite, une métathèse est réalisée pour obtenir le produit final $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$. Pour cela, le AQTFSI Na et le BMIm Cl sont dissous dans du dichlorométhane et mélangé pendant 24 h à température ambiante. Le produit est récupéré par extraction liquide-liquide à l'eau, puis lavé à l'eau et séché sous vide. Le schéma de la synthèse est représenté sur la figure 2.

3.1.2 Préparation des électrolytes : sels et solvant

La synthèse du 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide est décrite au chapitre 2, paragraphe 2.1.2. Le $BMIm^+$ $TFSI^-$ est ensuite séché sous vide à 50°C pendant 24 h. Le sel de tetraethylammonium tetrafluoroborate est recristallisé. Il est solubilisé à chaud dans du méthanol, le montage est à reflux pendant 2 h. Ensuite le mélange est refroidi une nuit à 4 °C, puis filtré, rincé et séché sous vide à 80°C pendant 24 h. Le lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide est séché sous vide à 80°C. Les sels sont ensuite stockés sous atmosphère inerte. L'acétonitrile utilisé est anhydre à 99,8 % et provient de Sigma Aldrich.

3.1.3 Caractérisations électrochimiques

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une boîte à gants en utilisant un potentiostat Ametek Princeton Applied Research.

3.1.3.1 Voltamétrie cyclique sur électrode plane

Pour la mesure de CV, la cellule à 3 électrodes utilisées est constituée d'une électrode de travail en carbone vitreux (GC), d'une contre-électrode de platine et d'un fil d'argent comme référence. La cellule utilisée est illustrée en figure 3. Avant chaque expérience, l'électrode de travail est polie sur un feutre avec de l'alumine 0,3 µm, et rincée à l'eau ultrapure puis à l'éthanol. L'électrode de référence est polie avec une feuille abrasive (grain 1200), elle est ensuite rincée à l'eau ultrapure puis à l'éthanol. Le même rinçage est appliqué à l'électrode de platine.

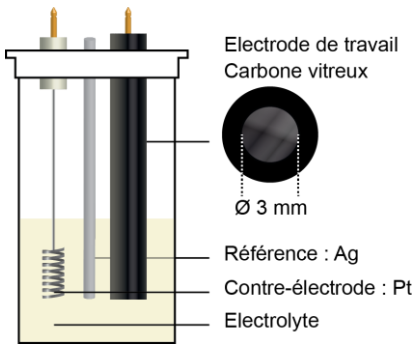


Figure 3 : Schéma d'une cellule à trois électrodes utilisée avec une électrode de travail plane de type carbone vitreux.

3.1.3.2 Voltamétrie cyclique avec des électrodes de carbone poreux

La cellule à 3 électrodes utilisée contient deux électrodes autosupportées de carbone poreux et une électrode de référence comme illustrée à la figure 4. Les électrodes de travail sont constituées de carbone activé PICACTIF comme matière active (PICA), de noir d'acétylène comme additif conducteur et de fluorure de polyvinylidène comme liant, avec un rapport massique de 75:15:10. La procédure de réalisation de ces films d'électrodes est décrite au paragraphe 2.1.3. Les films sont ensuite poinçonnés au diamètre 6 mm pour l'électrode de travail et 10 mm pour la contre-électrode. Puisque les réactions faradiques à l'électrode de travail sont observées, il est important d'avoir une contre-électrode avec une plus grande surface spécifique pour ne pas limiter la quantité de charges stockée à l'électrode de travail. Les électrodes sont ensuite pressées dans une grille en acier inoxydable à 10 T.

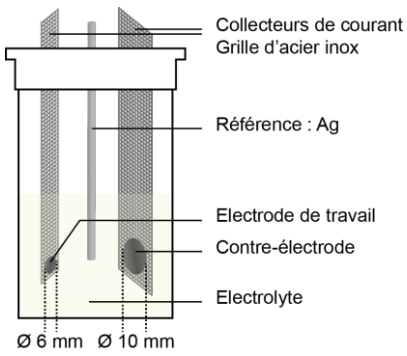


Figure 4 : Schéma d'une cellule à trois électrodes utilisée avec des électrodes de carbone poreux.

Une mesure de BET est réalisée sur 10 de ces électrodes de diamètre 10 mm (figure 5). Les données extraites de cette mesure (taille de pore moyenne, volume des pores, surface spécifique et porosité) sont représentées dans le tableau 1.

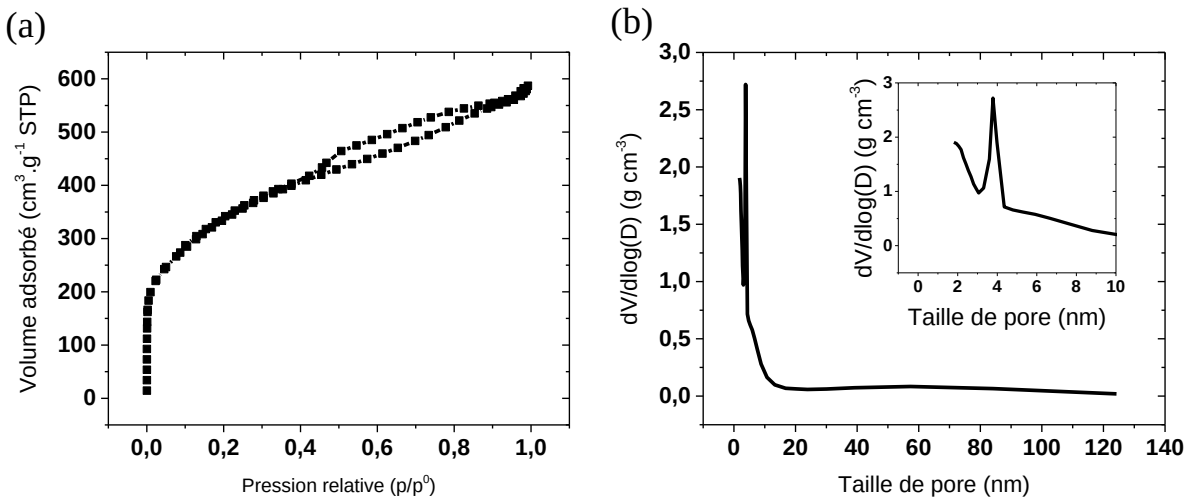


Figure 5 : Surface spécifique des électrodes de carbone PICA mesurée par BET. (a) Isotherme de l'adsorption/désorption de l'azote et (b) la distribution de la taille des pores de l'électrode de carbone.

Tableau 1 : Caractéristiques physiques des électrodes de carbone PICA mesurées par BET.

Taille de pore moyenne	Volume des pores	Surface spécifique	Porosité
3,3 nm	0,863 $cm^3 \cdot g^{-1}$	1170 $m^2 \cdot g^{-1}$	40 %

3.1.3.3 Mesures de rétention dans la porosité et d'autodécharge

Pour la mesure de la rétention dans la porosité, les électrodes sont d'abord immergées dans un électrolyte de NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ dans l'acétonitrile. Les CV sont réalisées à 20 $mV \cdot s^{-1}$, 10 $mV \cdot s^{-1}$ et 5 $mV \cdot s^{-1}$ (5 cycles pour chaque vitesse de balayage). Puis le même système d'électrodes est rincé avec de l'acétonitrile et immergé dans l'électrolyte contenant du $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ à $2 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$ dans le NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ dans l'ACN. De nouvelles CV sont réalisées, 15 cycles d'imprégnation à 20 $mV \cdot s^{-1}$, puis 5 cycles à 10 $mV \cdot s^{-1}$ et 5 $mV \cdot s^{-1}$. Ensuite les électrodes sont à nouveau retirées et rincées avec de l'acétonitrile puis immergées dans une solution sans molécules redox (NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ dans l'ACN) dans laquelle les dernières CV ont été réalisées à 20 $mV \cdot s^{-1}$, 10 $mV \cdot s^{-1}$ et 5 $mV \cdot s^{-1}$ (5 cycles pour chaque vitesse de balayage).

Pour les mesures d'autodécharge, le même protocole a été utilisé avec l'ajout de la mesure d'autodécharge pour chaque électrolyte. La mesure consiste à charger l'électrode de travail à -1,4 V vs Ag/Ag^{+} à 5 $mV \cdot s^{-1}$, à appliquer ce potentiel pendant 600 s puis à mesurer son évolution en fonction du temps en circuit ouvert.

3.1.4 Mesures avec une microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM)

Les mesures EQCM sont effectuées avec un système Maxtek RQCM combiné avec un potentiostat Autolab PGSTAT101. Le cristal de quartz Maxtek, dont les deux faces sont représentées figures 6b et 6c, est revêtu d'une sous-couche de titane puis une fine couche d'or. Le quartz est de diamètre 2,54 cm (coupe AT). Il possède une fréquence fondamentale de 5 MHz. La cellule électrochimique, figure 6a a été assemblée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon à température ambiante, elle est placée dans une boite hermétique pour la réalisation des mesures. L'or recouvrant le quartz est utilisé comme électrode de travail, un fil de platine comme contre-électrode et un fil d'argent comme électrode de référence.

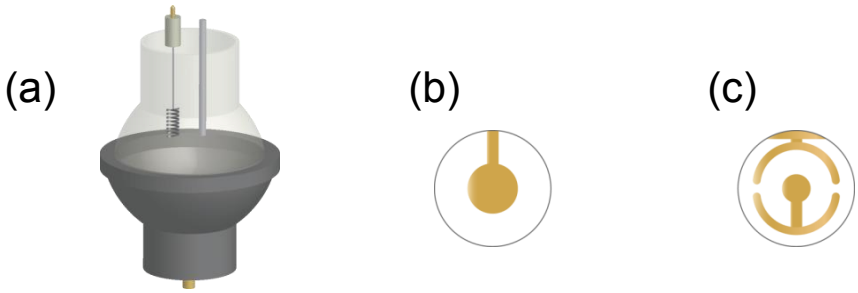


Figure 6 : (a) Schéma d'une cellule utilisé pour l'EQCM. (b) Cristal de quartz recouvert d'une couche d'or utilisée comme électrode de travail. (c) Seconde face du cristal de quartz en contact utilisée pour la connectique.

Des mesures de voltamétrie cyclique ont été effectuées à 10 $mV.s^{-1}$. Dans le même temps, la fréquence de résonance du quartz et la résistance électrique ont été enregistrées. Pour chaque expérience, le troisième cycle est montré. Les mesures ont toujours été effectuées au moins deux fois et sont répétables de manière qualitative.

Le principe de la technique EQCM est détaillé en annexe. Le livre « Piezoelectric transducers and applications » édité par Antonio Arnaud permet de se familiariser avec l'effet piézoélectrique, l'une des sections est consacrée à l'EQCM.[2]

3.2 Augmentation de la capacité spécifique d'un supercondensateur grâce au liquide anionique redox en milieu acétonitrile

Le liquide ionique redox $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ a été testé avec des électrodes de carbones poreux pour connaitre son impact sur la capacité spécifique de l'électrode. Il a été solubilisé dans trois environnements différents : les trois sels supports sont le NEt_4^+ BF_4^-, le $BMIm^+$ $TFSI^-$, et le Li^+ $TFSI^-$ dissous à 0,5 $mol.l^{-1}$ dans l'acétonitrile. Les électrolytes sont testés en cellule à 3 électrodes avec des électrodes de carbone activé méso microporeux.

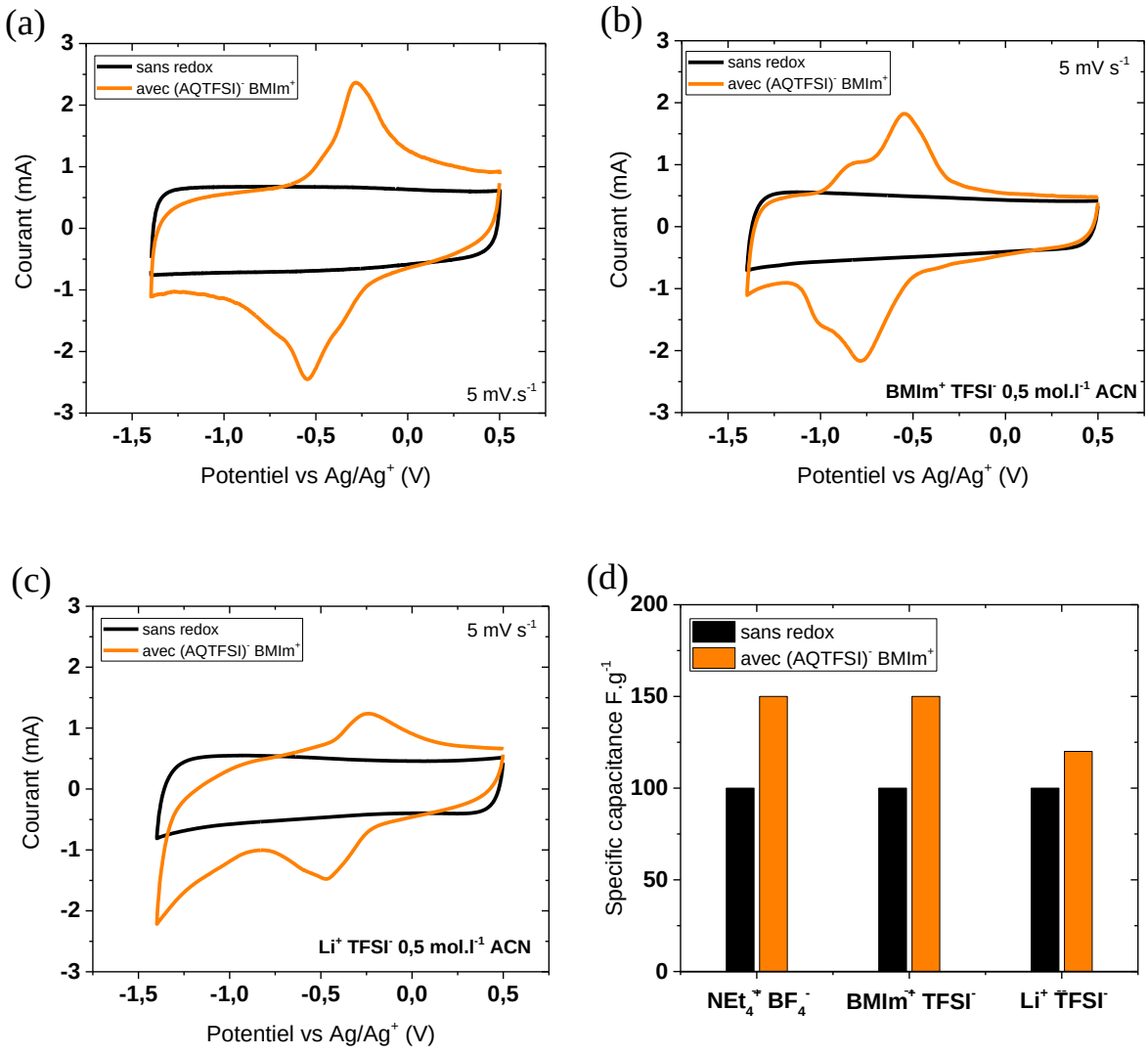


Figure 7 : Voltamétries cycliques d'une électrode de travail en carbone poreux dans une configuration à trois électrodes. Les électrolytes sont composés de sels dissous à 0,5 $mol{\cdot}l^{-1}$ dans l'acétonitrile (courbe noire) (a) NEt_4^+ BF_4^- (b) $BMIm^+$ $TFSI^-$ et (c) Li^+ $TFSI^-$. Les électrolytes additionnés de $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ à $2{\cdot}10^{-3}$ $mol{\cdot}l^{-1}$ sont représentés en orange. (d) La capacité spécifique (en Farad par gramme de matière active de l'électrode de travail) est représentée pour chaque sel support avec la contribution faradique (orange) et sans (noir).

Les CV sont représentées figure 7 avec en noir, l'électrolyte sans molécule redox et en orange l'électrolyte contenant $2 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1} de (AQTFSI)$^-$ BMIm$^+$. Sans liquide ionique redox (figure 7a, 7b et 7c, noir), les CV présentent une forme rectangulaire correspondant à une réponse capacitive pure. La capacité spécifique de 100 F·g^{-1} (masse de matière active de l'électrode) avec le carbone PICA a été obtenue dans chacun des électrolytes, proche des 125 F·g^{-1} obtenu dans la littérature.[3]

Avec l'addition d'un liquide ionique redox, un pic réversible est observé correspondant à la réduction (-0,54 V vs Ag/Ag$^+$) et l'oxydation (-0,28 V vs Ag/Ag$^+$) du (AQTFSI)$^-$. Les équations d'oxydoréduction pour ces processus sont données à la figure 8. La réduction de l'(AQTFSI)$^-$ se produit en deux étapes de transfert électronique, du (AQTFSI)$^-$ au (AQTFSI)$^{\bullet 2-}$ au (AQTFSI)$^{3-}$. L'oxydation est le processus inverse. Un seul pic d'oxydoréduction de l'(AQTFSI)$^-$ est visible avec le carbone poreux dans le cas des sels de NEt$_4^+$ BF$_4^-$ et de Li$^+$ TFSI$^-$ (figure 7a et 7c). Le carbone méso microporeux génère des environnements très différents pour la molécule d'anthraquinone ce qui peut générer une convolution des pics redox. Cette convolution est visible dans le cas du sel de BMIm$^+$ TFSI$^-$ (figure 7b), les potentiels redox sont de -0,66 V et -0,91 V vs Ag/Ag$^+$. Les potentiels redox sont différents dans les autres sels supports : -0,41 V vs Ag/Ag$^+$ avec le sel de NEt$_4^+$ BF$_4^-$ et -0,35 V vs Ag/Ag$^+$ dans le cas Li$^+$ TFSI$^-$. Cette variation de potentiel signifie en théorie qu'il est plus facile de réduire l'(AQTFSI)$^-$ dans le sel de lithium que dans celui de tetraéthylammonium. Cependant au cours des cyclages réalisés, une variation régulière des potentiels redox est observée, il est donc difficile de conclure sur cet aspect. Ce point sera abordé plus en détail dans la suite du chapitre.

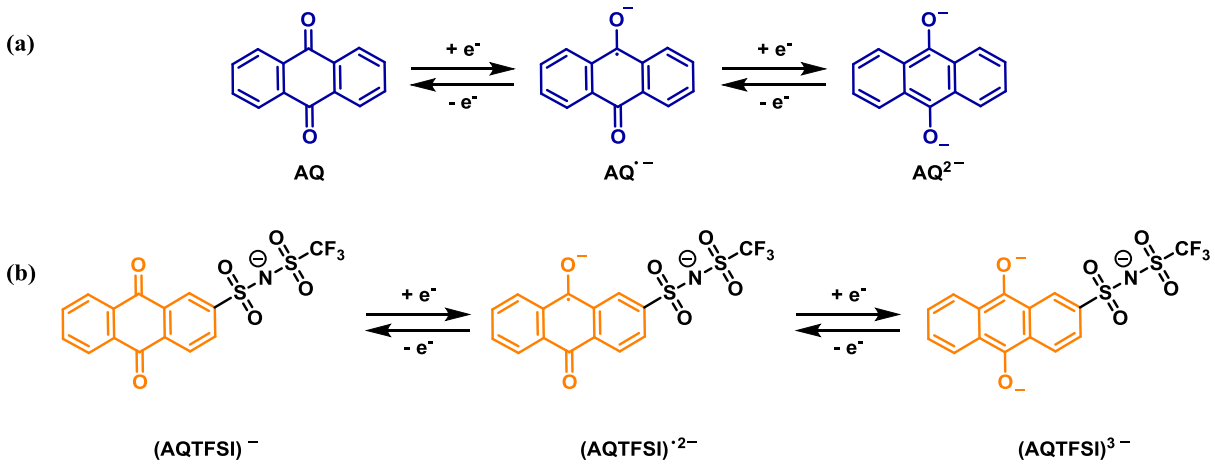


Figure 8 : Schéma des réactions électrochimiques de l'AQ et (d) de l'(AQTFSI)$^-$.

Pour la figure 7a, avec le sel support de NEt_4^+ BF_4^-, les deux courbes (avec et sans liquide ionique redox) sont presque superposées dans la région capacitive (0,5 V à 0,2 V vs Ag/Ag^+ et -1,0 V à -1,4 V vs Ag/Ag^+). Ainsi la contribution faradique du liquide ionique redox peut être clairement mise en évidence. De la même façon, pour le sel support de $BMIm^+$ $TFSI^-$, les contributions capacitives se superposent (0,5 V à -0,2 V vs Ag/Ag^+ et -1,0 V à -1,4 V). Pour le sel de Li^+ $TFSI^-$, les courbes se superposent avant la réduction de l'$(AQTFSI)^-$, de 0,5 V à 0,2 V vs Ag/Ag^+, ensuite une chute de courant (-2,2 mA à -1,4 V vs Ag/Ag^+) est observée après la réduction de la molécule. Ce type de comportement électrochimique est caractéristique d'une dégradation de l'électrolyte.

Les électrolytes redox contiennent tous $2 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$ d'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ car sa solubilité dans l'acétonitrile est très faible (saturée à $4 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$). Malgré cette faible concentration, les capacités spécifiques sont augmentées de 60 $F \cdot g^{-1}$ par rapport au système purement capacitif avec les sels support de NEt_4^+ BF_4^- et de $BMIm^+$ $TFSI^-$. La capacité spécifique avec un sel de Li^+ $TFSI^-$ est de 120 $F \cdot g^{-1}$.

Dans le chapitre précédent était présenté un liquide ionique biredox à une concentration de 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ dans un liquide ionique utilisé comme solvant. Cet électrolyte avait permis de doubler la capacité spécifique. Avec l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$, l'acétonitrile a pu être utilisé. Ce solvant est utilisé dans les appareils commerciaux et possède une viscosité inférieure à celle des liquides ioniques avec un liquide ionique redox. La capacité spécifique avec une concentration 250 fois plus faible de l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ dans l'ACN que de biredox dans le $BMIm^+$ $TFSI^-$ est augmentée de près d'un tiers. La réponse électrochimique entre ces deux électrolytes est complètement différente. Il est donc nécessaire de l'analyser pour comprendre quelles interactions permettent d'obtenir une telle augmentation de capacité pour une si faible concentration. Des mesures d'autodécharge sont également nécessaires pour savoir si les charges stockées dans l'électrolyte sont conservées dans le temps.

3.3 Etude de l'interface entre une électrode plane et un électrolyte contenant le liquide anionique redox $AQTFSI^-$ $BMIm^+$

3.3.1 Système non diffusionnel mis en évidence par des mesures de voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique de l'anthraquinone pure dans un solvant aprotique est bien connue.[4-7] Une fois dissoute dans 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ de NEt_4^+ BF_4^- dans l'acétonitrile comme électrolyte support avec une électrode en carbone vitreux polarisée, l'AQ est réduite et génère, d'abord, l'anion radical $AQ^{\bullet -}$ puis, le di-anion AQ^{2-} par deux transferts électroniques réversibles. La figure 8a décrit l'oxydation et la réduction de l'AQ. La CV de la figure 9a (courbe bleue), montre deux pics réversibles à -0,60 et -1,20 V vs Ag/Ag^+. Si l'on examine la forme non gaussienne de ces pics de réduction, on peut conclure que le processus électrochimique est régi par la diffusion des espèces redox. Comme décrit dans la figure 8b, l'anion redox $(AQTFSI)^-$ (courbe orange de la figure 9a) est réduit en deux étapes. La première étape génère un di-anion $(AQTFSI)^{\bullet 2-}$ tandis que la seconde génère un tri-anion $(AQTFSI)^{3-}$, à -0,68 et -1,23 V vs Ag/Ag^+, respectivement. L'oxydation du tri-anion se produit presque uniquement à -0,50 V vs Ag/Ag^+ (courant de pic important : 150 µA contre -75 µA pour le premier pic de réduction) pour générer $(AQTFSI)^-$. L'AQ est bien connu pour être impliquée dans une réaction à sphère interne.[8-10] Ce qui implique un recouvrement des orbitales de la molécule avec celles du carbone de l'électrode pour permettre le transfert des électrons. Ici, la forme gaussienne du pic d'oxydation de l'$(AQTFSI)^-$ implique un comportement électrochimique qui n'est pas purement régi par la diffusion. Cela suggère une interaction plus forte entre la surface de l'électrode et l'$(AQTFSI)^-$ qu'avec l'AQ.

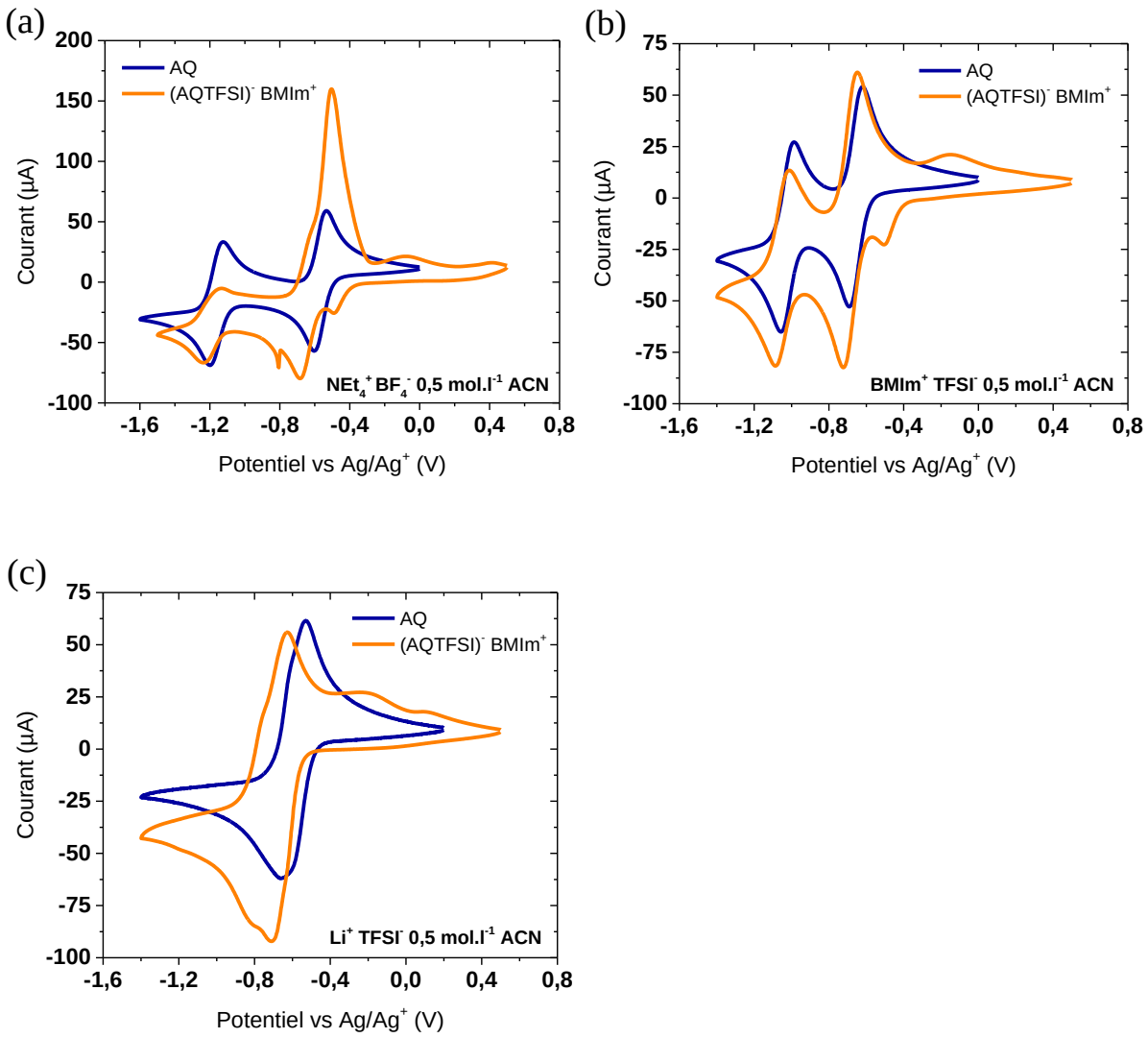


Figure 9 : Voltamétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux (Ø 3 mm) réalisée à 100 $mV \cdot s^{-1}$ avec un fil de platine comme contre électrode et un fil d'argent comme référence. Les électrolytes sont à base d'acétonitrile (ACN) avec l'AQ (bleu) ou l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ (orange) à $2 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$ avec différents sels supports (a) NEt_4^+ BF_4^- (b) $BMIm^+$ $TFSI^-$ et (c) Li^+ $TFSI^-$ à 0,5 $mol \cdot l^{-1}$.

En changeant le sel support NEt_4^+ BF_4^- pour le $BMIm^+$ $TFSI^-$, les voltamogrammes de l'AQ et de l'$(AQTFSI)^-$ sont maintenant similaires. Plus précisément, le voltamogramme de l'AQ, figure 9b (bleu), présente une forme similaire à celle enregistrée avec l'électrolyte précédent (0,5 $mol.l^{-1}$ NEt_4^+ BF_4^- en acétonitrile) avec un léger décalage des potentiels redox des $AQ/AQ^{\bullet-}$ et $AQ^{\bullet-}/AQ^{2-}$. Les potentiels de pics de réduction pour $AQ/AQ^{\bullet-}$ et $AQ^{\bullet-}/AQ^{2-}$ sont de -0,69 et -1,06 V vs Ag/Ag^+, respectivement. Pour l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$, deux pics de courant distincts ont été obtenus.

Le potentiel correspondant à la première réduction, $(AQTFSI)^-/(AQTFSI)^{\bullet 2-}$, est de -0,72 V vs Ag/Ag^+ tandis que, pour la deuxième réduction, $(AQTFSI)^{\bullet 2-}/(AQTFSI)^{3-}$, il est de -1,09 V vs Ag/Ag^+.

Lorsque le Li^+ $TFSI^-$ est dissous dans l'acétonitrile, les voltamogrammes de l'AQ et l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ (figure 9c) sont à nouveau similaires. Cependant, un seul pic de courant, réversible, est observé. La charge correspondante pour l'AQ et l'$(AQTFSI)^-$ est du même ordre de grandeur que celles mesurées avec les sels supports NEt_4^+ BF_4^- et $BMIm^+$ $TFSI^-$ pour les deux pics d'oxydoréduction (de l'ordre de 500 µC pour l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$). Dans les électrolytes à base de Li^+ $TFSI^-$, le pic unique observé correspond donc à une convolution de deux transferts d'électrons réversibles. Les potentiels respectifs des pics de réduction de l'AQ et de l'$(AQTFSI)^-$ sont -0,65 V et -0,71 V par rapport à Ag/Ag^+. La forte influence du Li^+ $TFSI^-$ sur le comportement électrochimique de l'anthraquinone est expliquée par Compton *et. al.*[11] Ils ont rapporté que les cations de métaux alcalins, et plus particulièrement le cation lithium, ont un impact significatif sur l'électrochimie de l'AQ. L'anion radical AQ électro-généré ($AQ^{\bullet -}$) est fortement coordonné avec le cation lithium conduisant à la formation de paires ioniques. Ils mettent en évidence un impact sur le potentiel de réduction de l'anthraquinone, qui est déplacé vers un potentiel moins négatif.

A l'exception de l'électrolyte à base de NEt_4^+ BF_4^-, les voltamogrammes sont similaires lorsque l'AQ et l'$(AQTFSI)^-$ sont utilisés. Cependant, pour tous les voltamogrammes, les pics de courant sont plus grands pour l'$(AQTFSI)^-$ que pour l'AQ. Un coefficient de diffusion plus élevé pour l'$(AQTFSI)^-$ que pour l'AQ pourrait expliquer cette observation. Toutefois, une augmentation locale de la concentration en $(AQTFSI)^-$ à l'interface solide/liquide conduirait au même comportement.

Pour étudier plus en détail les interactions spécifiques entre l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ et l'électrode (selon la composition de l'électrolyte) et expliquer le comportement observé, il est nécessaire de se concentrer sur l'interface électrode/électrolyte. Des expériences électrochimiques in situ sur microbalance à cristal de quartz permettent d'étudier cette interface électrode/électrolyte et ainsi décrire l'interaction spécifique du $(AQTFSI)^-$ à la surface de l'électrode sous polarisation.

3.3.2 Mise en évidence par EQCM d'interactions entre l'$(AQTFSI)^-$ et l'électrode dépendante du sel support pendant la réduction de la molécule.

La méthode de microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM) est décrite en annexe.

Les voltamogrammes (10 $mV \cdot s^{-1}$) sur électrode d'or sont représentés avec soit la réponse en fréquence soit la réponse en résistance mesurée par EQCM. Selon l'équation de Sauerbrey (annexe), la réponse en fréquence diminue avec l'augmentation de la masse de matière déposée sur l'électrode. Pour des raisons de commodité visuelle, la réponse en fréquence négative $-\Delta f$, proportionnelle à Δm, est représentée des figures 10 à 15. La réponse en résistance est reliée au changement de viscoélasticité à la surface de l'électrode. Cette relation est détaillée en annexe. L'équation de Sauerbrey n'est cependant plus valable lorsque la viscoélasticité du milieu n'est pas constante. Dans le cas présent, en raison des fortes variations du comportement viscoélastique à la surface de l'électrode, grande variation de résistance, les discussions se limitent à une analyse qualitative des variations de masse mesurées à partir des variations de fréquence. Puisque la variation de viscoélasticité a un impact sur la réponse en fréquence et modifie les propriétés de l'électrolyte à l'interface électrode/électrolyte, il ne serait pas correct de parler de variation de masse sur l'électrode. Aussi, parlerons-nous exclusivement d'interactions. Lorsque $-\Delta f$ augmente, les interactions des molécules à la surface de l'électrode sont plus fortes. Lorsque ΔR augmente, la viscoélasticité à la surface de l'électrode augmente.

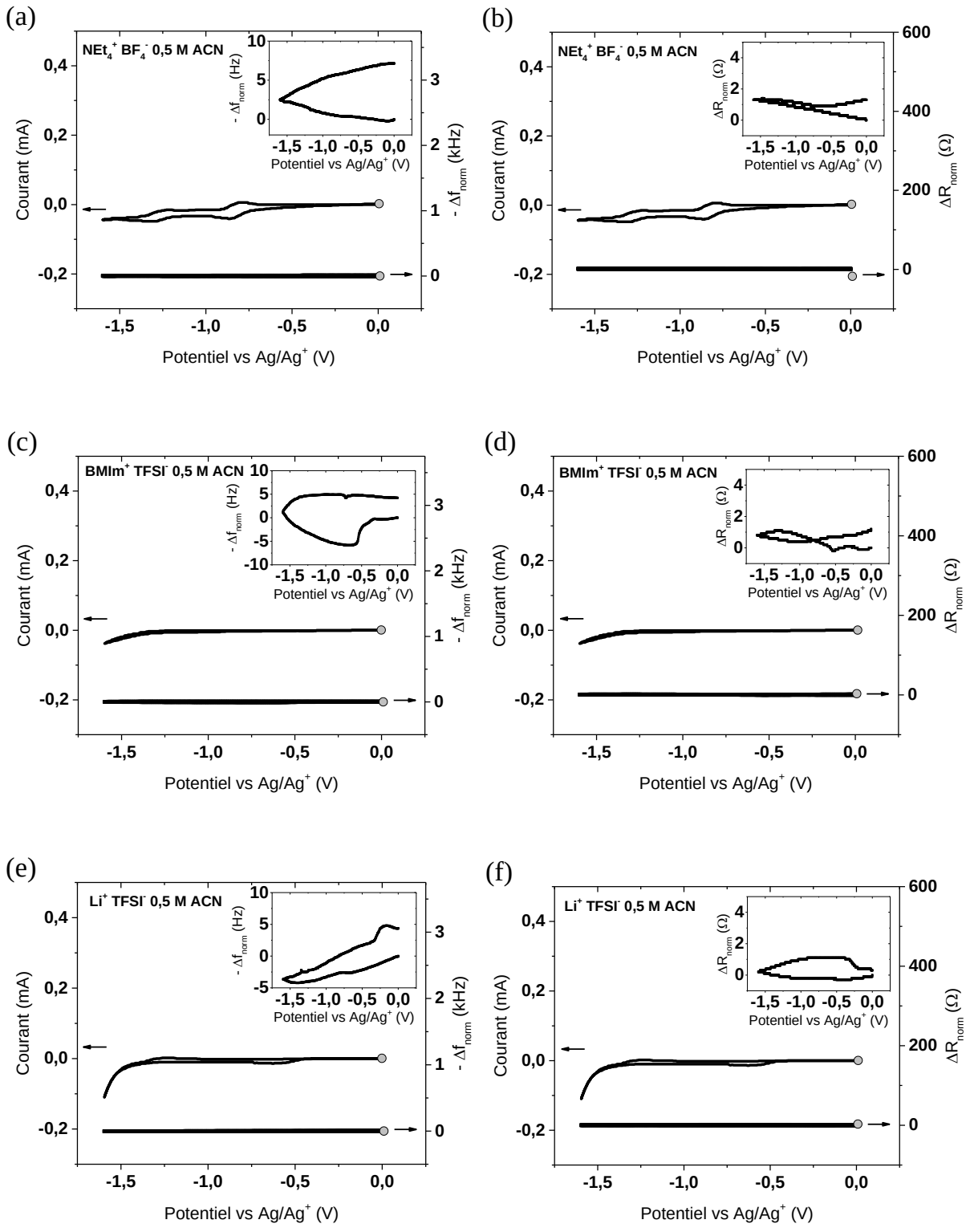


Figure 10 : CV à 10 $mV \cdot s^{-1}$ sur une électrode en or, la variation en fréquence (a, c et e) et en résistance (b, d et f) par EQCM avec des électrolytes différents. (a) et (b) correspondent au sel NEt_4^+ BF_4^- 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ dans l'électrolyte ACN. (c) et (d) correspondent au sel $BMIm^+$ $TFSI^-$ 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ dans l'électrolyte ACN. (e) et (f) correspondent au sel Li^+ $TFSI^-$ 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ dans l'électrolyte ACN. La contre-électrode est un fil de platine et la référence est un fil d'argent.

Les électrolytes supports ont tout d'abord été analysés avant d'ajouter des molécules redox aux différents électrolytes. Les réponses sont décrites sur la figure 10.

Aucun pic d'oxydoréduction n'est visible sur les CV de la figure 10 hormis quelques petites pollutions d'anthraquinone. Les variations en fréquence et en résistance sont faibles, elles ne dépassent pas 10 Hz en ce qui concerne la fréquence et 2 Ohms pour la résistance. Les courbes, qui ne seront pas plus détaillées, restent néanmoins essentielles à l'analyse des électrolytes en présence de molécules redox.

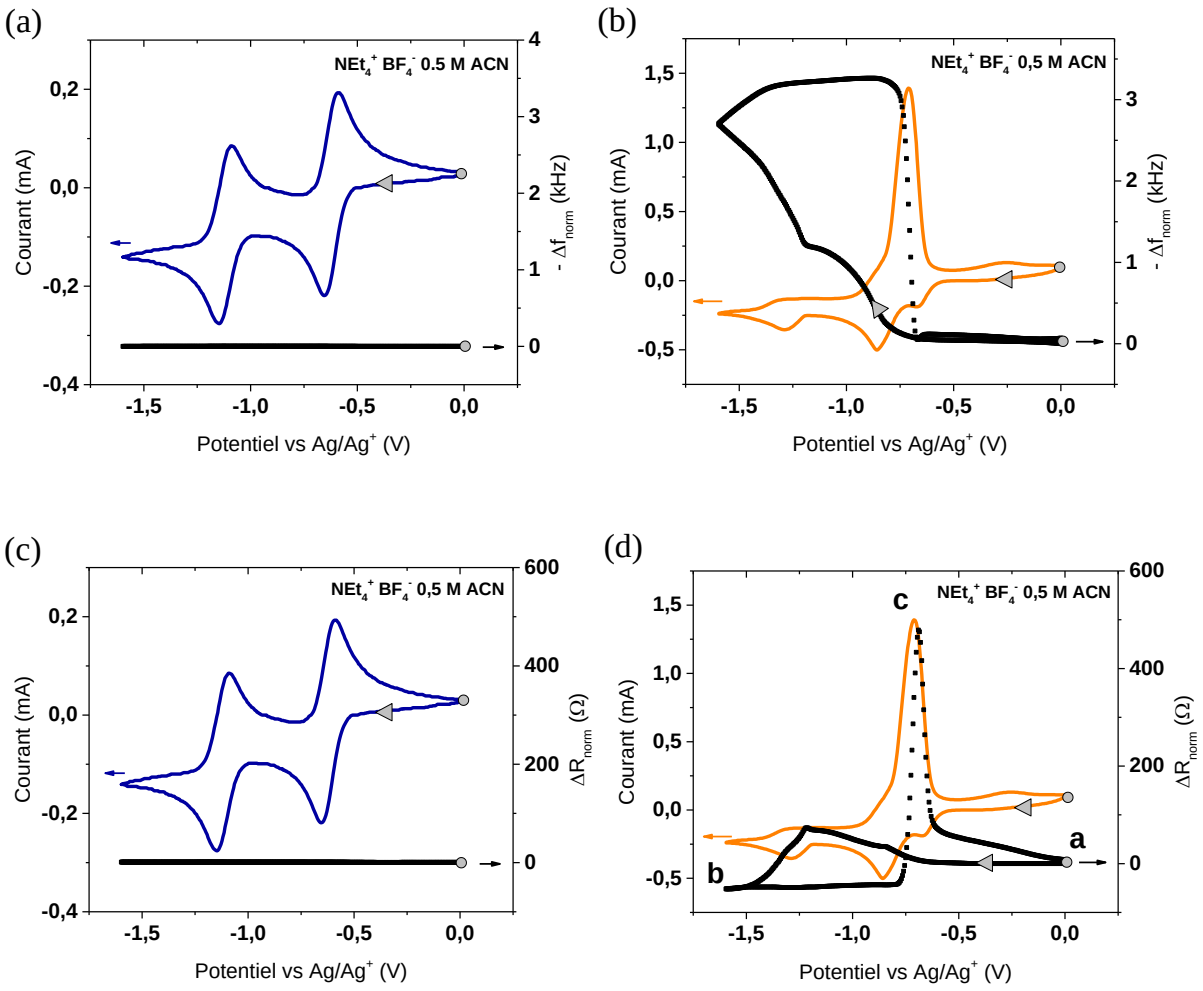


Figure 11 : CV à 10 $mV \cdot s^{-1}$ sur une électrode en or selon la variation en fréquence Δf et en résistance ΔR par EQCM avec des électrolytes contenant de l'AQ (courbe bleue : a et c) et de l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ (courbe orange : b et d) avec un sel support NEt_4^+ BF_4^- 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ dissous dans l'ACN.

Les figures 11 à 15 présentent les mesures réalisées avec des électrolytes contentant du AQ (bleu) et du (AQTFSI)- (orange). Les trois sels supports testés sont le NEt_4^+ BF_4^-, figure 11, le $BMIm^+$ $TFSI^-$, figure 13 et le Li^+ $TFSI^-$, figure 14. La variation de fréquence Δf en fonction de

la résistance au mouvement ΔR est représentée sur la figure 15 pour chaque électrolyte utilisé. Dans toute la série d'expériences, le solvant utilisé est l'ACN.

Pour chaque expérience, la variation de potentiel imposée démarre de 0 V vs Ag/Ag^+ pour aller vers des potentiels plus négatifs (réduction de l'AQ). La figure 11a montre qu'aucun changement de fréquence n'a été mesuré pendant la réduction et l'oxydation de l'AQ dans l'électrolyte à base de NEt_4^+ BF_4^-. Cela signifie que lors des transferts électroniques de l'AQ, la molécule s'adsorbe ponctuellement à la surface de l'électrode (sphère interne) sans rester proche de sa surface. Au contraire, la réduction de $(AQTFSI)^-$ (figure 11b) implique une forte augmentation de -Δf suggérant que les espèces se trouvent à proximité de la surface des électrodes. Ces espèces comprennent $(AQTFSI)^-$, mais, en raison des paires d'ions formés, les cations des sels supports pourraient aussi contribuer à l'augmentation observée de l'opposé de la fréquence. La fréquence commence à augmenter à -0,67 V vs Ag/Ag^+ lorsque le premier pic de réduction apparaît et elle continue jusqu'à la fin du balayage en potentiel en réduction. De cette expérience, il apparaît que les molécules $(AQTFSI)^-$ restent proches de la surface du quartz même après le transfert d'électrons. Lors de l'oxydation de $(AQTFSI)^{3-}$, la fréquence de résonance revient soudainement à 0 Hz, ce qui suggère que, lors de cet événement, toutes les espèces impliquées quittent le voisinage de la surface du quartz. Treize cycles ont été effectués et le comportement de $(AQTFSI)^-$ est un processus réversible, figure 12.

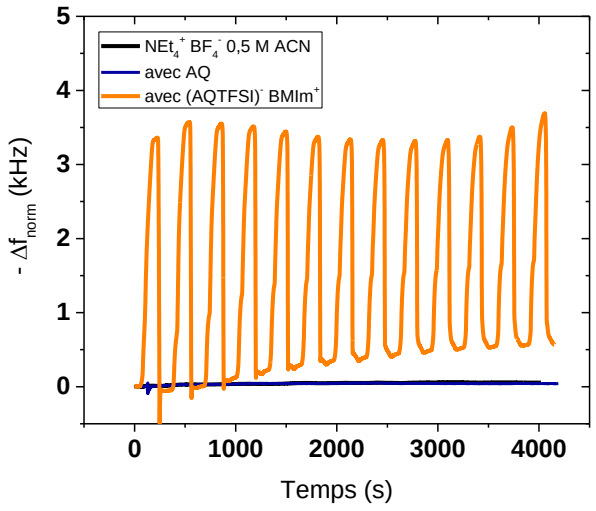


Figure 12 : Variation de l'opposé de la fréquence ($-\Delta f_{norm}$) normé par rapport à la fréquence de vibration du quartz en fonction du temps sur 13 cycles de charge-décharge.

Pendant l'oxydation et la réduction de l'AQ dans l'électrolyte à base de NEt_4^+ BF_4^-, aucune évolution de la résistance n'a été observée, figure 11c. Au contraire, pour l'$(AQTFSI)^-$, une variation importante de ΔR a été observée au cours du processus redox, en particulier pendant l'oxydation de la molécule, figure 11d. Pendant la réduction de $(AQTFSI)^-$, la faible variation de la résistance est attribuée à la légère modification de la propriété viscoélastique de l'interface électrode/électrolyte pendant le transfert électronique. Pour des potentiels inférieurs à -1,25 V vs Ag/Ag^+ (en réduction), la résistance au mouvement diminue. Pour les potentiels de -1,6 V à -0,75 V par rapport à Ag/Ag^+ (en oxydation), aucun changement de la résistance au mouvement n'a été observé. Cette absence de changement viscoélastique pendant la première partie de l'oxydation est caractéristique de la présence d'une couche organique rigide formée à la surface de l'électrode pendant la réduction. Pendant l'oxydation de $(AQTFSI)^{3-}$, à un potentiel de -0,78 V vs Ag/Ag^+, un pic à 520 Ω en résistance est observé. La résistance diminue ensuite de 405 Ω à -0,60 V vs Ag/Ag+ (115 Ω) pour être à 0 Ω à 0 V vs Ag/Ag^+. La variation la plus forte de ΔR correspond au pic d'oxydation de l'$(AQTFSI)^-$. L'oxydation de $(AQTFSI)^{3-}$ en $(AQTFSI)^-$ provoque une forte variation du caractère viscoélastique à l'interface électrode/électrolyte. En effet, le film rigide de $(AQTFSI)^{3-}$ formé à la surface du quartz est soumis à une réorganisation de l'interface lors de l'oxydation jusqu'à la désorption complète des molécules $(AQTFSI)^-$ de la surface.

La figure 13 décrit les phénomènes à l'interface, tels qu'observés par l'EQCM, impliquant l'AQ et l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$, avec un sel support de $BMIm^+$ $TFSI^-$ dilué dans l'acétonitrile.

Pour l'AQ (figure 13a), la variation de -Δf est d'environ 70 Hz, supérieure à celle de l'électrolyte à base de NEt_4^+ BF_4^-. Pour l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ (figure 13b), -Δf commence à augmenter à partir de -0,8 V vs Ag/Ag^+, pendant la réduction de $(AQTFSI)^-$, et ce, jusqu'à l'oxydation de $(AQTFSI)^{3-}$ en $(AQTFSI)^-$. A son maximum, le décalage de fréquence atteint 230 Hz. Pendant l'oxydation, à -0,8 V vs Ag/Ag^+, le décalage de fréquence retourne progressivement à 0 Hz. La résistance pour AQ et $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ est représentée sur les figures 13c et 13d, respectivement. En changeant le sel, le comportement viscoélastique observé est complètement différent. Pour l'AQ (figure 13c), la résistance augmente légèrement (10 Ω) pendant la réduction de -1,2 V à -1,6 V vs Ag/Ag^+. Elle diminue ensuite à partir de -1,0 V vs Ag/Ag^+ et atteint 0 Ω à -0,9 V vs Ag/Ag^+. Pour l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ (figure 13d) la résistance commence à augmenter à partir de -0,8 V vs Ag/Ag^+, pendant la réduction de l'$(AQTFSI)^-$ et, tout comme pour l'évolution de fréquence, elle continue à augmenter jusqu'à l'oxydation de l'$(AQTFSI)^{3-}$. Lors de l'oxydation de -0,8 V à 0 V vs

Ag/Ag^+, la résistance est progressivement revenue à 0 Ω. Même s'il est difficile de comparer quantitativement les valeurs de -Δf et ΔR, il apparaît que les tendances observées sont toujours les mêmes. Lorsque le cation butylmethylimidazolium (BMIm) est utilisé dans l'électrolyte au lieu du tétraéthylammonium (NEt_4), un comportement similaire est observé pour l'AQ et l'$(AQTFSI)^-$ avec, cependant, une différence de grandeur. La variation de la viscoélasticité de l'interface augmente continuellement jusqu'à un maximum, ce qui correspond à l'oxydation de l'AQ^{2-}, et/ou de l'$(AQTFSI)^{3-}$, et diminue ensuite pour des potentiels moins négatifs (par rapport à Ag/Ag^+).

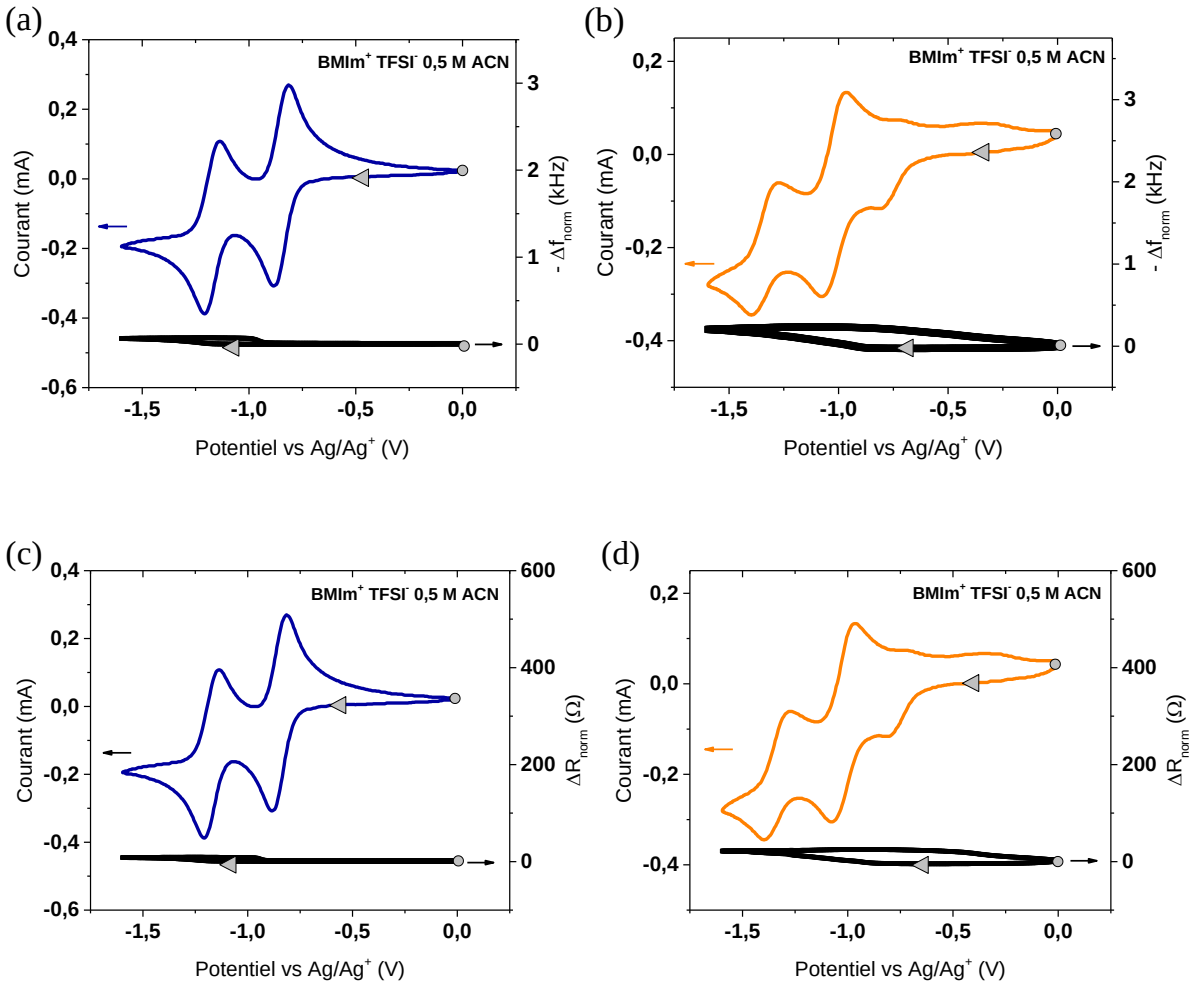


Figure 13 : CV à 10 $mV \cdot s^{-1}$ sur une électrode en or selon la variation en fréquence Δf et en résistance ΔR par EQCM avec des électrolytes contenant de l'AQ (courbe bleue : a et c) et de l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ (courbe orange : b et d) avec un sel support $BMIm^+$ $TFSI^-$ 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ dissous dans l'ACN.

La figure 14 décrit les phénomènes d'interface avec l'électrolyte à base de Li^+ $TFSI^-$. Pour l'AQ et l'$(AQTFSI)^-$, aucun changement de fréquence n'a été observé, figure 14a et 14b. Une

légère variation de résistance (environ 35 Ω) est observée pour l'$(AQTFSI)^-$ (figure 14d) contrairement à l'AQ (figure 14c).

Ces observations confirment que les molécules d'anthraquinone ne restent pas à proximité de la surface après le transfert d'électrons (état réduit) car ils forment une paire d'ions avec les cations lithium.

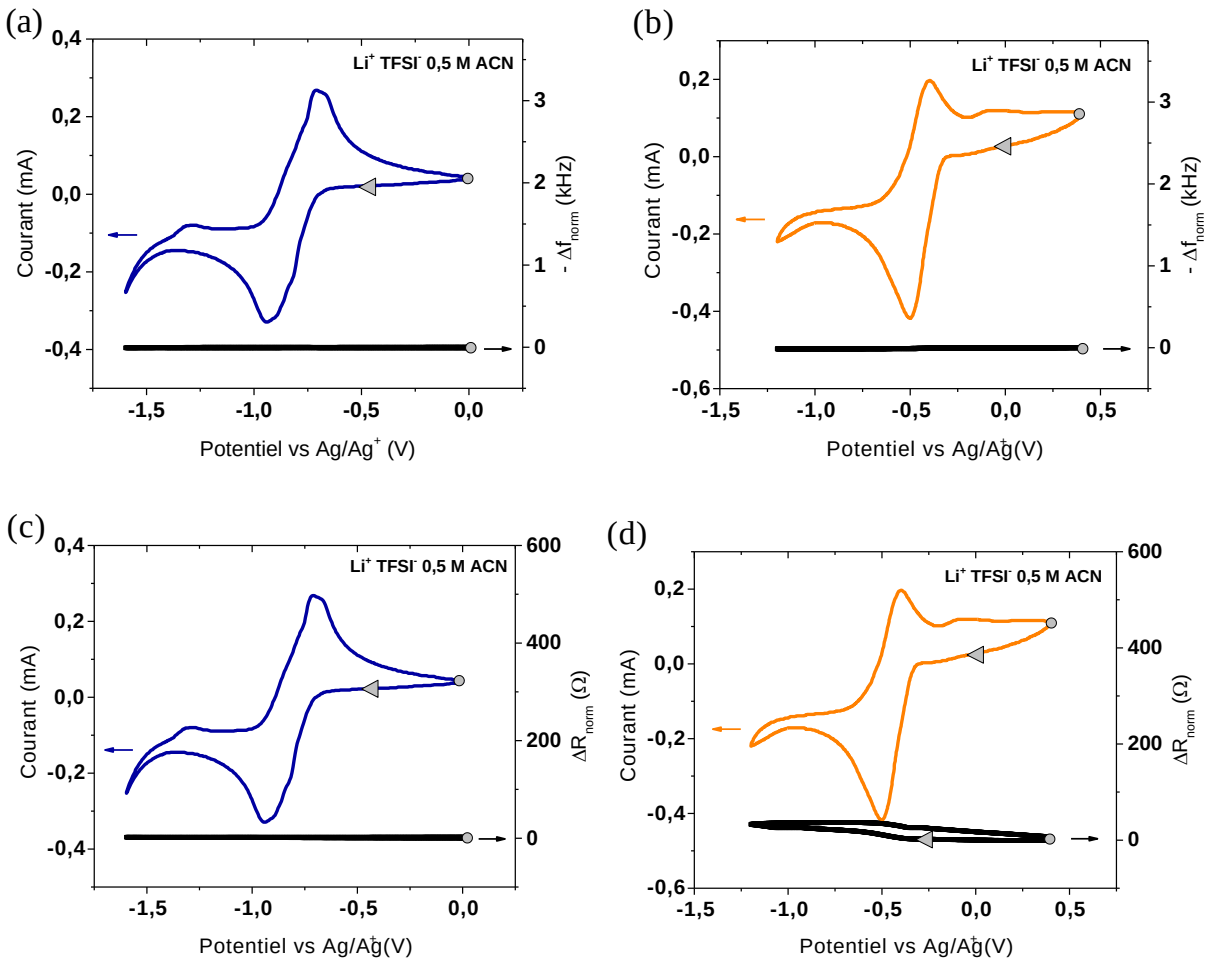


Figure 14 : CV à 10 $mV \cdot s^{-1}$ sur une électrode en or selon la variation en fréquence Δf et en résistance ΔR par EQCM avec des électrolytes contenant de l'AQ (courbe bleue : a et c) et de l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ (courbe orange : b et d) avec un sel support Li^+ $TFSI^-$ à 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ dissous dans l'ACN.

La figure 15 confirme et résume les résultats observés en exprimant la variation de fréquence en fonction de la variation de la résistance. Cela permet de savoir si le « chemin » pris lors de la réduction des molécules est le même lors de leur oxydation. La figure 15a montre les résultats obtenus pour l'AQ quand la figure 15b montre ceux de l'$(AQTFSI)^-$. La figure 15c illustre les interactions entre les molécules et la surface d'une électrode pour EQCM lors de la

formation d'un film ainsi que les réponses associées en variation de fréquence et de résistance. Ces figures n'apportent pas plus d'information dans le cas du sel support de Li^+ $TFSI^-$, elles sont tout de même présentées pour la comparaison avec les autres sels supports.

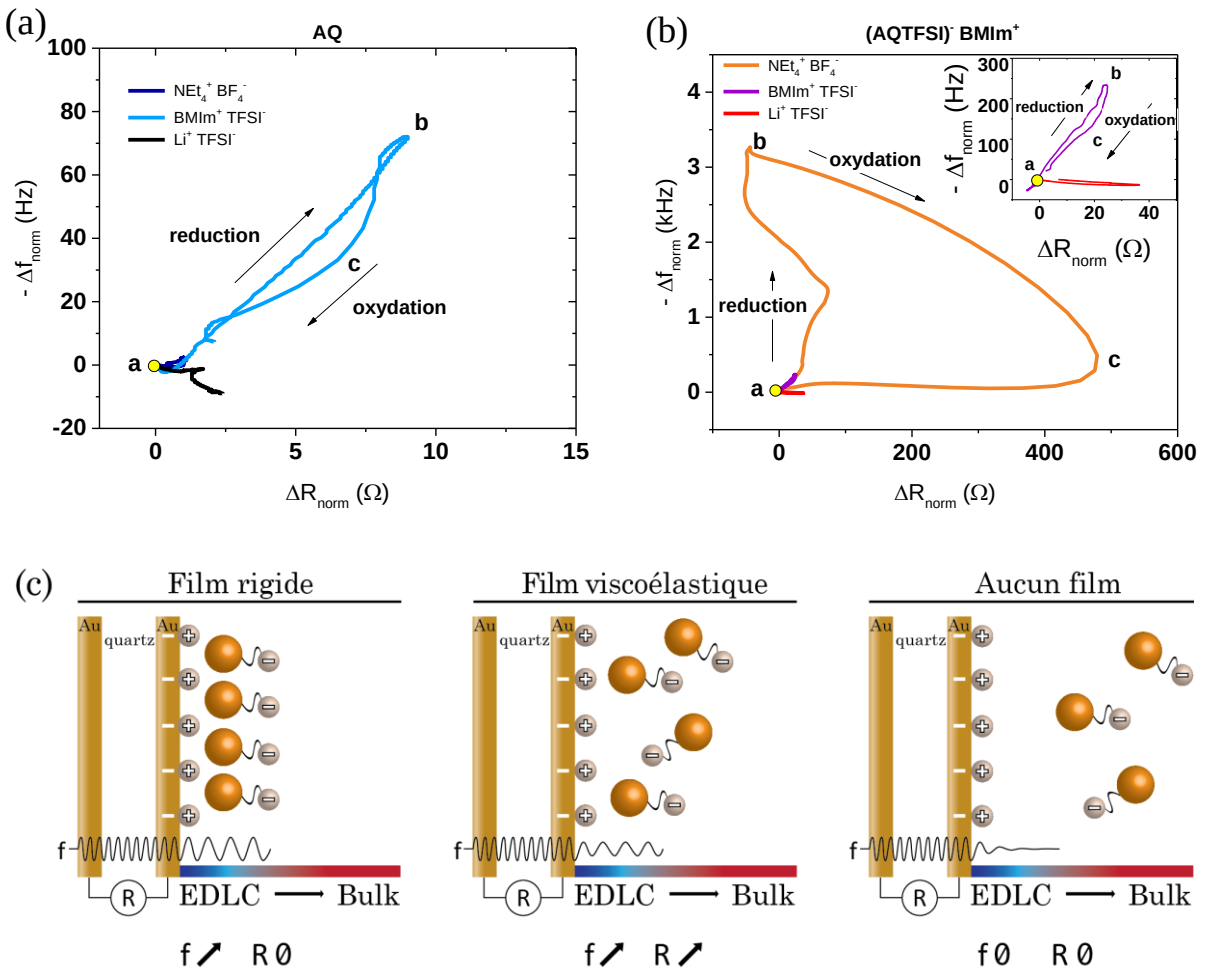


Figure 15 : Variation de fréquence en fonction de la variation de la résistance au mouvement (a) pour AQ et (b) pour $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$. (c) Représentation des interfaces électrode/électrolyte et des oscillations de fréquence associées. Les flèches représentent une variation (positive ou négative).

Dans le cas du sel support de NEt_4^+ BF_4^- , aucune variation n'est visible pour l'AQ (figure 15a, courbe bleu foncé). Pour l'$(AQTFSI)^-$, (figure 15b, courbe orange) : lorsque la fréquence augmente de a à b, la faible variation de la résistance au mouvement est caractéristique de la présence d'une couche rigide organisée à la surface de l'électrode. Cela correspond au premier cas illustré figure 15c. De b à c, la couche devient de plus en plus viscoélastique alors que les espèces quittent progressivement le voisinage de la surface de l'électrode jusqu'à la désorganisation complète de la couche (c à a). Cela correspond au deuxième puis troisième cas illustrés figure 15c.

Les figures 15a (courbe bleu clair) et 15b (courbe violette) décrivent respectivement l'évolution de l'AQ et l'$(AQTFSI)^-$ à la surface de l'électrode avec le sel support de $BMIm^+$ $TFSI^-$. Contrairement au film rigide formé dans l'électrolyte à base de NEt_4^+ BF_4^-, de a à b, le liquide ionique redox forme une couche viscoélastique ($-\Delta f$ et ΔR augmentent en même temps). Les espèces sont progressivement retirées de la surface de l'électrode avec la diminution de la viscoélasticité (c à a). Les différences observées dans le comportement viscoélastique de ces différents électrolytes peuvent être liées à la spécificité de l'interaction du $BMIm^+$ avec l'AQ et l'$(AQTFSI)^-$ sous polarisation.[12-14]

3.4 Évaluation de la rétention du liquide ionique redox dans la porosité du carbone

3.4.1 Démonstration de la rétention des molécules $(AQTFSI)^-$ dans la porosité du carbone par voltamétrie cyclique

Dans cette partie, les fortes interactions de l'$(AQTFSI)^-$ avec les électrodes poreuses en carbone ont été étudiées par voltamétrie cyclique. L'objectif est d'aller plus loin dans la compréhension de l'interaction de l'$(AQTFSI)^-$ avec le carbone conduisant à la rétention des molécules dans la porosité de l'électrode. Un protocole spécifique a été élaboré à cet effet. Il est détaillé dans la section expérimentale.

L'électrode en carbone poreux a d'abord été cyclée en milieu NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ dans l'ACN (figure 16 – trait plein noir) sans redox. Ensuite, la même électrode a été cyclée dans la même solution après addition d'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ à 2.10^{-3} $mol \cdot l^{-1}$ dans l'électrolyte précédent (figure 16 – trait plein orange). Comme prévu, le pic de réduction de l'$(AQTFSI)^-$ est apparu à un potentiel de -0,67 V vs Ag/Ag^+ ainsi que le pic d'oxydation correspondant à un potentiel de -0,14 V vs Ag/Ag^+. Lors de la mesure dans ce dernier électrolyte, le potentiel s'est déplacé vers un potentiel plus négatif à chaque cycle et le pic de courant augmente jusqu'à stabilisation, après 15 cycles (figure 17). Cela correspond au réarrangement systématique de l'$(AQTFSI)^-$ dans la porosité du carbone.[15, 16] Enfin, l'électrode en carbone a été soigneusement rincée avec de l'acétonitrile avant d'être trempée dans une solution fraîche contenant à nouveau du NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ en ACN sans redox. L'électrode en carbone a été placée dans la solution pendant 12 h avant d'être cyclée (figure 16 – trait noir pointillé). La

CV correspondante présente un pic de réduction au potentiel de -0,87 V vs Ag/Ag^+ et un pic d'oxydation au potentiel de -0,42 V vs Ag/Ag^+. Le courant de pic est similaire à celui mesuré dans l'électrolyte contenant l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$. Pendant la période d'OCV (temps de repos), une réorganisation des molécules d'$(AQTFSI)^-$ s'est produite, cependant elles sont restées à l'intérieur des pores du carbone au lieu de diffuser en dehors. Puisque le potentiel de réduction observé a été décalé de -0,20 V vs Ag/Ag^+, le potentiel plus négatif montre que ce réarrangement est énergétiquement moins favorable pour la prochaine réduction des molécules $(AQTFSI)^-$.

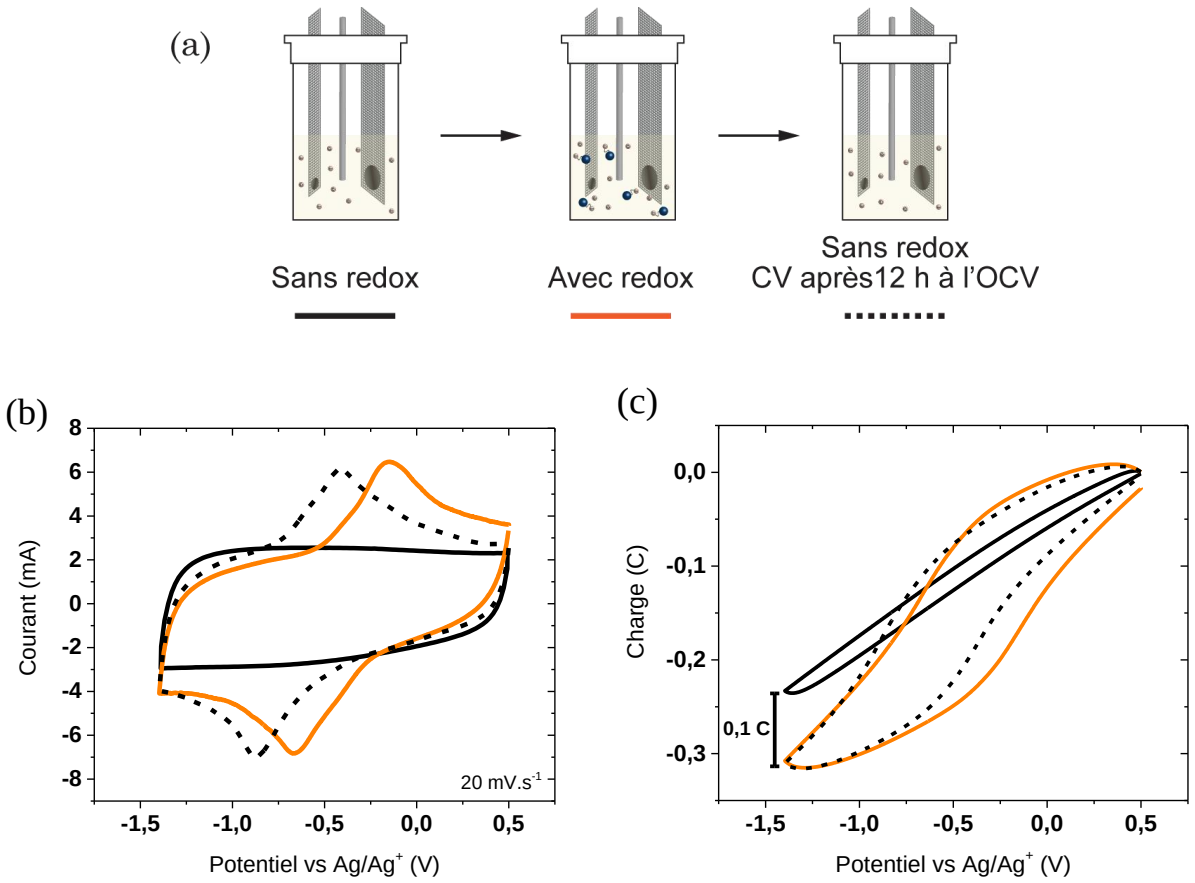


Figure 16 : Comportement électrochimique avec des électrodes à base de carbone poreux (PICACTIF). (a) Schéma d'expérimentation et légende associée (b) voltamétrie cyclique dans l'électrolyte de NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol{\cdot}l^{-1}$ en ACN sans molécule redox (trait plein noir), avec $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ à 2.10^{-3} $mol{\cdot}l^{-1}$ (trait plein orange) et après 12 h dans la solution de NEt_4^+ BF_4^- 0,5 $mol{\cdot}l^{-1}$ en ACN sans molécules redox (trait pointillé noir) et (c) la charge associée.

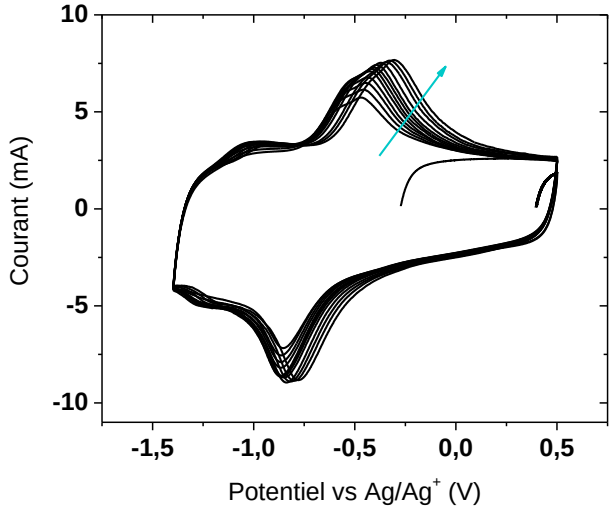


Figure 17 : Voltamétrie cyclique à 20 $mV.s^{-1}$ correspondant à l'imprégnation d'électrodes de carbone poreuses avec l'électrolyte de $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ à 2.10^{-3} $mol.l^{-1}$ en milieu NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol.l^{-1}$ en ACN.

Le calcul des charges coulombiques correspondant aux pics de réduction dans les deux expériences prouve que la concentration des molécules $(AQTFSI)^-$ est particulièrement élevée dans la porosité de l'électrode carbone par rapport au volume de l'électrolyte. Le volume de pores est déterminé par BET, tableau 1 (0,863 $cm^3.g^{-1}$). Donc, pour une masse d'électrode de 1,7 mg, le volume des pores correspondant est de $1,47.10^{-3}$ cm^3. Une fois les pores complètement imprégnés d'une solution à $2,0.10^{-3}$ $mol{\cdot}l^{-1}$ ($2,0.10^{-6}$ $mol{\cdot}cm^{-3}$), $2,9.10^{-9}$ mol de $(AQTFSI)^-$ doit être présent dans ceux-ci. D'après les charges mesurées expérimentalement à 0,10 C, la quantité d'espèces redox dans les pores est de $5,2.10^{-7}$ mol correspondant à une concentration de 0,35 $mol{\cdot}l^{-1}$, soit plus de trois cents fois la concentration dans le volume de l'électrolyte. L'équation (3.1) a été utilisée pour réaliser ce calcul.

$$n = \frac{Q}{F.z} \tag{3.1}$$

Avec n la quantité de matière en moles, Q la charge en Coulombs, F la constante de Faraday en Coulombs par mole et z le nombre d'électrons impliqués. Pour aller plus loin, il est possible d'estimer le nombre de cations pour 1 $(AQTFSI)^-$ dans la porosité et dans le volume de l'électrolyte. Dans la solution de $2,0.10^{-3}$ $mol{\cdot}l^{-1}$, le rapport des ions est de 1 $(AQTFSI)^-$ pour 250 cations. En solution très concentrée (0,35 $mol{\cdot}l^{-1}$), le rapport est de 1 $(AQTFSI)^-$ pour 2,4 cations ce qui correspond donc au rapport dans la porosité du carbone. L'$(AQTFSI)^{3-}$ est entouré de près de 3 cations qui compensent les trois charges de l'anion après la réduction

de l'$(AQTFSI)^-$. Cela dit, sous polarisation, la quantité de cations est plus élevée à la surface du carbone, donc dans la porosité, du fait de la double couche électrochimique. Ainsi, en faisant le même calcul avec la charge correspondant à la seule contribution capacitive, 0,22 C (figure 16c courbe noire), la concentration moyenne des cations dans la porosité est de 1,5 $mol.l^{-1}$. Le rapport entre la concentration des cations et des $(AQTFSI)^-$ est d'environ 4,4. L'$(AQTFSI)^{3-}$ est entouré de près de 5 cations à proximité de la surface de l'électrode. Cette configuration semble très stable comme le démontre la CV réalisée après 12 h dans l'électrolyte sans molécule redox.

3.4.2 Mécanismes d'autodécharge d'un liquide ionique redox confiné dans les pores d'un carbone

Maintenant qu'il a été prouvé que les molécules redox $(AQTFSI)^-$ restent dans la porosité du carbone, il est nécessaire d'étudier le comportement d'autodécharge de l'électrode. Dans le cas des EDLCs, trois types de mécanismes d'autodécharge ont été identifiés[17-21]: (i) les courants de fuite entre les électrodes d'une cellule complète, (ii) les réactions parasites faradiques et (iii) la redistribution de charge. Il est important de mentionner que dans le cas présent, une configuration à trois électrodes avec un excès d'électrolyte limite les courants de fuite considérée comme une cause d'autodécharge. Les réactions faradiques parasites (décomposition de l'eau ou réactivité à l'oxygène) sont également limitées grâce à l'atmosphère inerte et à l'utilisation d'électrolytes anhydres lors de toutes les mesures expérimentales. Les expériences ont été réalisées en polarisant des électrodes à -1,4 V vs Ag/Ag^+ pendant 600 s avant de suivre l'évolution du potentiel avec le temps en circuit ouvert, figure 18a. Le courant nécessaire au maintien du potentiel de -1,4 V vs Ag/Ag^+ chute de -1,1 mA à -0,07 mA après 120 s dans le cas de l'électrode qui contient du $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ uniquement dans ses pores, figure 18b courbe en pointillés rouges. Les 600 s de maintien du potentiel apparaissent donc suffisantes pour polariser l'électrode.

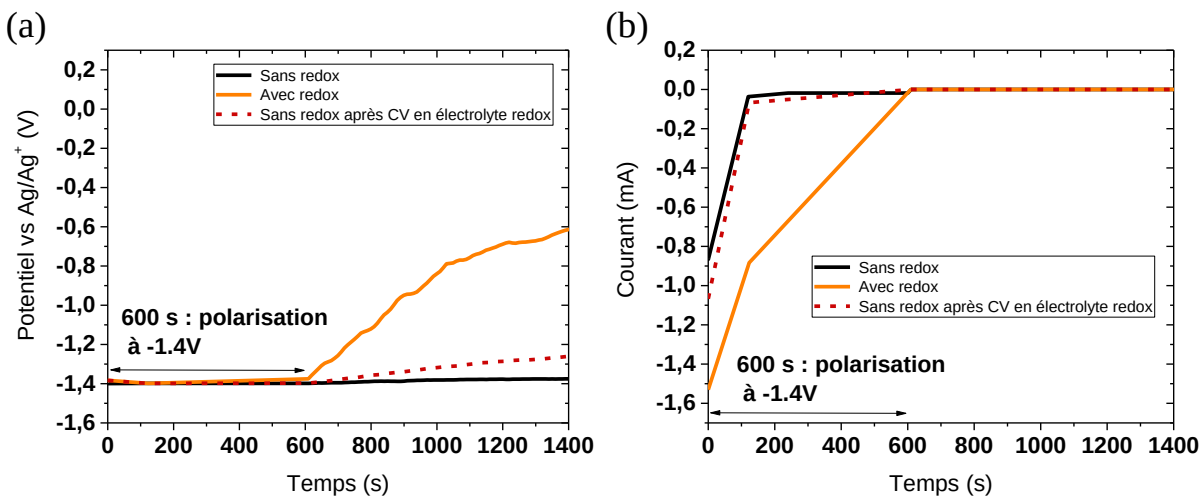


Figure 18 : Détail de l'expérience sur le potentiel en circuit ouvert. (a) Le potentiel en fonction du temps et (b) le courant en fonction du temps à partir du moment où le potentiel est imposé à -1.4 V puis est suivi de la période d'OCV.

La figure 19b montre le comportement de l'électrode en carbone dans trois conditions expérimentales différentes. Tout d'abord, la courbe orange représente l'évolution du potentiel d'une électrode de carbone en présence du liquide ionique redox $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ en solution. Comme attendu dans le cas d'électrolytes redox[18, 22] le potentiel diminue considérablement (de -1,4 V à -0,6 V vs Ag/Ag^+ en seulement 820 s). La courbe noire correspond à l'évolution du potentiel d'une électrode de carbone dans un électrolyte de NEt_4^+ BF_4^- en ACN, c'est-à-dire sans molécule redox. Le comportement d'autodécharge attendu pour un EDLC est observé. Le potentiel diminue lentement (seulement 240 mV perdus après 2.10^4 s). Enfin, la courbe rouge pointillée correspond à l'électrode en carbone immergée dans un électrolyte sans aucun additif redox, mais après avoir stocké l'$(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ dans la porosité par la même procédure que celle décrite pour la mesure de rétention. Dans ce cas, le potentiel a d'abord diminué à -0,7 V vs Ag/Ag^+ (en environ 1.10^4 s) alors qu'au cours des 1.10^{-4} s suivantes, le potentiel a évolué avec une pente très similaire à celle de l'électrode en carbone dans NEt_4^+ BF_4^- dans l'ACN, c'est-à-dire en l'absence de molécule redox (courbe noire). Avant d'aller plus loin, il faut prouver que les molécules redox restent dans la porosité du carbone après la mesure d'autodécharge. La figure 19a, courbes rouges, montre les CV mesurées pour l'électrode de carbone plongée dans un électrolyte sans molécules redox, mais après que les molécules redox aient été piégées dans la porosité. La ligne rouge en pointillés correspond à la mesure avant l'autodécharge tandis que la ligne rouge pleine correspond à la CV réalisée après la mesure d'autodécharge. D'après ces CV, il est évident que le courant du

pic de réduction du $(AQTFSI)^-$ est le même dans les deux cas, ce qui indique que la même quantité de molécules redox est piégée dans la porosité après la mesure d'autodécharge qu'avant celle-ci. De plus, le potentiel est déplacé vers un potentiel plus négatif (-0,15 V vs Ag/Ag^+) après les mesures d'autodécharge indiquant que l'environnement local de l'$(AQTFSI)^-$ a changé. Cela peut être dû à la réorganisation des molécules à l'intérieur de la porosité et notamment à l'interface carbone/électrolyte. Pour observer cette réorganisation de molécules redox, on cherche à calculer la concentration du $(AQTFSI)^{3-}$ (la forme réduite) et du $(AQTFSI)^-$ (la forme oxydée) à la surface de l'électrode lors de la mesure d'autodécharge. Ce qui est possible en utilisant la loi de Faraday (3.1) et l'équation de Nernst (3.2) pour traiter la courbe d'autodécharge (E vs Ag/Ag^+-t).

$$E = E^0 + \frac{R_m.T}{z.F}\ln\frac{[ox]}{[red]} \tag{3.2}$$

Avec E le potentiel mesuré en V vs Ag/Ag^+, E_0 le potentiel redox d'un couple redox en V vs Ag/Ag^+ entre l'oxydant et le réducteur et avec une concentration en oxydant [ox] et en réducteur [red] en $mol.l^{-1}$. R_m est la constante des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T est la température en Kelvin.

En appliquant l'équation (3.2) à notre système, [ox] correspond à la concentration en $(AQTFSI)^-$ et [red] correspond à la concentration en $(AQTFSI)^{3-}$ avec un nombre d'électrons échangés de 2, on obtient l'équation (3.3).

$$E = E^0 + \frac{R_m.T}{2.F}\ln\frac{[AQTFSI^-]}{[AQTFSI^{3-}]} \tag{3.3}$$

D'abord, nous cherchons à exprimer la concentration $[AQTFSI^-]$ en fonction des autres variables, ce qui nous donne l'équation (3.4) à partir de la (3.3).

$$[AQTFSI^-] = [AQTFSI^{3-}].e^{(E-E^0)\frac{2.F}{R_m.T}} \tag{3.4}$$

L'équation (3.4) montre que la concentration en $(AQTFSI)^-$ varie en fonction de la concentration en $(AQTFSI)^{3-}$ et de l'exponentiel du potentiel mesuré. Il faut donc une deuxième équation qui permette ensuite d'extraire $[AQTFSI^{3-}]$ en fonction du potentiel. La loi

de Faraday nous permet d'exprimer la concentration C de la solution en fonction de la charge, équation (3.5) avec C en mol.cm^{-3} et V en cm^3.

$$C = \frac{Q}{F.z.V} \tag{3.5}$$

Dans notre cas, la charge Q correspond à la contribution faradique des espèces redox, C est la concentration des espèces redox dans un volume déterminé : les pores de l'électrode (puisque l'électrode contenant du (AQTFSI)$^-$ dans ses pores est plongée dans un électrolyte ne contenant pas de molécule redox). Par la loi de conservation des masses, la concentration dans les pores correspond à la somme des concentrations de (AQTFSI)$^-$ et (AQTFSI)$^{3-}$. On peut donc exprimer l'équation (3.6) :

$$[AQTFSI^-] + [AQTFSI^{3-}] = \frac{Q}{F.2.V} \tag{3.6}$$

On peut maintenant remplacer [AQTFSI$^-$] par le terme de l'équation (3.4) pour n'avoir plus que 2 variables dans l'équation (3.7) :

$$[AQTFSI^{3-}].e^{(E-E^0)\frac{2.F}{R_m.T}} = \frac{Q}{F.2.V} - [AQTFSI^{3-}] \tag{3.7}$$

Maintenant il n'y a plus qu'à dérouler l'équation pour obtenir l'expression de [AQTFSI^{3-}] en fonction du potentiel, équation (3.8).

$$[AQTFSI^{3-}] = \frac{Q}{F.2.V.e^{(E-E^0)\frac{2.F}{R_m.T}} + 1} \tag{3.8}$$

Grâce à l'équation (3.8), on est en mesure d'exprimer l'évolution de la concentration en (AQTFSI)$^{3-}$ dans les pores de l'électrode en fonction de la variation du potentiel mesuré, donc pendant l'autodécharge. Grâce à la relation de l'équation (3.6), on peut également exprimer la concentration en (AQTFSI)$^-$ en fonction de celle en (AQTFSI)$^{3-}$, équation (3.9) :

$$[AQTFSI^-] = \frac{Q}{F.2.V} - [AQTFSI^{3-}] \tag{3.9}$$

Pour le calcul, V est déterminé par la mesure BET sur des électrodes poreuses à base de carbone PICA. Les valeurs des constantes utilisées sont R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1} et F = 96485

$C.mol^{-1}$. La température T est de 298 K, la valeur de la charge est de 0,12 C et elle est déterminée par la voltamétrie cyclique effectuée juste avant l'autodécharge, E_0 est de -0,65 V vs Ag/Ag^+ et déterminé sur la figure 19a.

Maintenant que l'on connait la variation en concentration des espèces redox, il est possible de la corréler à la variation de potentiel.

La figure 19c montre que la concentration de $(AQTFSI)^{3-}$ est constante pendant 10000 s avant de diminuer. Elle atteint la moitié de sa valeur après 15000 secondes. Aux potentiels inférieurs à -0,65 V vs Ag/Ag^+, la chute de potentiel provient de l'autodécharge de l'EDLC et non de la réduction de l'$(AQTFSI)^-$ ou de l'oxydation de l'$(AQTFSI)^{3-}$. Par conséquent, les concentrations calculées dans cette plage de potentiel n'ont pas de signification physique réelle.

A partir des figures 19b (courbe en pointillés rouge) et 19c, trois zones différentes sont identifiées pour l'$(AQTFSI)^-$ emprisonnés dans la porosité. L'explication du mécanisme d'autodécharge correspondant se trouve sur la figure 19d. Dans la première région (1), le potentiel diminue plus ou moins rapidement et peut être expliqué comme suit. Des mouvements constants de $(AQTFSI)^-$ et $(AQTFSI)^{3-}$ ont lieu dans les pores et à proximité de la surface. En l'occurrence, le potentiel de l'électrode est suffisamment négatif pour réduire l'$(AQTFSI)^-$ en utilisant un électron stocké dans l'électrode pour effectuer la réaction. Cet électron est donc perdu et l'électrode se décharge avec le temps. Dans la première région, l'autodécharge est due à des réactions faradiques indésirables (l'$(AQTFSI)^-$ est réduit). Dans la seconde région (2), la pente de la courbe (E-t) est comparable à celle d'un EDLC pur dans un liquide ionique. Au début de la deuxième région, l'$(AQTFSI)^-$ arrivant près de l'électrode ne peut plus être réduit car le potentiel n'est pas assez élevé pour réduire la molécule. Les concentrations de $(AQTFSI)^-$ et $(AQTFSI)^{3-}$ atteignent un équilibre. Par conséquent, l'autodécharge est causée par la redistribution des charges qui contribuent au stockage dans la double couche électrochimique (typique de l'EDLC). Il en est de même pour de la troisième région.

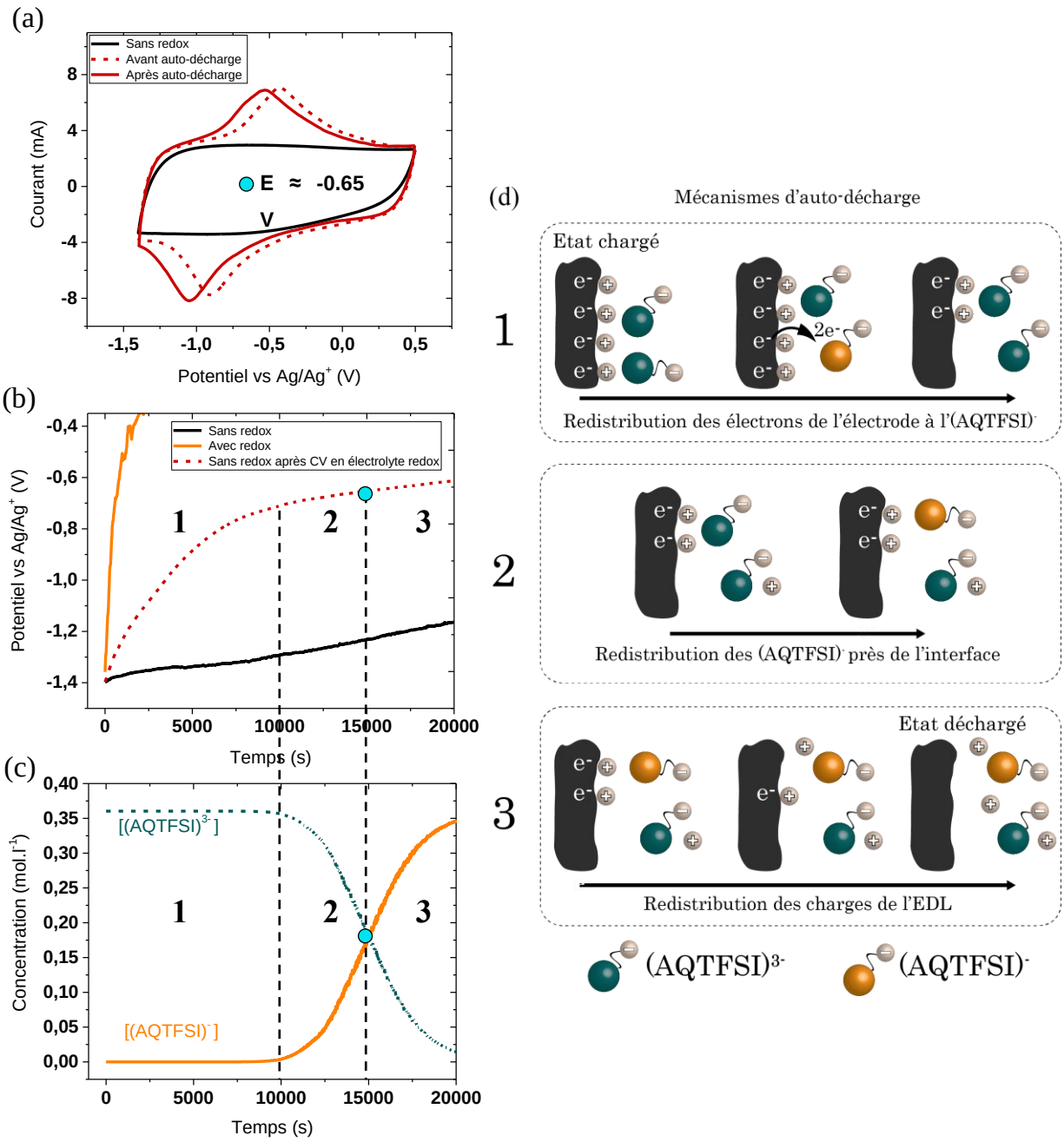


Figure 19 : Mesure électrochimique avec des électrodes à base de carbone poreux (PICACTIF). (a) Voltampérométrie cyclique à 5 $mV \cdot s^{-1}$ avec les électrolytes : sans molécules redox (ligne noire pleine), avec électrolyte sans molécule redox, mais après CV en électrolyte redox- avant (ligne rouge pointillée) et après autodécharge (ligne rouge pleine). (b) Mesure du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps ; et (c) calcul de la concentration de l'espèce redox oxydée et réduite par rapport au potentiel mesuré. (d) Schéma des mécanismes d'autodécharge lorsque l'$(AQTFSI)^-$ est piégé dans la porosité de l'électrode de carbone.

3.5 Conclusion

Dans cette partie, il est montré que l'AQ fonctionnalisée avec une molécule de type TFSI a un comportement électrochimique complètement différent de celui de l'AQ commerciale. Ce comportement est également dépendant de l'environnement, lors de leurs réductions, les molécules de $(AQTFSI)^-$ sont capables de former de fortes interactions avec leur environnement. En d'autres termes, lors du transfert d'électrons, le liquide ionique redox dérivé de l'AQ se stabilise à l'interface de l'électrode, augmentant ainsi la viscoélasticité locale. La conséquence importante de cette augmentation locale de la viscoélasticité est que cette molécule reste confinée dans les pores du carbone de l'électrode. L'effet de confinement étant si important que même le cyclage dans un nouvel électrolyte n'est pas suffisant pour éliminer les molécules redox confinées dans les pores. L'EQCM a été utilisé comme un moyen innovant d'observer les interactions d'un électrolyte contenant des molécules redox avec l'électrode. L'EQCM fournit également des informations qualitatives sur la variation de viscoélasticité de la couche déposée pendant la charge/décharge. De plus, nous sommes parvenus à utiliser les liquides ioniques redox dans un solvant conventionnel (acétonitrile) pour des applications en supercondensateurs. Cette nouvelle approche de stockage en est à ses débuts, mais il est essentiel de comprendre les réactions à l'interface de l'électrode afin de former de nouvelles molécules et de nouveaux électrolytes qui peuvent être compétitifs avec les électrolytes actuels d'un supercondensateur.

3.6 Références

1. Chun, S.-E.; Evanko, B.; Wang, X.; Vonlanthen, D.; Ji, X.; Stucky, G. D.; Boettcher, S. W., Design of aqueous redox-enhanced electrochemical capacitors with high specific energies and slow self-discharge. *Nature Communications* **2015,** 6, 7818.

2. Arnau, A., *Piezoelectric transducers and applications*. Springer: 2004; Vol. 2004.

3. Gamby, J.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Fauvarque, J. F.; Chesneau, M., Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources* **2001,** 101, (1), 109-116.

4. Jeftić, L.; Manning, G., A survey on the electrochemical reduction of quinones. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1970,** 26, (2), 195-200.

5. Peover, M. E.; Davies, J. D., The influence of ion-association on the polarography of quinones in dimethylformamide. *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)* **1963,** 6, (1), 46-53.

6. 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.

7. Samuelsson, R.; Sharp, M., The effect of electrode material on redox reactions of quinones in acetonitrile. *Electrochimica Acta* **1978,** 23, (4), 315-317.

8. Hubig, S. M.; Rathore, R.; Kochi, J. K., Steric Control of Electron Transfer. Changeover from Outer-Sphere to Inner-Sphere Mechanisms in Arene/Quinone Redox Pairs. *Journal of the American Chemical Society* **1999,** 121, (4), 617-626.

9. Rosso, K. M.; Smith, D. M. A.; Wang, Z.; Ainsworth, C. C.; Fredrickson, J. K., Self-Exchange Electron Transfer Kinetics and Reduction Potentials for Anthraquinone Disulfonate. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004,** 108, (16), 3292-3303.

10. Bard, A. J., Inner-Sphere Heterogeneous Electrode Reactions. Electrocatalysis and Photocatalysis: The Challenge. *Journal of the American Chemical Society* **2010,** 132, (22), 7559-7567.

11. Wain, A. J.; Wildgoose, G. G.; Heald, C. G. R.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G., Electrochemical ESR and Voltammetric Studies of Lithium Ion Pairing with Electrogenerated 9,10-Anthraquinone Radical Anions Either Free in Acetonitrile Solution or Covalently Bound to Multiwalled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005,** 109, (9), 3971-3978.

12. 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.

13. Fedorov, M. V.; Kornyshev, A. A., Ionic Liquid Near a Charged Wall: Structure and Capacitance of Electrical Double Layer. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008,** 112, (38), 11868-11872.

14. Bazant, M. Z.; Storey, B. D.; Kornyshev, A. A., Double Layer in Ionic Liquids: Overscreening versus Crowding. *Physical Review Letters* **2011,** 106, (4), 046102.

15. Bard, A. J.; Faulkner, L. F., Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications. Wiley, New York *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1981,** 85, (11), 1085-1086.

16. Honeychurch, M. J., Effect of Electron-Transfer Rate and Reorganization Energy on the Cyclic Voltammetric Response of Redox Adsorbates. *Langmuir* **1999,** 15, (15), 5158-5163.

17. Black, J.; Andreas, H. A., Effects of charge redistribution on self-discharge of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* **2009,** 54, (13), 3568-3574.

18. Conway, B. E.; Pell, W. G.; Liu, T. C., Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries. *Journal of Power Sources* **1997,** 65, (1), 53-59.

19. Ricketts, B. W.; Ton-That, C., Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes. *Journal of Power Sources* **2000,** 89, (1), 64-69.

20. Andreas, H. A., Self-Discharge in Electrochemical Capacitors: A Perspective Article. *Journal of The Electrochemical Society* **2015,** 162, (5), A5047-A5053.

21. Diab, Y.; Venet, P.; Gualous, H.; Rojat, G., Self-Discharge Characterization and Modeling of Electrochemical Capacitor Used for Power Electronics Applications. *IEEE Transactions on Power Electronics* **2009,** 24, (2), 510-517.

22. Chen, L.; Bai, H.; Huang, Z.; Li, L., Mechanism investigation and suppression of self-discharge in active electrolyte enhanced supercapacitors. *Energy & Environmental Science* **2014,** 7, (5), 1750-1759.

Chapitre 4.

Etude du transfert de masse de cations à base de TEMPO et limite du modèle diffusionnel face à la migration

Table des matières

4.1 Partie expérimentale : synthèse et méthodes de caractérisation du $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ 122

4.1.1 Synthèse du liquide cationique redox $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ 122

4.1.2 Mesures de conduction et conductivité des électrolytes étudiés 124

4.1.3 Caractérisations électrochimiques 124

4.1.3.1 Voltamétrie cyclique sur ultra microélectrode (UME) 124

4.1.3.2 Voltamétrie cyclique avec des électrodes de carbone poreux en dispositif 2 électrodes 125

4.2 Mise en évidence par EQCM de l'absence d'interactions entre le $(TEMPOIm)^+$ et l'électrode pendant l'oxydation de la molécule 126

4.3 Corrélations entre les propriétés physico-chimiques des électrolytes à base de $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ 128

4.3.1 Comparaison des coefficients de diffusion du TEMPO commercial et du $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ de synthèse 128

4.3.2 Influence de la viscosité et la conductivité molaire sur le coefficient de diffusion apparent 131

4.3.3 Impact du coefficient de diffusion sur la charge électrique d'une électrode poreuse 135

4.4 Quantification du nombre d'aller-retour de la molécule $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ et de son impact sur l'efficacité coulombique. 137

4.4.1 Détermination du temps d'un aller-retour de la navette redox $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ 138

4.4.2 Corrélation entre l'efficacité coulombique d'un supercondensateur et le nombre d'aller-retour d'une navette redox 140

4.4.3 Généralisation des résultats pour la détermination des conditions nécessaires à la limite de l'effet de navette redox 144

4.5 Diffusion du liquide ionique biredox dans la porosité du carbone : analyse de l'autodécharge d'un supercondensateur 145

4.6 Limite du modèle de diffusion pour décrire le TEMPOIm^{+} TFSI^{-} 149

4.6.1 L'effet du confinement de l'électrolyte sur la diffusion 150

4.6.2 La migration du TEMPOIm^{+} TFSI^{-} 151

4.7 Conclusion 155

4.8 Références.....157

Le liquide cationique redox $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ n'a pas d'affinité particulière avec l'électrode, c'est pourquoi ce chapitre va aborder les mécanismes de diffusion du cation redox dans l'électrolyte et dans la porosité de l'électrode.

La diffusion sera abordée avec l'introduction d'un indicateur de « performances » de l'électrolyte : le coefficient de diffusion apparent d'une molécule redox. La corrélation entre la viscosité et la conductivité ionique, paramètres clés de l'électrolyte, avec le coefficient de diffusion apparent sera tout d'abord étudiée.

A partir du modèle de Fick, il est possible de déterminer un temps pour atteindre une certaine épaisseur de la couche de diffusion avec les coefficients de diffusion précédemment déterminés. En fixant cette couche de diffusion à la distance entre les électrodes, le temps calculé correspond alors au temps que la molécule redox diffuse d'une électrode à l'autre. Finalement, ce temps peut être relié au temps de charge du dispositif et permettre de quantifier le nombre d'allers-retours d'une molécule redox entre les électrodes. Ce nombre d'aller-retour sera corrélé aux performances électrochimiques pour répondre à la question : combien de fois la navette redox doit-elle aller et venir avant de perturber les performances (efficacité coulombique) ?

Dans ce cas, seule la diffusion dans l'électrolyte est observée. La diffusion dans les pores de l'électrode est également quantifiée dans la seconde partie de ce chapitre. L'objectif est ici de comparer le coefficient de diffusion obtenu dans les pores à celui de l'électrolyte. Cela nous permet de montrer la limite du modèle de Fick, puisque ne sont pas considérées la tortuosité des électrodes ou encore la migration du liquide ionique.

4.1 Partie expérimentale : synthèse et méthodes de caractérisation du $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$

4.1.1 Synthèse du liquide cationique redox $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$

La synthèse a été réalisée par Léa Bernard et Halima Tounkara, techniciennes en synthèse organique dans l'équipe.

Le 4-hydroxy-TEMPO, le bromotriméthylsilane (TMSBr) et le méthylimidazole (MIm) ont été fournis par Sigma Aldrich. Les précurseurs de chlorure de -1-butyl-3-méthylimidazolium

et bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) ont été fournis par Iolitec. Pour la synthèse du 1-méthyl-3-imidazolium-TEMPO bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, figure 1, le 4-hydroxy-TEMPO a été dissout dans un volume minimal d'acétone anhydre sous atmosphère inerte (argon). Le bromotriméthylsilane (5 éq.) a été ajouté goutte à goutte. Le mélange a été laissé sous agitation pendant 24 h à température ambiante. L'excès de bromotriméthylsilane ainsi que le triméthylsilanol ont été éliminé sous vide. Le produit obtenu est une pâte brune. Il a été solubilisé dans du dichlorométhane avant l'addition du méthylimidazole. La solution a été agitée pendant 24 h à 45 °C. Le solvant a été éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Ensuite, la métathèse a été réalisée en solubilisant séparément le produit obtenu et le Li^+ $TFSI^-$ (1,2 éq.) dans l'eau. Les deux solutions ont été mélangées et agitées pendant 12 h à température ambiante. Ensuite, une extraction liquide-liquide a été réalisée pour recueillir la phase organique avec du dichlorométhane. La phase aqueuse a été lavée trois fois au dichlorométhane. La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium et le solvant éliminé avec un évaporateur rotatif. Le produit obtenu était un liquide rouge peu visqueux.

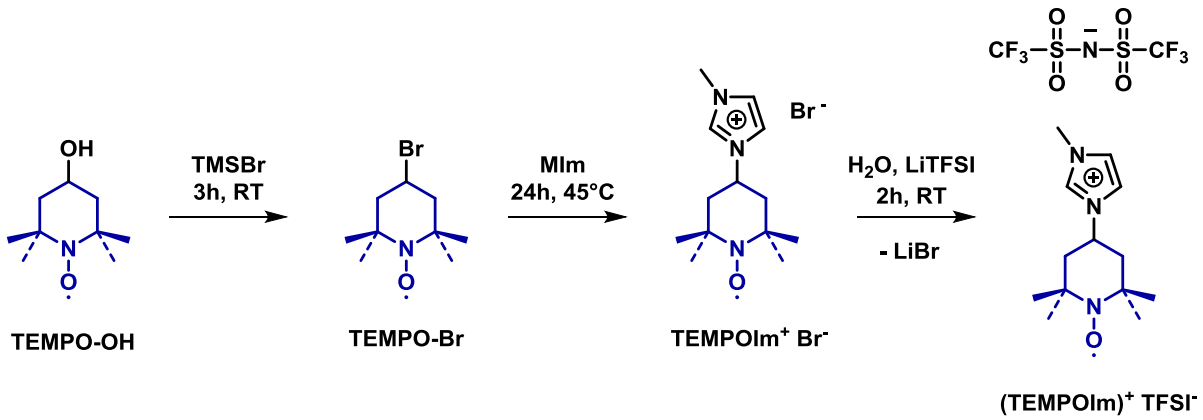


Figure 1 : Schéma de synthèse du liquide ionique redox 4-methylimidazolium-2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$.

La synthèse du 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide est décrite au chapitre 2, paragraphe 2.1.2. Le $BMIm^+$ $TFSI^-$ est ensuite séché sous vide à 50°C pendant 24 h.

4.1.2 Mesures de conduction et conductivité des électrolytes étudiés

Pour déterminer la conductivité ionique molaire, une cellule de conductimétrie avec une constante de cellule est utilisée pour mesurer l'impédance de chaque solution. La constante de cellule k est de 1.8 cm^{-1}. Pour déterminer la conductivité ionique, σ en $S.cm^{-1}$, des solutions, le calcul (4.1) est réalisé avec la résistance R électrique (Ohms) extraite des mesures d'impédance.

$$\sigma = \frac{k}{R} \tag{4.1}$$

La conductivité molaire Λ correspond à la conductivité ionique divisée par la concentration de la solution. Toutes les mesures sont réalisées en boite à gants à 20°C avec un potentiostat Ametek Princeton Applied Research.

La viscosité des solutions est mesurée avec un rhéomètre de type Couette (cylindre) à une température contrôlée de 20°C.

Les mesures de viscosité correspondent à une moyenne de 4 mesures réalisées pour les gradients de cisaillement de 10, 20, 40 et 50 s^{-1}.

4.1.3 Caractérisations électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques concernant la voltamétrie cyclique sur électrode plane suivent exactement la même procédure que celle décrite au chapitre précédent, 3.1.3.1.

De la même façon, les caractérisations électrochimiques concernant la voltamétrie cyclique sur électrodes de carbone poreux en cellule 3 électrodes suivent exactement la même procédure que celle décrite au chapitre précédent, 3.1.3.2.

4.1.3.1 Voltamétrie cyclique sur ultra microélectrode (UME)

Les caractérisations électrochimiques des cellules à trois électrodes ont été réalisées dans une boîte à gants à l'aide d'un potentiostat Ametek Princeton Applied Research. L'électrode de travail utilisée est une ultra microélectrode (UME) en platine d'un diamètre de 10 µm., la contre-électrode en platine et l'électrode de référence est un fil d'argent. L'électrode de travail a été polie avec de l'alumine 0,3 µm puis rincée à l'eau ultra-pure et à l'éthanol avant chaque

expérience. La voltamétrie cyclique a été effectuée à 100 $mV.s^{-1}$ avec un balayage en potentiel de 0,2 V à 1,3 V vs Ag/Ag^{+}. Le coefficient de diffusion apparent a été déterminé en utilisant le courant de plateau à 1,3 V vs Ag/Ag^{+}.

4.1.3.2 Voltamétrie cyclique avec des électrodes de carbone poreux en dispositif 2 électrodes

Pour les expériences en dispositifs, nous avons utilisé des Swageloks® à deux électrodes avec des électrodes de carbone poreux. Les électrodes utilisées étaient constituées de PICACTIF comme matière active, de noir d'acétylène et de fluorure de polyvinylidène (PVdF) comme liant avec un rapport de 75:15:10 respectivement. Tout d'abord, le polymère PVdF est dissous dans de la N-méthyl-2-pyrrolidone pendant 1 h à température ambiante. Puis les deux carbones (PICACTIF et noir d'acétylène) sont ajoutés et l'encre est agitée pendant 1 h à température ambiante puis placée 1 h dans un bain à ultrasons. Deux lots d'électrodes sont réalisés, pour le premier, l'encre est enduite sur une feuille d'aluminium avec une racle à une épaisseur de 200 µm. Pour le deuxième, l'encre est enduite sur une feuille de cuivre avec une racle à une épaisseur de 500 µm. Enfin, les encres sont séchées à 90°C pendant 12 h. Les enductions sont perforées avec une poinçonneuse à un diamètre de 9,5 mm pour fabriquer des électrodes. L'électrode la plus fine est utilisée comme électrode de travail et l'électrode la plus épaisse est utilisée comme contre-électrode avec un ratio massique 30:70 (± 5%). Le séparateur utilisé est du papier cellulose Whatman préalablement séché sous vide à 80 °C pendant 12 h.

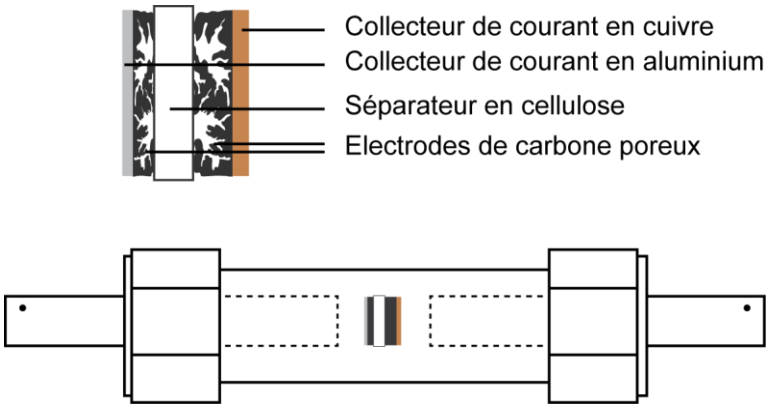


Figure 2 : Schéma du dispositif Swageloks® symétrique à deux électrodes avec des électrodes de carbone poreux.

4.2 Mise en évidence par EQCM de l'absence d'interactions entre le $(TEMPOIm)^+$ et l'électrode pendant l'oxydation de la molécule

Maintenant que les interactions particulières de le $(AQTFSI)^-$ $BMIm^+$ ont été mises en évidence, c'est le comportement du liquide redox cationique, le $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$, qui va être étudié. La première question à se poser est : est-ce que le cation a le même comportement que l'anion redox ? Pour cela, une mesure EQCM est réalisée avec le $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ dissous à 2.10^{-3} $mol.l^{-1}$ dans l'électrolyte support de NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol.l^{-1}$ dans l'acétonitrile, électrolyte pour lequel des interactions importantes sont observées entre le $(AQTFSI)^-$ et l'électrode. Avant de discuter de cette mesure, comparons simplement les molécules $(AQTFSI)^-$ et $(TEMPOIm)^+$ dans leurs états réduit et oxydé respectifs, figure 3. Dans un électrolyte de NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol.l^{-1}$, les contre-ions $BMIm^+$ et $TFSI^-$ sont présents en quantité négligeable. Dans son état réduit, le $(AQTFSI)^-$ est un tri-anion entouré de trois contre-ions, figure 3a. Le $(TEMPOIm)^+$ est, quant à lui, un bi-cation et est entouré de deux anions, figure 3b. Les anions BF_4 entourant le $(TEMPOIm)^+$ sont plus petits que les cations NEt_4^+ entourant le $(AQTFSI)^-$. La molécule de TEMPOIm est également plus petite que celle de $(AQTFSI)^-$. Globalement, la molécule de $(TEMPOIm)^+$ est moins chargé et plus petite que celle de $(AQTFSI)^-$, elle devrait donc logiquement diffuser plus rapidement que la molécule de $(AQTFSI)^-$. L'autre point à ne pas négliger est le fait que la molécule de $(AQTFSI)^-$ est sphère interne[1, 2] tandis que la molécule de $(TEMPOIm)^+$ est sphère externe, elle ne nécessite pas d'être en contact avec l'électrode pour pouvoir opérer son transfert électronique.[3]

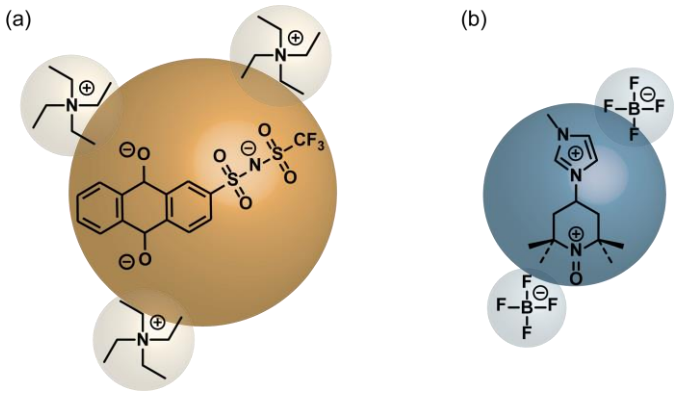


Figure 3 : Représentation schématique des molécules de $(AQTFSI)^{3-}$ et $(TEMPOIm)^{2+}$ ainsi que leurs contres-ions dans une solution à 0,5 $mol.l^{-1}$ de NEt_4^+ BF_4^- dans l'acétonitrile. Les molécules redox sont dissoutes à 2.10^{-3} $mol.l^{-1}$, leurs contres-ions $BMIm^+$ pour le $(AQTFSI)^-$ et le $TFSI^-$ pour le $(TEMPOIm)^+$ sont en proportion négligeable par rapport au sel support.

Le voltamogramme (10 $mV.s^{-1}$) sur l'électrode d'or et la réponse en fréquence mesurée par EQCM sont représentés figure 4. Le $(TEMPOIm)^+$ est oxydé en $(TEMPOIm)^{2+}$ à 0,77 V vs Ag/Ag^+. Le transfert électronique est réversible puisque la variation de potentiel entre les deux courants de pics (ΔE_p) est de 82 mV (59 mV est la valeur attendue pour un transfert électronique réversible idéal).[4, 5]

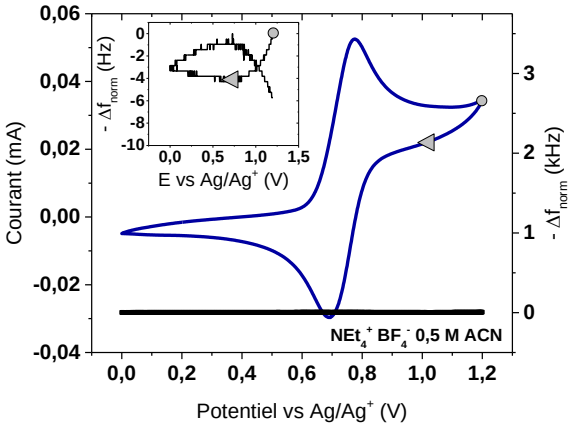


Figure 4 : CV à 10 $mV \cdot s^{-1}$ sur une électrode en or (Ø 13 mm) et la variation en fréquence par EQCM avec un électrolyte contenant 2.10^{-3} $mol.l^{-1}$ de $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ dans une solution de NEt_4^+ BF_4^- 0,5 $mol.l^{-1}$ dans l'ACN.

La variation de fréquence associée est d'environ 5 Hz lors de l'oxydation de la molécule ce qui est similaire à la valeur de référence mesurée pour une charge avec l'électrolyte support uniquement (NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol.l^{-1}$ dans l'ACN) présenté à la figure 10 du chapitre 3. La molécule de $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ n'a donc pas d'interaction spécifique avec l'électrode pendant l'oxydation ou la réduction de la molécule.

4.3 Corrélations entre les propriétés physico-chimiques des électrolytes à base de $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$

Puisque la molécule de $(TEMPOIm)^+$ n'a pas d'interaction spécifique avec l'électrode, la molécule devrait logiquement diffuser d'une électrode à l'autre sous forme de navette. Plus précisément, le $(TEMPOIm)^+$ s'oxyde à l'électrode positive puis diffuse vers l'électrode négative pour se réduire. Cet effet de navette est l'une des problématiques des électrolytes redox que l'on souhaite étudier. La viscosité ayant un impact important sur la diffusion des molécules redox, le $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ est étudié dans des électrolytes à différentes concentrations de $BMIm^+$ $TFSI^-$, soit différentes conductivités ioniques et viscosités. Ces deux caractéristiques sont étudiées pour comprendre leur influence sur la diffusion. Mais dans un premier temps, il est important de confirmer le comportement diffusionnel du $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$. Le liquide ionique redox est caractérisé par voltamétrie cyclique et comparé au TEMPO commercial soit le TEMPO sans l'effet du cation.

4.3.1 Comparaison des coefficients de diffusion du TEMPO commercial et du $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ de synthèse

Le $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ est caractérisé électrochimiquement et comparé au TEMPO commercial. La figure 5 montre les profils de voltamétrie cyclique de ces deux molécules solubilisées dans un électrolyte de NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol.l^{-1}$ dans l'acétonitrile (figure 5a) et dans le liquide ionique $BMIm^+$ $TFSI^-$ (figure 5c). Dans les deux électrolytes, le TEMPO (ligne noire) est oxydé en $TEMPO^+$ au potentiel 0,29 V vs Fc/Fc^+ puis réduit à 0,22 V vs Fc/Fc^+ en TEMPO. De la même façon, le $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ (ligne en pointillé) est oxydé en $(TEMPOIm)^{2+}$ $TFSI^-$ à 0,33 V vs Fc/Fc^+ puis réduit à $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ à 0,26 V vs Fc/Fc^+. Les CV sont caractéristiques du comportement de diffusion des molécules redox.[5] Le ΔE_p est de 70 mV pour toutes les CV, les systèmes sont réversibles.[6]

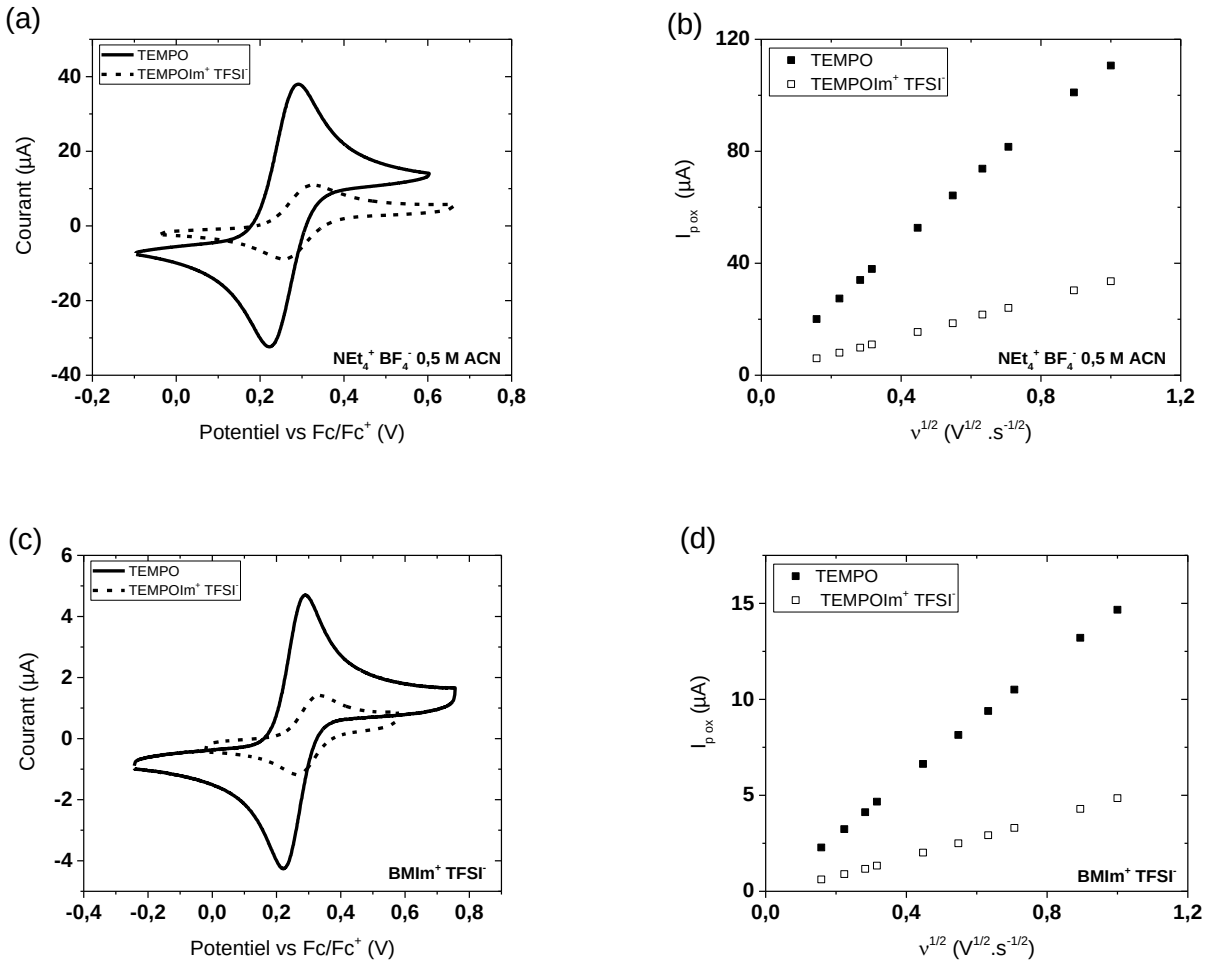


Figure 5 : (a) et (b) Voltamétrie cyclique à 100 $mV.s^{-1}$ d'un électrolyte contenant à 2.10^{-3} $mol.l^{-1}$ de TEMPO (trait plein) ou de $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ (trait pointillé) sur une électrode de carbone vitreux (Ø 3 mm). (b) et (d) Courant du pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour le TEMPO (carré noir) et le $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ (carré blanc). Les électrolytes sont (a) et (b) du NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol.l^{-1}$ dans l'ACN et (c) et (d) du $BMIm^+$ $TFSI^-$.

Les figures 5b et 5d comparent les valeurs du pic de courant d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour le NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 $mol.l^{-1}$ dans l'acétonitrile et le $BMIm^+$ $TFSI^-$ respectivement, pour le TEMPO (carré noir) et $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ (carré blanc). Les points forment une droite entre 25 $mV.s^{-1}$ et 1 $V.s^{-1}$. Le coefficient de diffusion, D_{app}, proportionnel à la pente de cette droite, est supérieur pour le TEMPO par rapport au $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ dans les deux électrolytes. Il est calculé à partir de l'équation de Randles-Sevcik (4.2) :

$$i_p = 0{,}446.z.F.S.C\sqrt{\frac{D_{app}.\nu.z.F}{R_m.T}} \quad (4.2)$$

Avec i_p (en A) qui est le courant du pic, z est le nombre d'électrons transférés, F (en $C.mol^{-1}$) est la constante de Faraday, S (en m^2) est l'aire de l'électrode, C (en $mol.m^{-3}$) est la concentration en espèce redox, ν (en $V.s^{-1}$) est la vitesse de balayage en potentiel, R_m (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$) est la constante des gaz parfaits et T (en K) est la température. Les valeurs sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Coefficient de diffusion apparent calculé avec l'équation de Randles-Sevick à partir des pentes des courbes figure 5b et 5d.

D_{app} ($cm^2.s^{-1}$)	**TEMPO**	**$(TEMPOIm)^+$**
NEt_4^+ BF_4^- 0,5 mol.l^{-1} ACN	$8{,}1.10^{-6}$	$7{,}0.10^{-7}$
$BMIm^+$ $TFSI^-$	$1{,}6.10^{-7}$	$1{,}6.10^{-8}$

Cette différence peut aisément s'expliquer par le rapport de taille des molécules. La molécule TEMPO est plus petite que celle de $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ or, la petite molécule diffuse plus rapidement que la plus grande.[7] La figure 6 représente le courant du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage, échelle log-log. Les valeurs des pentes sont caractéristiques du régime de diffusion. En l'occurrence, une valeur de 0,5 est caractéristique d'un régime de diffusion linéaire semi-infini. Les valeurs obtenues pour le TEMPO et le $(TEMPOIm)^+$ sont de 0,5 ±0,06. Le régime associé est bien celui d'une diffusion linéaire semi-infini.[4]

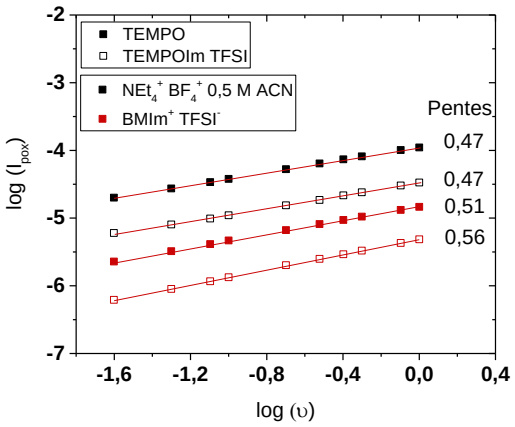


Figure 6 : Analyse du pic du courant d'oxydation avec différentes vitesses de balayage, échelle log-log, pour la détermination du régime de transfert de masse. Les carrés noirs correspondent à la mesure avec l'électrolyte NEt_4^+ BF_4^- à 0,5 mol.l^{-1} dans l'ACN et les carrés rouges à l'électrolyte $BMIm^+$ $TFSI^-$. Les carrés pleins correspondent au TEMPO et les carrés non pleins au $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$.

La taille de la molécule n'est pas le seul facteur influençant le coefficient de diffusion des molécules redox. Les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte (conductivité, viscosité) sont des paramètres non négligeables pour caractériser les propriétés de diffusion des molécules redox.[8]

4.3.2 Influence de la viscosité et la conductivité molaire sur le coefficient de diffusion apparent

Cinq électrolytes ont été choisis avec des concentrations en $BMIm^+$ $TFSI^-$ croissantes de 1 mol.l^{-1} jusqu'à 3,4 mol.l^{-1}, ce qui correspond au liquide ionique pur. La concentration en $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ est augmentée (par rapport au 2.10^{-3} mol.l^{-1} précédemment), car l'objectif est d'ensuite étudier le comportement de ces électrolytes avec des électrodes de carbone. Cela signifie que l'on souhaite une concentration suffisante pour que la contribution faradique ne soit pas écrantée par la contribution capacitive de l'électrode. Toutes les solutions incluent donc du $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ à 0,1 mol.l^{-1}. Pour caractériser ces électrolytes, l'électrode de travail utilisée est une ultramicroélectrode (UME). Cette électrode a un diamètre beaucoup plus petit qu'une macroélectrode (10 µm dans notre cas contre 3 mm). Cela permet d'être à l'état stationnaire lors de la mesure de la CV, c'est-à-dire que la couche de diffusion n'est pas dépendante du temps.[9] Avec l'UME, la contribution EDLC est tellement faible qu'elle n'est pas visible sur la courbe. Ensuite au potentiel du couple redox, une augmentation du courant

est visible jusqu'à un plateau dû à l'état stationnaire (toutes les espèces présentent dans la couche de diffusion ont réagi). A partir de ce plateau, il est possible d'extraire un courant limite, i_l, calculer le coefficient de diffusion du $TEMPOIm^+$ en utilisant l'équation suivante (4.3) :

$$i_l = 4\,.z.F.D_{app}.C.r \tag{4.3}$$

z correspond au nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday en $C.mol^{-1}$, D_{app} est le coefficient de diffusion apparent en $cm^2.s^{-1}$, C représente la concentration de liquide ionique redox dans l'électrolyte en $mol.cm^{-3}$ et r est le rayon de l'ultra-microélectrode en cm.

La figure 7a montre la CV mesurée avec une UME de platine à 100 $mV.s^{-1}$ pour chaque électrolyte. La figure 7b représente les CV sur UME avec en ordonnée, le courant normalisé par le courant maximal mesuré pour chaque CV (à 1,3 V vs Ag/Ag^+) afin de pouvoir comparer l'allure des courbes selon la concentration en $BMIm^+$ $TFSI^-$ de l'électrolyte. La figure 7a montre un courant nul pour le potentiel appliqué de 0,2 V à 0,6 V vs Ag/Ag^+, pour toutes les solutions testées. Cette zone de potentiel correspond à la formation de la double couche électrochimique. La figure 7b confirme cette observation excepté pour le $BMIm^+$ $TFSI^-$ pur (courbe noire), un décalage vers un courant négatif est observé. Ensuite le courant augmente avec une pente importante entre 0,6 V et 0,8 V vs Ag/Ag^+ pour toutes les solutions testées. Cela correspond au transfert électronique lors de l'oxydation du $TEMPOIm^+$. La figure 7b met également en évidence le fait que l'allure des pentes (courbes normalisées par i_l) est la même pour chaque solution. Cela montre que le transfert électronique de la molécule redox n'est pas impacté par le changement de concentration en $BMIm^+$ $TFSI^-$. Encore une fois, les conclusions pour le milieu $BMIm^+$ $TFSI^-$ pur sont un peu différentes. L'allure de la CV montre un pic en courant à 0,78 V vs Ag/Ag^+. L'allure de la courbe se rapproche de ce qui est observé avec des macroélectrodes. Le régime de diffusion n'est plus stationnaire, mais mixte dans ce cas. Du potentiel 0,8 V à 1,3 V vs Ag/Ag^+, la pente de la courbe observée est plus faible et assimilée à un plateau, cette zone correspond au transfert de masse des molécules redox à la surface de l'UME. Puisque le courant n'est pas tout à fait constant, on peut en déduire que le régime n'est pas tout à fait stationnaire. La valeur de courant limite est prise au potentiel de 1,3 V vs Ag/Ag^+. Les courants limites des plateaux (au potentiel de 1,3 V) augmentent lorsque la concentration en $BMIm^+$ $TFSI^-$ diminue. A partir de ces valeurs de

courant limite, le coefficient de diffusion apparent, D_{app}, est calculé avec l'équation (4.3). L'équation (4.3) montre la proportionnalité entre le courant limite et le coefficient de diffusion apparent. Cela signifie que le coefficient de diffusion apparent diminue avec l'augmentation de la concentration en $BMIm^+$ $TFSI^-$, comme le montre la figure 8.

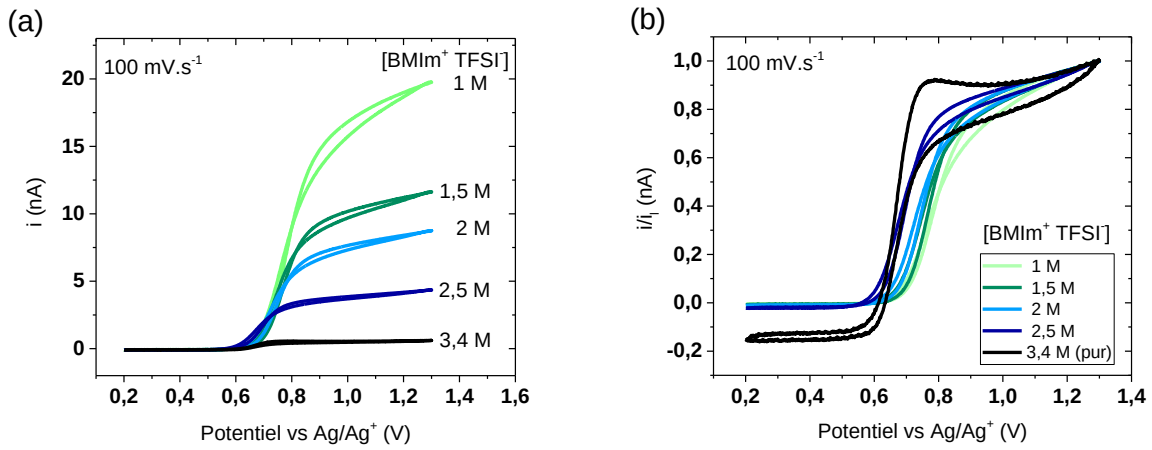


Figure 7 : (a) Voltamétrie cyclique avec une ultra-microélectrode de platine (Ø 10 µm) à 100 $mV.s^{-1}$, une contre-électrode de platine et un fil d'argent comme référence de solutions composées de $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ à 0,1 $mol.l^{-1}$ et de différentes concentrations de $BMIm^+$ $TFSI^-$ dans l'acétonitrile : 1 $mol.l^{-1}$ (vert clair), 1,5 $mol.l^{-1}$ (vert foncé), 2 $mol.l^{-1}$ (bleu clair), 2,5 $mol.l^{-1}$ (bleu foncé) et 3,4 $mol.1^{-1}$ pour le liquide ionique pur (noir). (b) Voltamétrie cyclique (a) avec le courant normalisé par le courant limite de chaque courbe à 1,3 V vs Ag/Ag^+.

La figure 8 présente les valeurs des coefficients de diffusion en fonction de la concentration en $BMIm^+$ $TFSI^-$. La figure 8a permet la comparaison entre D_{app} et la conductivité molaire (carrés blancs) qui diminue proportionnellement à D_{app}. La figure 8b permet de comparer D_{app} avec la viscosité de la solution. La viscosité augmente progressivement pour les solutions diluées (de 1 à 2,5 $mol.l^{-1}$), les valeurs se situent entre 0,7 et 4,6 mPa.s, respectivement. La viscosité pour le $BMIm^+$ $TFSI^-$ pur est de 44 mPa.s. Lorsque le coefficient de diffusion est exprimé en fonction de l'inverse de la viscosité, on obtient une droite d'une pente de $3{,}6.10^{-7}$ cm^2.mPa. Le coefficient de diffusion est donc corrélé à la viscosité et la conductivité molaire. Les tendances obtenues sont logiques puisqu'une faible valeur de D_{app} reflète une grande viscosité.

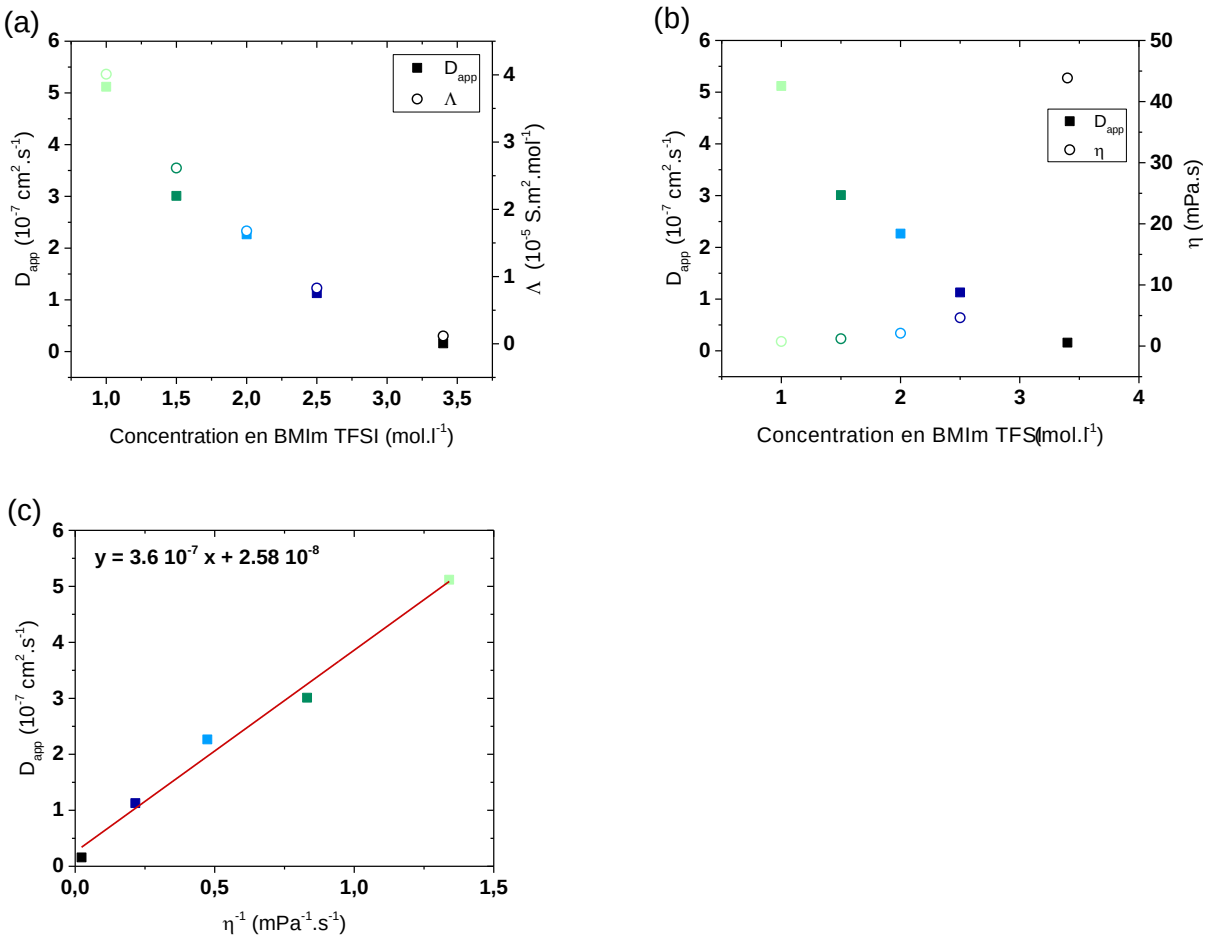


Figure 8 : (a) Coefficient de diffusion apparent (carrés pleins) et conductivité ionique molaire (cercle blanc) par rapport à la concentration en $BMIm^+$ $TFSI^-$. (b) Coefficient de diffusion apparent et viscosité des solutions (cercle blanc) par rapport à la concentration en $BMIm^+$ $TFSI^-$. (c) Coefficient de diffusion apparent en fonction de l'inverse de la viscosité.

Le tableau 2 récapitule les valeurs obtenues pour chaque concentration de $BMIm^+$ $TFSI^-$. Le rayon de solvatation est calculé avec les valeurs de coefficients de diffusion apparents déterminés par UME. Globalement, la valeur du r_{sol} diminue avec la diminution du coefficient de diffusion et l'augmentation de la viscosité. Toutefois, l'ordre de grandeur du rayon de solvatation est le même (autour de 4 nm).

$$r_{sol} = \frac{k_B.T}{6.\pi.\eta.D_{app}} \qquad (4.4)$$

r_{sol} est le rayon solvaté de l'espèce redox en m, k_B est la constante de Boltzmann ($1{,}38.10^{-23}$ $m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$), T est la température en K, η est la viscosité de l'électrolyte en Pa.s et le facteur 1/6 correspond à l'espace considéré (3 dimensions).

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des électrolytes à différentes concentrations de $BMIm^+$ $TFSI^-$ dans l'acétonitrile.

[BMIm TFSI] ($mol.l^{-1}$)	1	1,5	2	2,5	3,4 (pur)
[BMIm TFSI] (%wt)	30	45	60	75	100
D_{app} ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	$5{,}12.10^{-7}$	$3{,}01.10^{-7}$	$2{,}27.10^{-7}$	$1{,}13.10^{-7}$	$1{,}57.10^{-8}$
η (20°C - mPa·s)	0,75	1,2	2,1	4,6	44
Λ (20°C - $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)	$4{,}0.10^{-5}$	$2{,}6.10^{-5}$	$1{,}7.10^{-5}$	$8{,}3.10^{-6}$	$1{,}2.10^{-6}$
r_{sol} (nm)	5,6	5,9	4,5	4,1	3,1

Dans cette partie, l'importante corrélation entre coefficient de diffusion et viscosité est mise en évidence. La partie suivante concerne l'étude du stockage de charge selon les propriétés des électrolytes. L'objectif est de déterminer si l'un d'eux est propice à un meilleur stockage de charge (dans le sens d'une plus grande quantité de charges). Pour cela, le paramètre étudié est la charge électrique Q normalisée par la masse des électrodes.

4.3.3 Impact du coefficient de diffusion sur la charge électrique d'une électrode poreuse

La charge électrique de l'électrode de travail est mesurée avec une cellule à 3 électrodes. L'utilisation de la cellule à 3 électrodes a pour but de limiter l'effet de navette redox par l'application d'une grande distance entre l'électrode de travail et la contre-électrode pour mesurer l'impact des propriétés physico-chimiques de l'électrolyte sur la charge électrique. L'étude des navettes redox est réalisée dans la partie suivante avec l'utilisation de Swagelok® à 2 électrodes. Dans ce cas, l'intérêt est d'avoir une distance courte et bien définie entre les deux électrodes. Les protocoles d'utilisation sont décrits dans la partie expérimentale (paragraphe 4.1.3). Les CVs sont réalisées en boite à gant avec une cellule composée d'électrodes de carbone poreux autosupportées. La contre-électrode a une masse au moins trois fois plus grande que celle de l'électrode de travail.

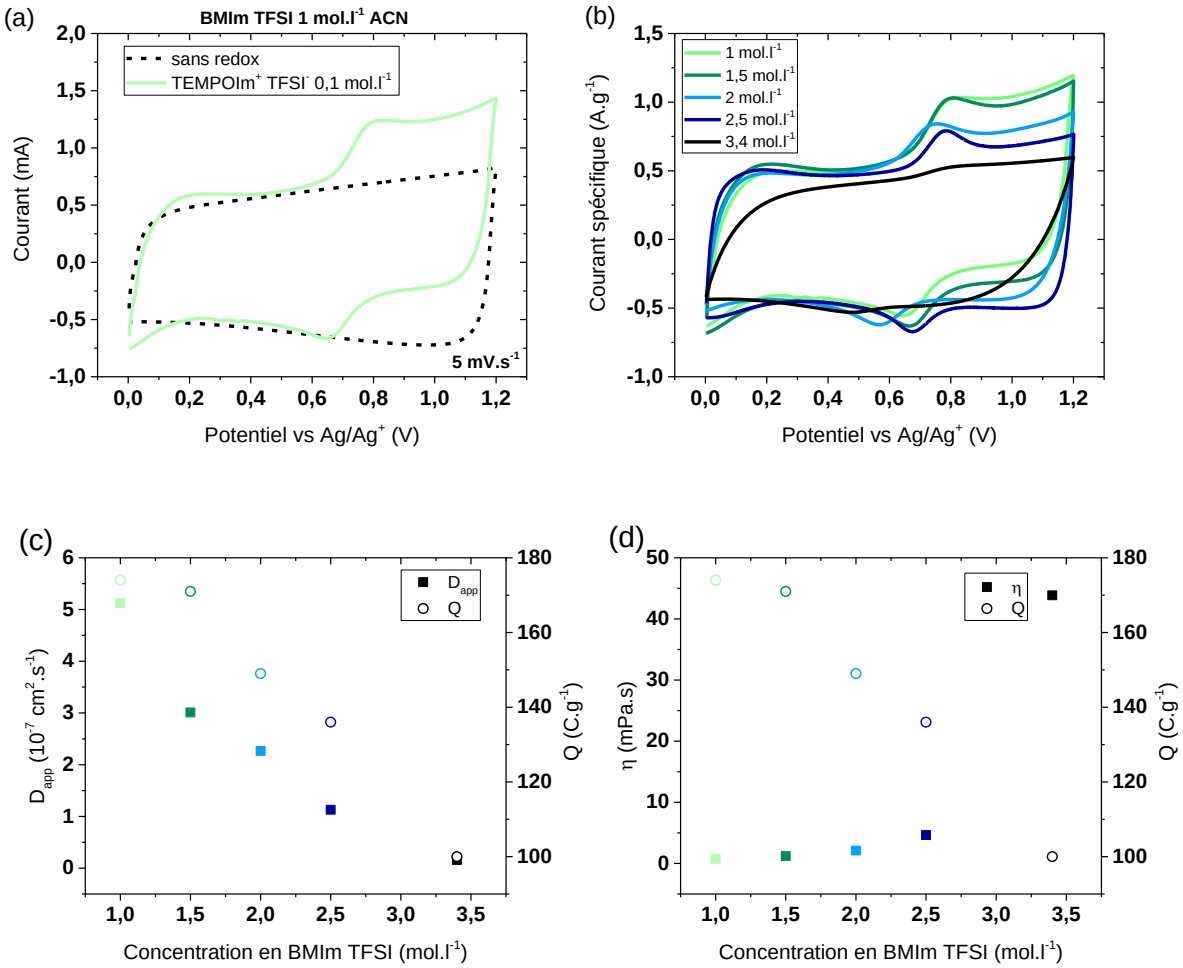


Figure 9 : Caractérisation électrochimique en cellule à 3 électrodes avec des électrodes à base de carbone poreux. (a) Voltamétrie cyclique à 5 mV.s^{-1}du BMIm^{+} TFSI^{-} solubilisé à 1 mol.l^{-1} dans l'acétonitrile (noir) et avec l'ajout de 0,1 mol.l^{-1} de TEMPOIm^{+} TFSI^{-} (vert clair). (b) Les CV (à 5 mV.s^{-1}) sont représentées pour toutes les concentrations précédemment testées de BMIm^{+} TFSI^{-} dans l'électrolyte comprenant le TEMPOIm^{+} TFSI^{-} à 0,1 mol.l^{-1}. (c) La charge spécifique dépendant de la concentration de BMIm^{+} TFSI^{-} est représentée et comparée au coefficient de diffusion et (d) comparée à la viscosité.

La figure 9a détaille les CV avec l'électrolyte à 1 mol.l^{-1} de BMIm^{+} TFSI^{-} dans l'acétonitrile (noir pointillé) et de celle avec l'ajout de 0,1 mol.l^{-1} de TEMPOIm^{+} TFSI^{-} (vert clair). La contribution faradique (0,6 V à 1,2 V vs Ag/Ag^{+}) se distingue nettement de la contribution capacitive (0 V à 0,6 V vs Ag/Ag^{+}) qui se superpose à la courbe purement capacitive lorsqu'aucune molécule redox n'est présente dans la solution (noir pointillé). Un décalage de 0,7 mA du courant plus élevé est observé pour la contribution faradique. Les CV pour chaque concentration de BMIm^{+} TFSI^{-} sont reportées à la figure 9b. Pour que les courbes soient comparables, le courant est normalisé par la masse de matière active dans l'électrode de travail. A des concentrations de 1 et 1,5 mol.l^{-1} de BMIm^{+} TFSI^{-}, la forme des CV est

similaire donc la contribution faradique est la même dans les deux cas. Par contre, lorsque la concentration de $BMIm^+$ $TFSI^-$ augmente, le pic de courant ainsi que le décalage en courant correspondant à la contribution faradique diminuent. Pour le liquide ionique pur, aucun pic de courant n'est visible.

La charge calculée à partir des mesures de CV en cellule à 3 électrodes est tracée en figure 9c en fonction de la concentration de $BMIm^+$ $TFSI^-$ et comparée au coefficient de diffusion. La tendance observée est une diminution de la charge avec la diminution du coefficient de diffusion (augmentation de la concentration du $BMIm^+$ $TSFI^-$). Cela correspond à une augmentation de la viscosité de l'électrolyte, figure 9d, et une diminution de la conductivité ionique molaire (proportionnelle à D_{app}).

La contribution faradique dans l'électrolyte visqueux de $BMIm^+$ $TFSI^-$ pur est quasiment nulle. Or c'est dans cet électrolyte que le coefficient de diffusion est le plus lent, donc également celui pour lequel l'effet de navette redox devrait être le plus faible. L' « effet » de navette redox peut être quantifié en calculant le nombre d'aller-retour de la navette entre les électrodes. L'intérêt dans cette partie est de pouvoir corréler le nombre d'allers-retours réalisés par la navette à l'efficacité coulombique du dispositif afin de savoir à partir de combien d'allers-retours l'effet de navette est néfaste pour le dispositif.

4.4 Quantification du nombre d'aller-retour de la molécule $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ et de son impact sur l'efficacité coulombique

Il a été montré que la molécule redox $(TEMPOIm)^+$ a un comportement diffusionnel. Lorsque la molécule est oxydée à l'électrode positive, il s'établit un gradient de concentration en molécules oxydées et réduites (consommées et non consommées). Ce gradient de concentration est limité à une certaine distance de l'électrode appelée la couche de diffusion δ. Ces notions sont détaillées au chapitre 2, paragraphe 2.2.2.3. Si cette distance δ est fixée pour correspondre à la distance entre les électrodes, alors la molécule aura diffusé d'une électrode à l'autre, elle aura parcouru « un aller ». Le temps pour parcourir cet aller est donc quantifiable. Si le temps pour un aller est connu alors selon le temps de charge du dispositif, le nombre d'allers-retours effectués par la molécule entre les électrodes peut être déterminé. Le nombre d'allers-retours réalisés par la navette redox $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ est donc connu et peut être corrélé aux performances du dispositif. Les principaux indicateurs de performances

pour un supercondensateur sont l'efficacité coulombique, la puissance, l'énergie, l'efficacité énergétique et la durée de vie. L'efficacité coulombique est particulièrement impactée par l'effet de navette redox, c'est donc sur ce paramètre que nous nous concentrerons.

Le système utilisé est une Swagelok® à deux électrodes en carbone poreux séparées par un séparateur d'une épaisseur bien définie.

4.4.1 Détermination du temps d'un aller-retour de la navette redox $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$

En connaissant le coefficient de diffusion apparent de la molécule redox et l'épaisseur de la couche de diffusion, il est possible de déduire le temps nécessaire à la molécule pour couvrir la distance correspondant à la couche de diffusion. L'équation (4.5) reliant l'épaisseur de la couche de diffusion δ (en cm) au coefficient de diffusion D_{app} et au temps de diffusion, t (en s) est connu.[10]

$$\delta = \sqrt{\pi \cdot D_{app} \cdot t} \tag{4.5}$$

Ici, pour connaitre le temps de diffusion de la navette redox d'une électrode à l'autre, un aller, δ doit correspondre à la distance séparant les deux électrodes, soit l'épaisseur du séparateur. Le temps de diffusion pour un aller de la molécule redox d'une électrode à l'autre peut être exprimé en fonction des autres paramètres, équation (4.6) :

1 aller

$$t = \frac{\delta}{\pi \cdot D_{app}}^2 \tag{4.6}$$

x 2

1 aller-retour

$$t_2 = 2 * \frac{\delta}{\pi \cdot D_{app}}^2 \tag{4.7}$$

Si on considère maintenant le temps pour faire un aller-retour, il suffit de multiplier par 2, le temps t et la distance à parcourir δ (couche de diffusion) ce qui donne l'équation (4.7). t_2 correspond au temps pour un aller-retour ($t_2 = 2*t$).

Le but est de connaitre le nombre d'allers-retours de la molécule redox à partir du temps de charge du dispositif. Ce nombre d'aller-retour N de la molécule redox est exprimé comme suit (4.8) :

$$t_c = t_2 . N \tag{4.8}$$

Avec t_c le temps de charge du dispositif à partir du potentiel d'oxydation de la molécule. La distinction est importante, car avant d'atteindre le potentiel redox de la molécule, une contribution capacitive uniquement est observée.

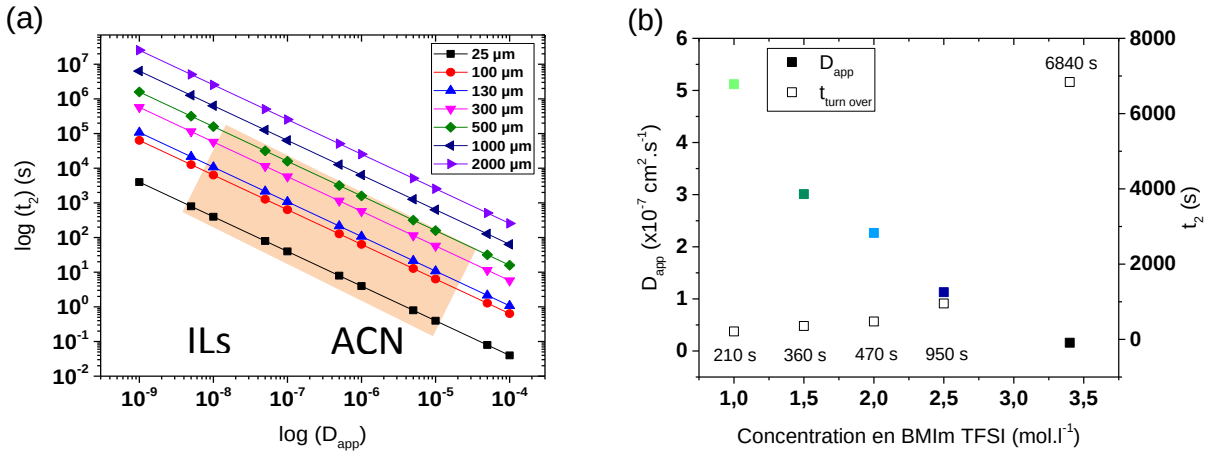


Figure 10 : (a) Le temps d'1 aller-retour (1 navette) est calculé en fonction du coefficient de diffusion (échelle log-log) pour différentes épaisseurs de séparateurs. Le rectangle orange illustre les échelles de valeurs pour des systèmes utilisés en laboratoire de coefficients de molécules redox et de taille de séparateurs utilisés.[11] (b) Coefficient de diffusion des électrolytes en fonction de la concentration en $BMIm^+$ $TFSI^-$ dilué dans de l'acétonitrile par rapport au temps correspondant pour 1 aller-retour des molécules redox, calculé pour une épaisseur de séparateur de 130 µm (valeur expérimentale). Calculs réalisés avec l'équation (4.7).

La relation entre le temps de diffusion nécessaire à un aller-retour des molécules redox et le coefficient de diffusion apparent est illustré figure 10. La figure 10a permet de montrer le temps d'un aller-retour pour différents coefficients de diffusion et différentes épaisseurs de séparateurs. Par exemple, pour un coefficient de diffusion de 10^{-8} $cm^2.s^{-1}$ et un séparateur de 130 µm, le temps de charge pour que la molécule fasse un aller-retour entre les électrodes est de 1.10^4 s ($t_2 = 2*(130.10^{-4})^2 / (\pi*10^{-8})$). Comme la relation (4.7) le montre, le temps d'un aller-retour est inversement proportionnel au coefficient de diffusion. Plus le séparateur est épais, autrement dit la distance entre les deux électrodes est grande, plus le temps nécessaire à un aller-retour est important, ce qui parait logique. Sur cette figure, un rectangle orange est reporté correspondant aux valeurs usuelles de séparateurs utilisés pour des

supercondensateurs : de 25 µm (Celgard) à 500 µm (fibre de verre Whatman) et des valeurs de coefficients de diffusion typiquement observés pour une molécule redox (type TEMPO) dans des milieux liquides ioniques comme le $BMIm^+$ $TFSI^-$ et solvant de type ACN.[11, 12] La figure 10b reporte les valeurs du temps d'un aller-retour dans le cas de l'utilisation d'un séparateur de 130 µm par rapport au coefficient de diffusion. Plus la concentration en $BMIm^+$ $TFSI^-$ est importante, plus ce temps sera important voir inatteignable dans les gammes de courant utilisées pour un supercondensateur.

Les temps nécessaires à un aller-retour de la molécule redox sont connus pour un séparateur d'une épaisseur de 130 µm. Ce séparateur est utilisé expérimentalement dans une Swagelok® deux électrodes. Donc la distance séparant les deux électrodes du dispositif de mesure est connue. En réalisant des mesures en galvanostatique, il est possible de distinguer la contribution faradique de la contribution purement capacitive et d'en extraire un temps. Ce temps correspond au temps t_c de l'équation (4.8). A partir de ce temps et du temps nécessaire pour 1 aller-retour d'une molécule redox, le nombre d'aller-retour de la molécule peut être calculé. Ce nombre d'aller-retour peut être corrélé à l'efficacité coulombique du dispositif.

4.4.2 Corrélation entre l'efficacité coulombique d'un supercondensateur et le nombre d'aller-retour d'une navette redox

Pour déterminer l'impact de l'effet de navette redox sur les performances d'un supercondensateur, des mesures galvanostatiques sont conduites avec un dispositif Swageloks® à 2 électrodes. Pour cela, on utilise des électrodes de carbone PICACTIF enduites sur un collecteur de courant en aluminium comme détaillé dans la partie expérimentale et un séparateur en cellulose d'une épaisseur de 130 µm. Les mesures en mode galvanostatique sont réalisées pour des courants compris entre 1,5 $A.g^{-1}$ et 0,01 $A.g^{-1}$.[13] La figure 10 représente les courbes galvanostatiques pour des courants de 0,5 $A.g^{-1}$, 0,05 $A.g^{-1}$, 0,02 $A.g^{-1}$ et 0,01 $A.g^{-1}$. La figure 11a (i = 0,5 $A.g^{-1}$) montre que tous les électrolytes contenant du $BMIm^+$ $TFSI^-$ dilué dans l'acétonitrile ont un temps de charge/décharge similaire. L'électrolyte de $BMIm^+$ $TFSI^-$ pur a un temps de charge/décharge plus faible que pour les électrolytes dilués. Les courbes de galvanostatique ont sont de forme triangulaire, typique d'un supercondensateur. Pour l'application d'un courant plus faible (0,05 $A.g^{-1}$), figure 11b, de petites variations entre les temps de charge/décharge pour chaque électrolyte sont visibles. Sur le temps de charge on observe 130 s de différence entre la mesure pour le

$BMIm^+$ $TFSI^-$ pur et les électrolytes à 2,5 et 2 $mol.l^{-1}$. Une différence de 200 s sur le temps de charge est observée entre les électrolytes de 2,5 et 2 $mol.l^{-1}$ et ceux de 1,5 et 1 $mol.l^{-1}$. Lorsque le courant diminue à nouveau les différences de temps de charge et de décharge entre les électrolytes augmentent, figure 11c et 11d. Avec la diminution du courant, un changement de pente apparait sur les courbes de galvanostatiques quand la tension s'approche de 2,8 V, cela est visible à partir de l'application d'un courant de 0,05 $A.g^{-1}$, figure 11b. Le phénomène est plus marqué avec la diminution du courant (0,02 $A.g^{-1}$), figure 11c, jusqu'à obtenir des plateaux lorsque le courant diminue à nouveau (0,01 $A.g^{-1}$), figure 11d, au point de ne jamais atteindre la tension de cellule demandée dans le cas du $BMIm^+$ $TFSI^-$ à 1 $mol.l^{-1}$ (figure 11d, courbe vert clair). L'observation d'une pente différente en mode galvanostatique sur un supercondensateur témoigne de la présence de réactions faradiques.

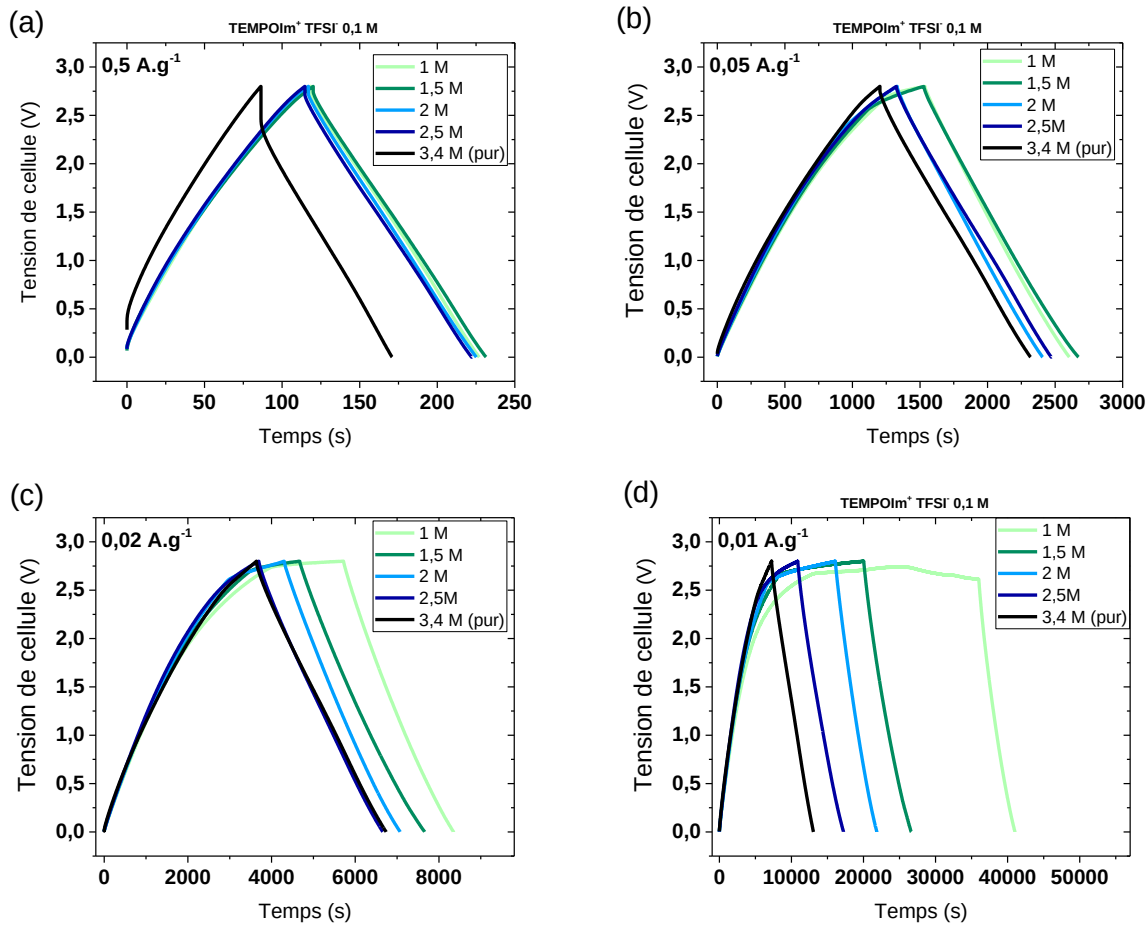


Figure 11 : Mesures galvanostatiques représentant la tension de la cellule en fonction du temps pour un dispositif symétrique à deux électrodes de carbone poreux. L'électrolyte est composé de TEMPOIm TFSI à 0,1 $mol.l^{-1}$ avec différentes concentrations de $BMIm^+$ $TFSI^-$ dans l'acétonitrile. La densité de courant appliquée est (a) 0,5 $A.g^{-1}$ et (b) 0,05 $A.g^{-1}$ (c) 0,02 $A.g^{-1}$ (d) 0,01 $A.g^{-1}$.

Le temps de polarisation considéré pour le calcul du nombre d'aller-retour des navettes redox est le temps de charge entre 1,4 V et 2,8 V, figure 11a. La tension de 1,4 V correspond au changement de pente sur les courbes de galvanostatiques, dont un exemple est donné figure 12a. Le nombre d'allers-retours de navette redox est déterminé avec l'équation (6) et reporté sur la figure 12b dans le cas de l'électrolyte de $BMIm^+$ $TFSI^-$ dilué à 1 $mol.l^{-1}$. Dans cet électrolyte, 1 aller-retour est observé pour une densité de courant appliquée de 0,2 $A.g^{-1}$. Ce qui n'est pas un courant très élevé pour un supercondensateur : les tests reportés dans la littérature peuvent aller jusqu'à plus de 10 $A.g^{-1}$,[14] cependant pour des courants aussi importants, les réactions faradiques n'ont pas le temps de se faire. Pour une densité de courant de 0,03 $A.g^{-1}$, le nombre d'allers-retours calculé est de 11.

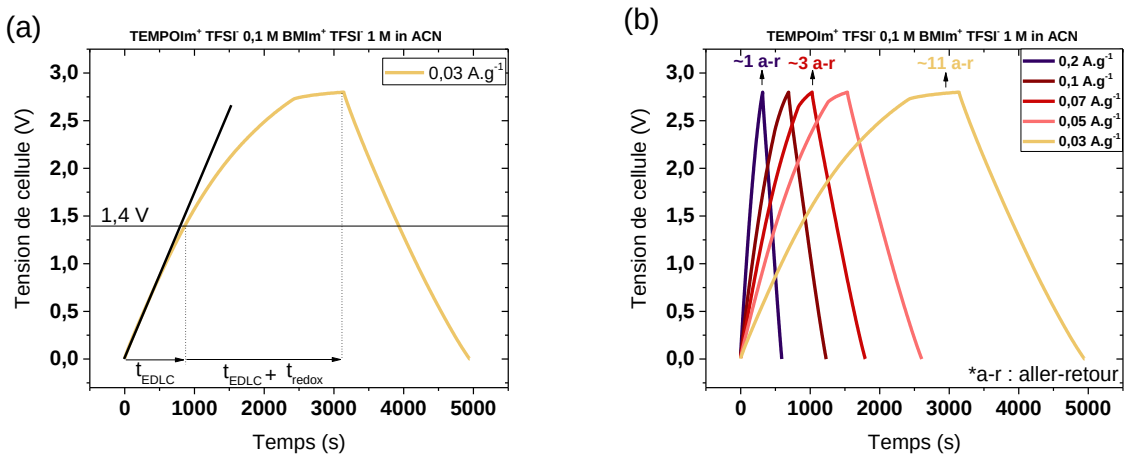


Figure 12 : Mesures galvanostatiques représentant la tension de la cellule en fonction du temps pour un dispositif symétrique à deux électrodes de carbone poreux pour un électrolyte de $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ à 0,1 $mol.l^{-1}$ en $BMIm^+$ $TFSI^-$ à 1 $mol.l^{-1}$ en acétonitrile avec des densités de courant de (a) 0,03 $A.g^{-1}$ et (b) 0,03, 0,05, 0,07, 0,1 et 0,2 $A.g^{-1}$.

L'efficacité coulombique correspond au ratio du temps de décharge sur le temps de charge. S'il est inférieur à 100 %, cela signifie que toutes les charges stockées pendant la charge du dispositif n'ont pas été restituées. Les efficacités coulombiques des dispositifs en fonction du courant appliqué sont reportées à la figure 13 pour des électrolytes avec (13b) et sans redox (13a). La perte d'efficacité coulombique débute à des courants plus élevés en présence de molécules redox, 70 % à 0,06 $A.g^{-1}$ pour l'électrolyte à 1 $mol.l^{-1}$ de $BMIm^+$ $TFSI^-$, figure 13b, que sans molécule redox, 73 % à 0,03 $A.g^{-1}$ pour l'électrolyte à 1,5 $mol.l^{-1}$ de $BMIm^+$ $TFSI^-$. L'ajout de $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ précipite la chute de l'efficacité coulombique.

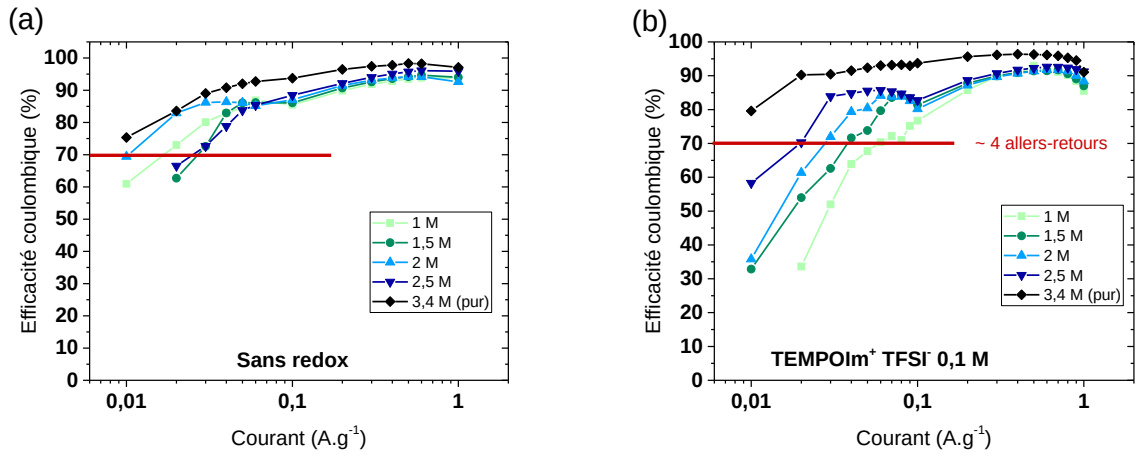


Figure 13 : Efficacité coulombique pour les Swageloks® à deux électrodes en fonction du courant appliqué (normalisé par la masse de matière active) (a) sans redox et (b) avec 0,1 mol.l^{-1} de $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$.

La charge moyenne du dispositif Q_{SW}, pour la charge de la Swagelok® (pendant la charge du système) est déterminée pour chaque solution contenant du $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$. La moyenne est réalisée sur les valeurs à partir de 1,5 A.g^{-1} jusqu'à 0,03 A.g^{-1} pour éviter les valeurs aberrantes à plus faible régime. Le courant correspondant à un ou plusieurs allers-retours des navettes redox peut ensuite être déterminé, ainsi que l'efficacité coulombique correspondante, tableau 4. Pour les courants correspondants à 4 allers-retours, l'efficacité coulombique tombe à chaque fois à 70 % ± 5 %. Cela signifie qu'une perte de 30 % d'efficacité coulombique est observée au bout de 4 allers-retours des molécules redox. Cette observation pourrait être étendue à toute molécule redox n'ayant pas d'interaction particulière avec l'électrode.

Tableau 3 : Récapitulatif des valeurs de la charge moyenne du dispositif Swagelok® Q_{SW}, du courant pour 4 allers-retours des navettes redox et de l'efficacité coulombique associée.

[BMIm TFSI] (mol.l^{-1})	1	1,5	2	2,5	3,4 (pur)
Q_{SW} (C.g^{-1})	67	66	62	62	49
$i_{4\ A\text{-}R}$ (A.g^{-1})	0,080	0,046	0,033	0,016	0,0018
Efficacité coulombique (%)	71	73	74	65	Non mesurée

4.4.3 Généralisation des résultats pour la détermination des conditions nécessaires à la limite de l'effet de navette redox

L'effet de navette redox est fortement dépendant du coefficient de diffusion de la molécule redox. Le coefficient de diffusion reflète la viscosité et la conductivité molaire de l'électrolyte. C'est donc un très bon indicateur pour déterminer les conditions nécessaires à la limitation de l'effet de navette redox et la perte en efficacité coulombique. Cela permet également d'appliquer nos conclusions à l'utilisation d'autres molécules redox et d'autres électrolytes supports tant qu'il n'y a pas d'interactions spécifiques entre la molécule et l'électrode par exemple l'adsorption de molécules à la surface de l'électrode. Les temps de charge (ou de diffusion) donnés sont pour une couche de diffusion/taille de séparateur de 130 µm.

L'utilisation d'un milieu visqueux comme le $BMIm^+$ $TFSI^-$ permet d'éviter l'effet de navette redox. Le coefficient de diffusion est petit (10^{-8} $cm^2.s^{-1}$) ce qui génère un temps de diffusion très long (6840 s pour une distance de 130 µm). Un temps aussi long génère une densité de courant trop faible pour être réaliste dans un supercondensateur, l'effet de navette redox ne sera jamais rencontré.[13] Toutefois, l'utilisation d'un électrolyte visqueux a pour contrainte de limiter la puissance du dispositif. C'est la méthode utilisée qui permet de réduire notamment l'autodécharge d'un supercondensateur à base de liquide ionique biredox en milieu $BMIm^+$ $TFSI^-$.[15]

Un coefficient de diffusion de 10^{-7} $cm^2.s^{-1}$ est un bon compromis, les temps de charge décharge sont plus rapides que le cas précédent et la limite en densité de courant est de 0, 03$A.g^{-1}$ pour éviter la chute de l'efficacité coulombique. Pour des coefficients de diffusion de 2.10^{-7} à 5.10^{-7} $cm^2.s^{-1}$, il est nécessaire d'éviter les cyclages lents (densité de courant < 0,08 $A.g^{-1}$) qui permettraient la diffusion des molécules redox et la perte en efficacité coulombique.

Dans cette partie, nous avons observé la diffusion des molécules redox dans l'électrolyte jusqu'au cas extrême ou cette diffusion dégrade les performances du dispositif. Les molécules redox diffusent également dans la porosité du carbone. Dans ce cas, la limitation de la diffusion pendant la décharge du système est étudiée puisque l'idée est de confiner les molécules redox dans les pores pour ne pas perdre la charge stockée. Cela revient à étudier l'autodécharge du supercondensateur.

4.5 Diffusion du liquide ionique biredox dans la porosité du carbone : analyse de l'autodécharge d'un supercondensateur

Les principaux problèmes des électrolytes à base de liquide ionique redox sont l'autodécharge et les courants de fuite importants (dus aux réactions parasites).[16] En conséquence, la tension en circuit ouvert diminue rapidement avec le temps après la charge. Cette chute de tension dramatique peut se produire en quelques minutes et, par conséquent, l'appareil devient rapidement inutilisable. Pour l'EDLC, la réorganisation constante de la double couche est responsable de ce phénomène.[17, 18] Cependant, lorsque des électrolytes classiques sont utilisés (comme le NEt_4^+ BF_4^- dans l'acétonitrile ou les liquides ioniques purs), les ions qui contrebalancent les charges de l'électrode sont "emprisonnés" dans la double couche, limitant fortement ce phénomène. Au contraire, lorsqu'on utilise des espèces redox, elles ont tendance à diffuser facilement. Comme les électrodes sont polarisées, des effets de migration sont observés et ces espèces peuvent être réduites ou oxydées de façon réversible. C'est l'effet de navette redox que nous avons décrit précédemment. Bien sûr, la conséquence de ceci est la perte de l'effet de stockage qui est attendu pour un supercondensateur.

Pour évaluer l'autodécharge, les dispositifs étudiés sont à base de liquide ionique redox dissous à 0,5 $mol.l^{-1}$ dans un liquide ionique de $BMIm^+$ $TFSI^-$. Les électrodes sont constituées de carbone micro méso poreux (PICACTIF) et placées dans un dispositif Swagelok® à 2 électrodes symétriques. Les supercondensateurs sont chargés à 2,8 V pendant 2 h et l'évolution du potentiel libre a été mesurée jusqu'à ce qu'elle atteigne la moitié de l'état de pleine charge (ici, de 2,8 à 1,4 V). Pour évaluer les courants de fuite, l'expérience consiste à charger complètement le supercondensateur et à mesurer le courant nécessaire à maintenir le potentiel dans cet état de charge. En utilisant un électrolyte BMIm TFSI pur "classique", un courant de fuite d'environ 100 $\mu A.F^{-1}.V^{-1}$ a été mesuré alors qu'avec le liquide ionique biredox (0,5 $mol.l^{-1}$), ce courant a été réduit de presque un facteur 3 (environ 30 et 40 $\mu A.F^{-1}.V^{-1}$).

Des mesures d'autodécharge ont été effectuées pendant 50 h et l'évolution du potentiel est illustrée à la figure 14. Des profils E-t similaires sont mesurés pour tous les supercondensateurs qui ont été testés. On peut remarquer que la diminution du potentiel avec le temps n'est pas proportionnelle. En effet, pendant les six premières heures, la chute de tension est plus importante et relativement rapide (6 h) atteint une valeur de 2,5 V. Après cela,

la décroissance du potentiel est moins prononcée et après 50 h, le potentiel est d'environ 1,8-1,7 V. Les courants d'autodécharge mesurés sont relativement faibles, de l'ordre de quelques $\mu A.F^{-1}$. L'autodécharge et les courants de fuite non désirés proviennent de la diffusion incontrôlée de porteurs de charge. Pour appuyer nos expériences, nous avons utilisé le modèle de Chen *et. al.* qui tient compte de l'autodécharge par diffusion contrôlée des charges, pour ajuster nos données[16].

$$V(t)\text{-}V(t=0) = -A + \frac{8}{\pi^2} A * e^{-B*t} \tag{4.9}$$

Avec A et B étant les paramètres d'ajustement :

$$A = \frac{z.F.S.V_s.C}{C_p} \tag{4.10}$$

z est le nombre d'électrons échangés, C, la concentration initiale de l'espèce redox étudiée, V_s, le volume de la solution, S est l'aire de l'électrode et C_p la capacité d'une électrode.

$$B = \frac{\pi^2.D}{l^2} \tag{4.11}$$

A partir de B, un coefficient de diffusion apparent D peut être extrait, équation (4.11) avec l, la distance entre le séparateur. Il est donné à la figure 14 avec les ajustements aux courbes expérimentales. Le coefficient de diffusion apparent D est significativement plus bas pour le système biredox que pour le $BMIm^+$ $TFSI^-$ pur. Ceci suggère que l'autodécharge plus lente dans le système biredox est associée à une mobilité ionique plus faible.

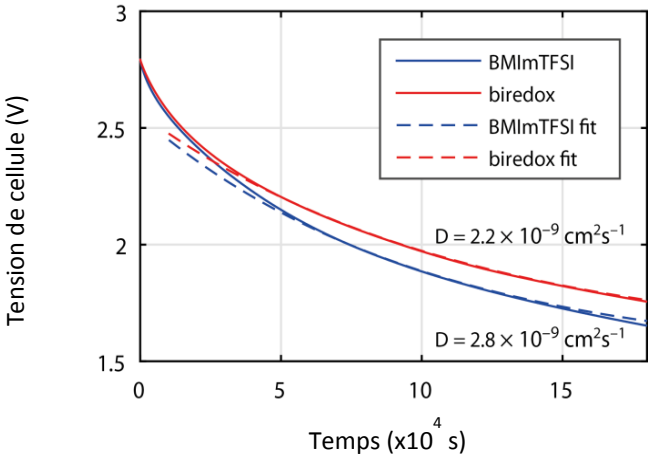


Figure 14 : Ajustements des courbes d'autodécharge au modèle de Chen *et. al.* et le coefficient de diffusion apparent D extrait[16]. Données expérimentales (trait continu) et modèles (traits pointillés) pour les électrodes de PICA avec le $BMIm^+$ $TFSI^-$ (bleu) et le liquide ionique biredox à 0,5 $mol.l^{-1}$ dans le $BMIm^+$ $TFSI^-$ (rouge).

Pour mieux comprendre les phénomènes d'autodécharge lors de l'utilisation du liquide ionique biredox, nous avons simulé la diffusion d'espèces redox à l'intérieur de la cellule avec COMSOL Multiphysics®. Les calculs ont été réalisé par le Dr. Dodzi Zigah de l'université de Bordeaux.[12] Le matériau poreux en carbone a été modélisé comme un milieu continu à faible coefficient de diffusion. Les conditions aux limites et la géométrie de l'espace simulé sont illustrées à la figure 15. Le modèle a été divisé en trois domaines. Premièrement, l'électrolyte, qui est exempt d'espèces réduites ou oxydées à t = 0 s. Deuxièmement, l'électrode négative, où se trouvent les cations, et troisièmement, l'électrode positive, où se trouvent les anions. La concentration d'anions et de cations dans les électrodes a été choisie pour obtenir une concentration de 0,5 $mol.l^{-1}$ dans tous les domaines lorsque l'équilibre est atteint. Dans la figure 15a, le maillage du domaine est représenté, un maillage affiné est utilisé aux interfaces électrodes / électrolyte.

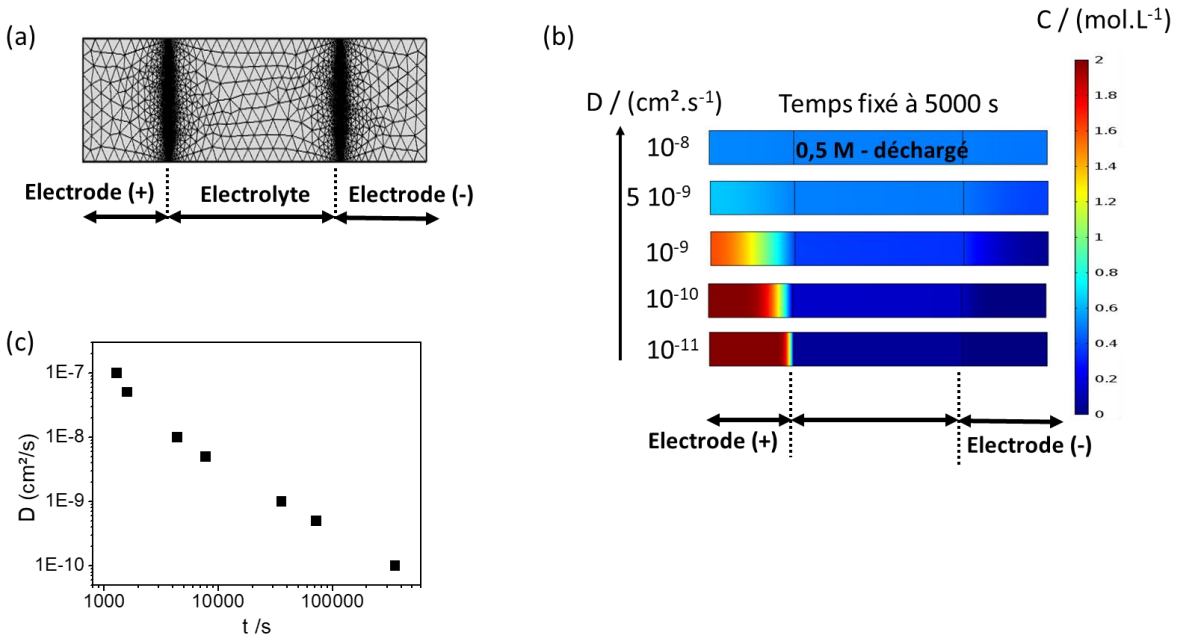


Figure 15 : Simulation d'autodécharge limitée par la diffusion des ions. (a) Maillage du domaine de simulation. (b) Profil de concentration du cation en fonction du temps avec un coefficient de diffusion de 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$. (c) Coefficient de diffusion en fonction du temps d'autodécharge.

Les coefficients de diffusion dans l'électrolyte ont été sélectionnés sur la base de valeurs usuelles de 1×10^{-7} $cm^2.s^{-1}$ trouvées pour les liquides ioniques visqueux[12]. L'utilisation de cette valeur dans les électrodes donne une concentration homogène après 200 secondes. L'autodécharge plus de 100 fois plus longue, figure 14, suggère qu'une diffusion plus restreinte doit prévaloir dans les électrodes et que c'est principalement la diffusion d'espèces redox dans les électrodes de carbone activé poreux qui régit l'autodécharge. Les tailles des pores et des espèces redox[15] sont similaires, c'est pourquoi la diffusion des espèces redox y sera lente[19, 20]. Les profils de concentration des cations pour différents coefficients de diffusion dans les électrodes après 5000 s sont illustrés à la figure 15b. Pour un coefficient de diffusion de 10^{-8} $cm^2.s^{-1}$, le profil de concentration est homogène et l'électrode est déchargée. Pour le coefficient de diffusion de 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$, il y a un gradient de concentration observé dans toute l'électrode tandis que pour des coefficients de diffusion plus élevés, le gradient de concentration est observé à l'interface avec l'électrolyte, la diffusion des molécules est très lente et l'électrode est toujours chargé.

La figure 15c confirme la diminution exponentielle attendue du temps d'autodécharge avec un coefficient de diffusion croissant : 36000 s pour 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$ à 1500 s pour 10^{-7} $cm^2.s^{-1}$. Le

coefficient de diffusion de 1.10^{-11} $cm^2.s^{-1}$ a été trouvé pour produire une autodécharge de 10 h, proche du temps expérimental.

Ce faible coefficient confirme la faible mobilité des espèces redox dans l'électrode pour expliquer le temps d'autodécharge. L'ordre de grandeur du coefficient de diffusion apparent n'est pas similaire à celui de la diffusion dans les polymères et à la valeur obtenue par le modèle de Chen *et. al.* (figure 14). Ce modèle a certaines limites. La diffusion dans le carbone poreux ne suit pas l'équation de Stokes-Einstein et il n'est donc pas possible de corréler directement le coefficient de diffusion apparent ajusté aux interactions avec la surface du carbone. De plus, ce modèle ne tient pas compte de la tortuosité des électrodes. Néanmoins, cette simulation démontre que le processus d'autodécharge est entravé par le mouvement lent de l'espèce redox encombrante à proximité du matériau carboné. Les molécules redox sont efficacement retenues dans sa structure poreuse, par ce qui pourrait ressembler à des interactions de surface non covalentes. Notre approche utilise toute la surface poreuse disponible et n'entrave pas l'accessibilité des pores aux espèces ioniques. À cet égard, le bon rapport de la taille des pores et de la surface accessible est la clé pour maximiser la capacité, la puissance et l'autodécharge avec le liquide ionique biredox.

4.6 Limite du modèle de diffusion pour décrire le TEMPOIm$^+$ TFSI$^-$

Le modèle utilisé pour simuler la diffusion dans les pores et dans l'électrolyte est le modèle de Fick. Ce modèle représente le flux de matière dans un milieu continu. Mais n'y a-t-il pas d'autres caractéristiques à prendre en compte pour comprendre la diffusion du liquide ionique redox ?

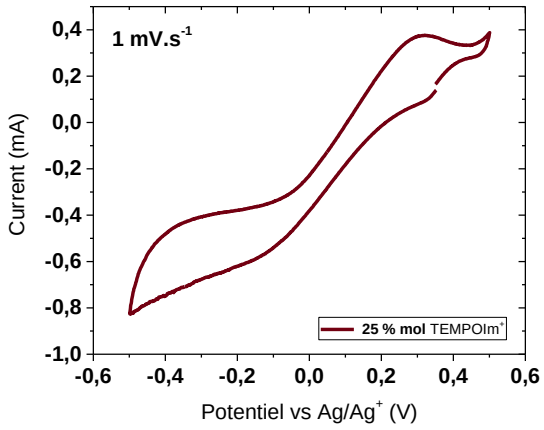


Figure 16 : CV avec le $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ à 0,1 $mol.l^{-1}$ dans un électrolyte de $BMIm^+$ $TFSI^-$ à 0,1 $mol.l^{-1}$ dans l'ACN. Le système utilisé est une cellule à trois électrodes avec des électrodes de carbone poreux et un fil d'argent pour référence.

Une CV à 1 $mV.s^{-1}$ de l'électrolyte contenant du $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ à 0,1 $mol.l^{-1}$ dans un électrolyte de $BMIm^+$ $TFSI^-$ à 0,1 $mol.l^{-1}$ dans l'ACN est représentée figure 16. L'allure de la CV montre un décalage en courant pour la contribution capacitive (0 V à -0,5 V vs Ag/Ag^+) que l'on ne s'explique pas. Pour le comprendre, on cherche à prendre en compte les paramètres influençant la diffusion, négligés jusque-là.

Dans notre système, le flux de matière est modifié pour deux raisons : (i) le confinement des espèces dans les pores et (ii) la présence d'espèces redox chargées à grande concentration (0,1 $mol.l^{-1}$).

4.6.1 L'effet du confinement de l'électrolyte sur la diffusion

L'effet de la porosité/tortuosité de l'électrode sur la diffusion des espèces est décrit dans la littérature. Le coefficient de diffusion D_{meso} de l'espèce dans le pore peut être calculé en tenant compte d'une constante supplémentaire ε/τ avec ε relative à la porosité de l'électrode et τ sa tortuosité.[21, 22]

$$D_{meso} = D \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \tag{4.12}$$

Avec D, le coefficient de diffusion dans l'électrolyte.

La porosité / tortuosité de l'électrode est représentée par un impact uniquement sur le coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion de la molécule est multiplié par une

constante pour obtenir D_{meso}, qui correspond à un coefficient de diffusion apparent. La contribution de la porosité / tortuosité de l'électrode ne peut donc pas justifier le décalage en courant obtenu, figure 16.

4.6.2 La migration du $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$

Le transfert de masse est régi de deux manières différentes (i) la diffusion qui est le flux de matière sous l'influence d'un gradient de concentration (ii) la migration qui est le flux de matière sous l'influence d'un champ électrique (gradient de potentiel électrique (Φ) de la couche diffuse). Le modèle de Fick ne tient compte que de la diffusion. Pour tenir compte de la migration, il faut utiliser l'équation de Nernst-Planck (4.13)

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{zF}{R_m T}DC\frac{\partial \phi}{\partial x} \qquad (4.13)$$

J est le flux de matière en $mol.s^{-1}.cm^{-2}$ à une distance x de la surface de l'électrode, D est le coefficient de diffusion en $cm^2.s^{-1}$, $\frac{\partial C}{\partial x}$ est le gradient de concentration à la distance x, $\frac{\partial \phi}{\partial x}$ est le gradient de potentiel, z est la charge (sans dimension) et C est la concentration de l'espèce étudiée en $mol.cm^{-3}$.

Généralement, les systèmes sont étudiés pour rendre la contribution de la migration négligeable. L'ajout d'un électrolyte support réduit l'effet de migration. Puisque que la contribution de la migration est étudiée, les électrolytes sont choisis pour avoir différents ratios $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ / $BMIm^+$ $TFSI^-$ (liquide ionique redox/sel support). Les CVs sont représentées figure 17. La cellule utilisée est une cellule à 3 électrodes avec des électrodes de carbone poreux (PICA). Les mêmes électrodes sont conservées pour chaque série de tests avec différents électrolytes (figures 17a et 17b), elles sont abondamment rincées avec de l'acétonitrile entre chaque changement d'électrolyte.

L'objectif est de voir si la différence de ratio entre la quantité de sel support et de liquide ionique redox a un impact sur le signal électrochimique et plus particulièrement s'il y a une compétition de la migration du liquide ionique redox. Pour cela, deux séries de mesures ont été réalisées, la première en changeant les concentrations en $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ et

$BMIm^+$ $TFSI^-$, figure 17a, et la deuxième en fixant la concentration de $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ et en variant celle du sel support $BMIm^+$ $TFSI^-$, figure 17b.

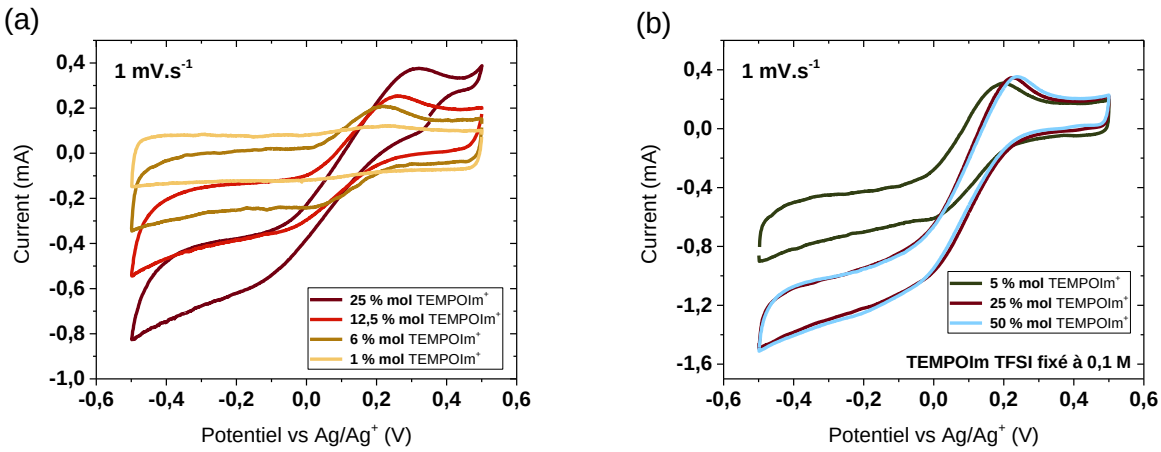


Figure 17 : Voltamétries cycliques à 1 $mV.s^{-1}$ réalisées sur une cellule à 3 électrodes avec une électrode de travail et une contre-électrode en carbone poreux. Les électrolytes utilisés sont des solutions de $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ à une concentration variable entre 0.004 $mol.l^{-1}$ et 0.1 $mol.l^{-1}$ dans une solution de $BMIm^+$ $TFSI^-$ à des concentrations de 0.2 $mol.l^{-1}$ à 0.1 $mol.l^{-1}$. La fraction molaire de $TEMPOIm^+$ est exprimée.

Pour une fraction molaire de $TEMPOIm^+$ petite, la CV obtenue (figure 17, courbe jaune) est de forme rectangulaire, typique d'un supercondensateur classique. Lorsque cette fraction molaire augmente (6 % courbe orange), un pic d'oxydation apparait au potentiel 0,2 V vs Ag/Ag^+ et un décalage en courant de -0,2 mA est observé pour la courbe correspondant à la contribution capacitive (0 V à -0,5 V vs Ag/Ag^+). Le décalage en courant de la contribution de 0,4 V à 0,5 V vs Ag/Ag^+ est bien moins grand (5.10^{-2} mA). Pour une fraction molaire de $TEMPOIm^+$ plus importante (12,5 % courbe rouge), le pic en oxydation se décale au potentiel 0,26 V vs Ag/Ag^+, le décalage en courant est cette fois de 0,1 mA par rapport à la courbe rectangulaire (courbe jaune). La contribution capacitive de 0 V à -0,5 V vs Ag/Ag^+ est également plus décalée vers des courants négatifs (-0,35 mA par rapport à la courbe rectangulaire jaune). Enfin, pour la fraction molaire la plus élevée testée (25 % courbe marron) des décalages en courant (0,28 mA par rapport à la CV rectangulaire au potentiel 0,5 V vs Ag/Ag^+) et en potentiel du pic d'oxydation (0,32 V vs Ag/Ag^+) sont à nouveau observés. La contribution capacitive de 0 V à -0,5 V est décalée vers des courants négatifs plus grands (-0,7 mA mesuré au potentiel de -0,5 V vs Ag/Ag^+ avec la courbe rectangulaire). Les capacités spécifiques calculées entre 0V et -0,5 V vs Ag/Ag^+ sont du même ordre de grandeur : 100 $F.g^{-1}$ (±10 $F.g^{-1}$).

L'allure de la courbe obtenue est étonnante, car la contribution capacitive entre 0,1 V et -0,5 V vs Ag/Ag^+ est obtenue pour des courants uniquement négatifs quand la contribution faradique et capacitive entre 0,1 V et 0,5 V vs Ag/Ag^+ est obtenue pour des courants uniquement positifs. Jusqu'à présent, nous n'avons pas d'explication concernant le phénomène de décalage en courant observé.

Lorsque le $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ est étudiée sans sel support sur une simple électrode plane, la voltamétrie cyclique obtenue, figure 18a (courbe noire), confirme la particularité des effets de diffusion et de migration propre à la molécule de $TEMPOIm^+$. Elle est comparée à la CV du $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ à 2.10^{-3} $mol.l^{-1}$ dans un électrolyte support de $BMIm^+$ $TFSI^-$ à 0,5 $mol.l^{-1}$ dans l'acétonitrile, figure 18a (courbe bleue). Les courbes sont normalisées par leur courant limite d'oxydation pour pouvoir être comparées. Sans sel support, l'allure de la courbe est différente. Le ΔE_p est plus grand en l'absence de sel support et les pics faradiques sont différents. La figure 18b permet de mieux comprendre l'allure de la courbe en l'absence de sel support.

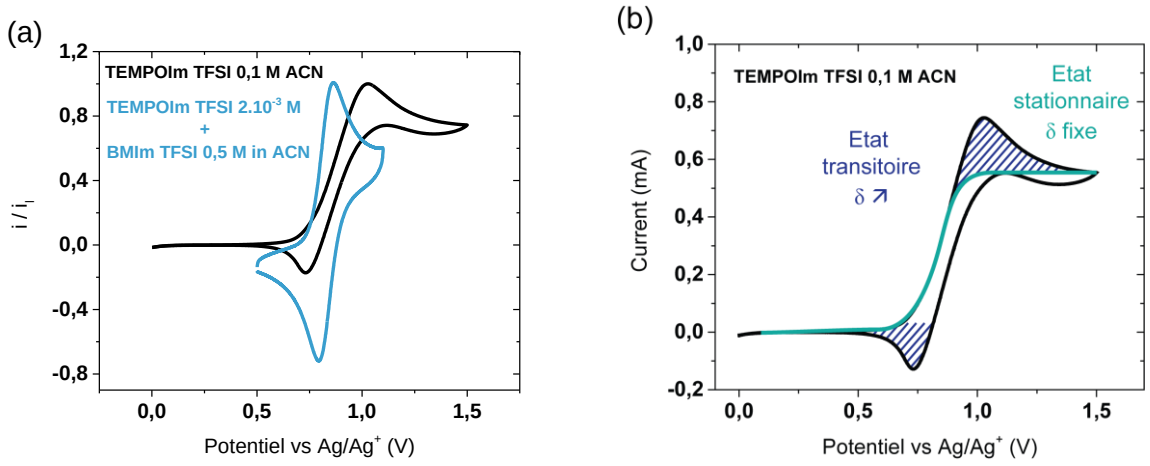


Figure 18 : (a) Voltamétrie cyclique à 100 $mV.s^{-1}$ du $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ à 0,1 $mol.l^{-1}$ dans l'acétonitrile sur électrode plane (Ø 3 mm) avec et sans sel support. Le courant est normalisé par le courant limite d'oxydation pour la comparaison des courbes (b) Interprétation de la CV sans sel support.

La voltamétrie cyclique peut être distinguée en deux parties. La première, figure 18b, est la forme globale de la CV qui est très similaire à celle obtenue sur UME, c'est-à-dire un courant nul de 0 V à 0,6 V vs Ag/Ag^+, qui correspond à la formation de la double couche électrochimique. Ensuite, de 0,6 V à 0,9 V vs Ag/Ag^+, soit au potentiel d'oxydation de la molécule $TEMPOIm^+$, le courant augmente rapidement (0,6 mA). Cela correspond au transfert électronique du $TEMPOIm^+$ vers l'électrode, puis un plateau en courant est observé,

ce qui correspond au transfert de masse, limitée sur UME, puisque la couche de diffusion ne varie pas. Une seconde contribution est visible, elle se démarque par des pics d'oxydation et de réduction aux potentiels respectifs de 1,0 V et 0,7 V vs Ag/Ag^+. Ces pics d'oxydoréduction sont caractéristiques d'un transfert de masse, donc d'une diffusion transitoire, l'épaisseur de la couche de diffusion varie. Deux contributions distinctes sont observées pour le $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ lorsqu'il n'y a pas de sel support dans la solution. L'impact de la migration se traduit par une augmentation du ΔE_p. Les exemples de la littérature, figure 19, montrent que l'augmentation du ΔE_p est très importante. A faible concentration en sel support (c_s = 1), figure 19a, le ΔE_p n'est pas quantifiable puisque le potentiel n'est pas suffisamment grand pour observer le pic d'oxydation de la molécule.[23] Dans le deuxième exemple, figure 19b, ΔE_p est de l'ordre de 2 V.[24] Or ce n'est pas notre cas. La concentration importante en $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ pourrait expliquer le ΔE_p petit que l'on obtient, une partie du liquide ionique redox ferait office de sel support. Pour corroborer cette hypothèse, d'autres expérimentations sont nécessaires à commencer par la CV d'un électrolyte de $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$ en acétonitrile à plus faible concentration.

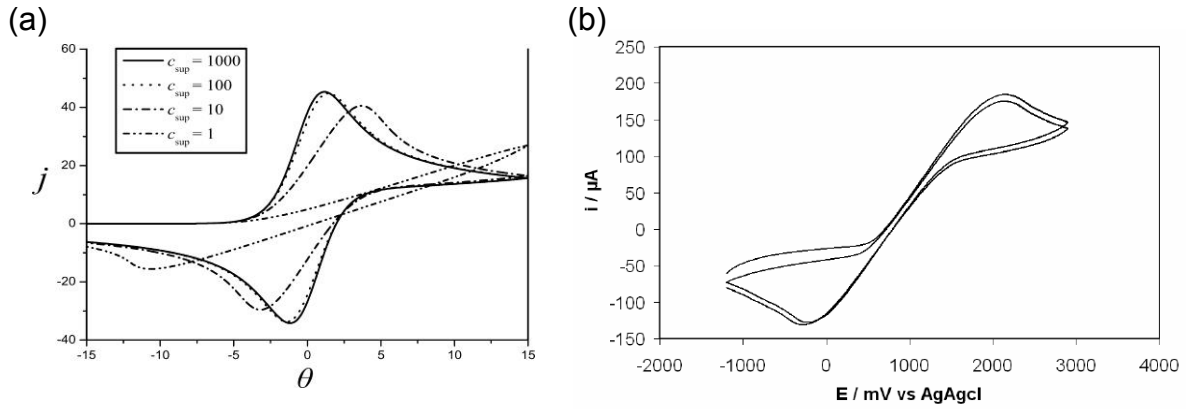


Figure 19 : (a) Exemple de voltamétrie cyclique pour l'oxydation réversible de l'espèce neutre A en B^+ à une électrode hémisphérique macroscopique avec une variation de la concentration du sel support : importante (c_{sup} = 1000) à faible (c_{sup} = 1). Θ exprime le potentiel et j le courant tous deux normalisés. Courbe reproduite de l'article de Dickinson *et al.*[23] (b) Voltamétrie cyclique du FcEmi TFSI pur sur une macroélectrode (d = 1 mm) à 50 °C, sans aucune compensation de chute ohmique, la vitesse de balayage est de 100 $mV.s^{-1}$. Courbe reproduite de la thèse de Fontaine.[24]

Finalement, si on fait le lien avec les distances caractéristiques de chaque phénomène électrochimique mis en évidence au chapitre 2, on se rend compte que la distance caractéristique du transfert de masse, de l'ordre du micromètre impacte nécessairement la diffusion du liquide ionique redox. Plus proche de l'électrode (de 1 à 100 nm selon la

concentration), le potentiel influe sur la migration des ions. Or sans sel support, il n'y a que la molécule de $TEMPOIm^+$ et son contre-ion qui subissent cet effet.

Ces dernières expériences montrent que les mécanismes électrochimiques des liquides ioniques sont loin d'être simple. Cela dit, l'application de formalisme maitrisé permet de mieux les comprendre et de pouvoir en tirer certaines conclusions.

4.7 Conclusion

Ce chapitre montre que la molécule de TEMPO fonctionnalisée avec un imidazolium à un comportement diffusionnel et que cela engendre une perte des charges redox stockées par un effet de navette entre les électrodes. Cet effet de navette dépend du coefficient de diffusion de la molécule et des propriétés de l'électrolyte telles que la viscosité et la conductivité molaire de l'électrolyte. L'impact de l'effet de navette sur l'efficacité coulombique est quantifiable. En l'occurrence, 4 allers-retours engendrent une perte de 30 % de l'efficacité coulombique. Ce résultat peut être étendu à toutes les molécules n'ayant pas d'interactions spécifiques avec l'électrode et permet de savoir quelle est la limite basse en courant à appliquer selon le coefficient de diffusion de la molécule redox. La diffusion dans l'électrolyte a été étudiée, mais également dans la porosité de l'électrode. Pour ces deux études, le modèle de Fick est utilisé. Cependant, ce modèle décrit la diffusion d'une molécule dans un milieu continu et ne tient pas compte de la porosité de l'électrode et de la migration du liquide ionique redox qui n'est pas négligeable. Pour aller plus loin, nous nous sommes intéressés à ces contributions et notamment sur la migration du $TEMPOIm^+$ modélisée par l'équation de Nernst-Planck. Si cette contribution soulève encore beaucoup de questions à l'heure actuelle, il est clair que certaines expérimentations supplémentaires permettront d'apporter de nouveaux éléments de réponse.

Pour augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs et limiter leur autodécharge, il convient de trouver une solution pour stocker les charges dans la porosité du carbone. Cela parait difficile avec le $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$ tel que présenté dans ce chapitre. Toutefois, d'autres études sont démarrées pour palier à ce problème. La première consiste à ajouter des cristaux liquides dans l'électrolyte avec le $(TEMPOIm)^+$ $TFSI^-$. Une fois sous polarisation les cristaux liquides s'orientent préférentiellement dans les pores de l'électrode et génèrent une augmentation locale de la viscosité ce qui limiterait la diffusion des espèces redox en dehors

des pores.[25] Une deuxième approche consiste à utiliser des molécules qui se dimérisent lors de l'oxydation. L'objectif est de bloquer les molécules dans les pores du carbone lorsque le supercondensateur est chargé.[26]

4.8 Références

1. Hubig, S. M.; Rathore, R.; Kochi, J. K., Steric Control of Electron Transfer. Changeover from Outer-Sphere to Inner-Sphere Mechanisms in Arene/Quinone Redox Pairs. *Journal of the American Chemical Society* **1999,** 121, (4), 617-626.

2. Bard, A. J., Inner-Sphere Heterogeneous Electrode Reactions. Electrocatalysis and Photocatalysis: The Challenge. *Journal of the American Chemical Society* **2010,** 132, (22), 7559-7567.

3. 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.

4. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications *Angewandte Chemie International Edition* **2002,** 41, 116.

5. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L., A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* **2018,** 95, (2), 197-206.

6. Nicholson, R. S., Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analytical Chemistry* **1965,** 37, (11), 1351-1355.

7. Wang, W.; Balasubramanian, R.; Murray, R. W., Electron Transport and Counterion Relaxation Dynamics in Neat Ferrocenated Imidazolium Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008,** 112, (46), 18207-18216.

8. Balasubramanian, R.; Wang, W.; Murray, R. W., Redox Ionic Liquid Phases: Ferrocenated Imidazoliums. *Journal of the American Chemical Society* **2006,** 128, (31), 9994-9995.

9. Brooks, C. A.; Doherty, A. P., Concentration-dependent diffusion in room temperature ionic liquids: a microelectrode study. *Electrochemistry Communications* **2004,** 6, (8), 867-871.

10. Compton, R. G.; Banks, C. E., *Understanding voltammetry*. Third edition ed.; World Scientific: 2018; p 456.

11. Simon, P.; Brousse, T.; Favier, F., *Supercapacitors Based on Carbon or Pseudocapacitive Materials*. 2017; Vol. 3.

12. Zigah, D.; Ghilane, J.; Lagrost, C.; Hapiot, P., Variations of Diffusion Coefficients of Redox Active Molecules in Room Temperature Ionic Liquids upon Electron Transfer. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008,** 112, (47), 14952-14958.

13. Noori, A.; El-Kady, M. F.; Rahmanifar, M. S.; Kaner, R. B.; Mousavi, M. F., Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. *Chemical Society Reviews* **2019**.

14. Vijayakumar, M.; Rohita, D. S.; Rao, T. N.; Karthik, M., Electrode mass ratio impact on electrochemical capacitor performance. *Electrochimica Acta* **2019,** 298, 347-359.

15. Mourad, E.; Coustan, L.; Lannelongue, P.; Zigah, D.; Mehdi, A.; Vioux, A.; Freunberger, S. A.; Favier, F.; Fontaine, O., Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nat Mater* **2017,** 16, (4), 446-453.

16. Chen, L.; Bai, H.; Huang, Z.; Li, L., Mechanism investigation and suppression of self-discharge in active electrolyte enhanced supercapacitors. *Energy & Environmental Science* **2014,** 7, (5), 1750-1759.

17. Black, J.; Andreas, H. A., Effects of charge redistribution on self-discharge of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* **2009,** 54, (13), 3568-3574.

18. Zhang, Q.; Rong, J.; Ma, D.; Wei, B., The governing self-discharge processes in activated carbon fabric-based supercapacitors with different organic electrolytes. *Energy & Environmental Science* **2011,** 4, (6), 2152-2159.

19. 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.

20. Gogotsi, Y.; Simon, P., True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage. *Science* **2011,** 334, (6058), 917-918.

21. Chung, D.-W.; Ebner, M.; Ely, D. R.; Wood, V.; Edwin García, R., Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **2013,** 21, (7), 074009.

22. Gaya, C.; Yin, Y.; Torayev, A.; Mammeri, Y.; Franco, A. A., Investigation of bi-porous electrodes for lithium oxygen batteries. *Electrochimica Acta* **2018,** 279, 118-127.

23. Dickinson, E. J. F.; Limon-Petersen, J. G.; Rees, N. V.; Compton, R. G., How Much Supporting Electrolyte Is Required to Make a Cyclic Voltammetry Experiment Quantitatively "Diffusional"? A Theoretical and Experimental Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009,** 113, (25), 11157-11171.

24. Fontaine, O. Contribution à l'étude des processus électrochimiques dans les liquides ioniques : Transferts électroniques hétérogènes, électrochimie localisée et électrogreffage d'un sel de diazonium. Paris Diderot, 2009.

25. Xia, M.; Nie, J.; Zhang, Z.; Lu, X.; Wang, Z. L., Suppressing self-discharge of supercapacitors via electrorheological effect of liquid crystals. *Nano Energy* **2018,** 47, 43-50.

26. Wang, M.; Chamberland, N.; Breau, L.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Marsan, B.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells. *Nature Chemistry* **2010,** 2, 385.

Conclusion : les paramètres influençant l'électrochimie des liquides ioniques redox

Au cours de cette thèse, nous avons montré l'importance de l'étude des électrolytes dans les supercondensateurs. En l'occurrence, notre approche s'est concentrée sur l'étude des liquides ioniques redox, l'objectif étant d'étudier les verrous des électrolytes redox : l'autodécharge et la diffusion des navettes redox, ainsi que leurs mécanismes électrochimiques afin d'y répondre.

Ce travail a montré que le comportement des liquides ioniques redox était très dépendant de la molécule et de son environnement avec les conclusions suivantes.

La **viscosité** est une caractéristique avec laquelle il faut jongler. Dans un milieu fluide, l'acétonitrile, une molécule qui n'a pas d'affinité particulière avec l'électrode, le $TEMPOIm^+$ $TFSI^-$, diffuse d'une électrode à l'autre pendant la charge. Au bout de 4 allers-retours, l'efficacité coulombique atteint 70 % pour toutes les viscosités testées (et mesurables). Lorsque la viscosité augmente, la charge stockée est moins importante. En augmentant les concentrations, avec cette fois-ci le liquide ionique biredox ($AQ\text{-}PFS^-$ $TEMPOMIm^+$) à 0,5 $mol.l^{-1}$ dans le $BMIm^+$ $TFSI^-$, la capacité spécifique est doublée. Dans ce cas, la diffusion des molécules est très ralentie par la viscosité du milieu et l'autodécharge est similaire à celle avec le $BMIm^+$ $TFSI^-$ pur.

Dans un électrolyte acétonitrile, l'utilisation de molécules avec une **affinité** particulière avec l'électrode, l'$AQTFSI^-$ $BMIm^+$, permet d'augmenter la capacité spécifique d'un tiers avec une concentration de molécules de 2.10^{-3} $mol.l^{-1}$ soit 250 fois moins qu'avec le liquide ionique biredox. Les interactions du liquide ionique redox dépendent fortement du **sel support** en présence. Nous avons montré par EQCM qu'avec l'électrolyte support à base de NEt_4^+ BF_4^-, la molécule d'AQTFSI est en forte interaction avec la surface de l'électrode pendant sa réduction. Par contre la molécule se désorbe de la surface de l'électrode pendant son oxydation s'accompagnant d'une grande variation viscoélastique. Ces interactions sont particulièrement fortes avec le sel de NEt_4^+ BF_4^- sel possédant une charge très localisée et un encombrement stérique autour de celle-ci. Elles le sont moins avec le sel de $BMIm^+$ $TFSI^-$,

dont la charge cationique est plus délocalisée et nulle avec le sel de Li TFSI, dont le cation est très petit. Ces interactions conduisent à une organisation particulière de la molécule dans le pore et une grande rétention de celle-ci. Malgré ces résultats prometteurs, le potentiel libre de l'électrode décroit rapidement après sa charge.

Dans ces deux cas, la **porosité** de l'électrode génère un environnement complexe qu'il faut prendre en compte. L'effet de confinement dans les pores de l'électrode associé à la viscosité permet de limiter l'autodécharge. Cet effet à également un impact sur les mécanismes électrochimiques (i) de formation de la double couche électrochimique (ii) de transfert électronique et (iii) de transfert de masse. Selon la taille des pores, les dynamiques électrochimiques sont plus ou moins impactées. Cependant, l'effet de confinement est visible sur le signal électrochimique dès la présence de pores de taille micrométrique (macropores) par la modification du régime de transfert de masse. Avec des micropores, ce sont les trois dynamiques électrochimiques qui sont impactées. Expérimentalement, le signal électrochimique montre une convolution des mécanismes électrochimique. Par modélisation, les distances caractéristiques des trois paramètres relatifs aux dynamiques décrites (le potentiel électrostatique, la probabilité de transfert électronique ou la concentration en espèces redox consommées) montrent une forte influence à une distance de l'ordre du nanomètre.

La fonctionnalisation des liquides ioniques est particulièrement intéressante car elle permet au chercheur d'être créatif. Cette liberté permet d'imaginer de nouvelles solutions pour répondre aux verrous technologiques. Dans le cas des liquides ioniques redox, le concept pour augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs en stockant des charges dans l'électrolyte est novateur, bien qu'il amène de nouvelles problématiques. A l'heure actuelle, l'ajout de molécules redox impacte négativement la puissance du dispositif, son coût, son autodécharge et sa durée de vie.

L'utilisation d'électrolyte redox ne permet pas au supercondensateur de concurrencer la batterie, mais ils pourront permettre un accroissement de l'utilisation des supercondensateurs avec des performances à mi-chemin entre ces deux systèmes. Malgré tout, pour vraiment pouvoir comparer ces systèmes, une généralisation de l'utilisation de dispositif de type Pouch Cell parait essentielle. Les performances reportées dans la littérature sont parfois difficilement comparable et la course à la performance accroit ce phénomène en générant des biais de mesure.

Et si pour l'heure une approche industrielle de ce type de dispositif ne parait pas envisageable, il y a encore de nombreuses stratégies à explorer pour toujours améliorer ces dispositifs.

Annexe

La microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM) est une technique puissante pour étudier l'interface électrode/électrolyte au moyen d'une sonde gravimétrique in situ sensible aux changements de masse et de composition à sa surface.[1] Ainsi, l'EQCM a été utilisé dans des études portant notamment sur la diffusion ionique dans le carbone activé hautement poreux.[2-5] Cela montre que l'EQCM permet l'analyse d'un électrolyte composé de molécules redox, ions et solvants.

Figure 1 : Cristal de quartz recouvert de deux électrodes d'or, à gauche l'électrode active et à droite la face opposée pour assurer le contact électrique

Le cristal de quartz est un matériau piézoélectrique, cela signifie que le matériau se déforme sous l'application d'un champ électrique et inversement il se polarise sous l'application d'une contrainte mécanique. Il est recouvert de deux électrodes d'or, figure 1, entre lesquelles un champ électrique alternatif est appliqué ce qui fait vibrer le quartz à sa fréquence de résonance. Une onde acoustique transverse est générée et elle se propage le long de l'épaisseur du quartz.

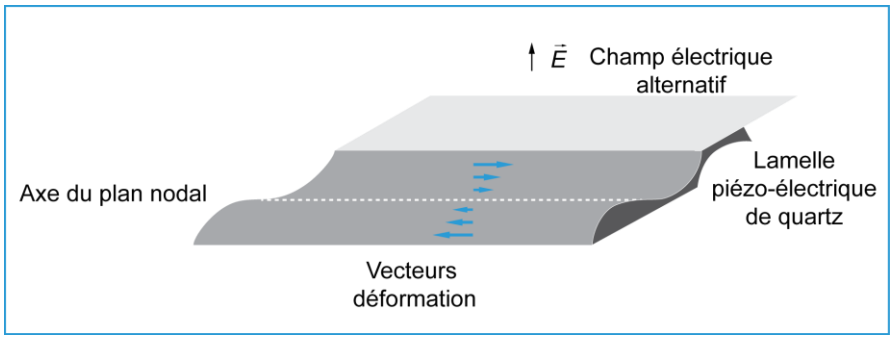


Figure 2 : Schéma représentant les déformations d'une lame de quartz en mode de vibration en cisaillement d'épaisseur sous l'effet d'un champ électrique alternatif (échelle arbitraire). Reproduction de Pauporté et Lincot.[6]

Lorsqu'un dépôt uniforme se forme à la surface du quartz, l'onde acoustique se propage dans la nouvelle couche (une continuité parfaite entre les deux couches est assumée). En supposant

que cette couche a les mêmes propriétés acoustique que le quartz, elle peut être considérée comme une épaisseur supplémentaire. Cela permet de relier la variation de fréquence Δf à la variation de masse Δm à la surface de l'électrode avec l'équation de Sauerbrey[7, 8] :

$$\Delta f = \frac{-2f_q^2}{S_q\sqrt{\rho_q \mu_q}}\Delta m \qquad \text{(A.1)}$$

Où f_q est la fréquence de résonance fondamentale du quartz dans l'air en Hz, S_q est la surface active du piézoélectrique en m^2 et ρ_q est la densité du quartz ($2{,}648.10^3$ $kg.m^{-3}$), μ_q est le module de cisaillement du quartz ($2{,}947.10^{10}$ Pa).

Dans notre cas, le quartz est immergé dans un électrolyte, ce qui génère une contrainte à la surface du quartz. Dans ce cas, la fréquence de résonance du quartz diminue selon la viscosité et la densité du liquide. La variation de fréquence de résonance du quartz associée Δf_1 peut être exprimée par l'équation de Kanazawa (2). Cette équation est valable pour un liquide purement visqueux (liquide Newtonien).

$$\Delta f_1 = -f_q^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{\eta_L \cdot \rho_L}{\pi \cdot \mu_q \cdot \rho_q}} \qquad \text{(A.2)}$$

Avec ρ_L (en $kg.m^{-3}$) est la densité du liquide en contact avec l'électrode et η_L (en Pa.s) est la viscosité du liquide en contact avec l'électrode.

Le deuxième paramètre que l'on mesure est une résistance électrique R. Il a été montré que la résistance électrique mesurée peut être associée aux transformations viscoélastiques à l'interface électrode/solution. [7, 9-11] Pour relier les paramètres mécaniques du quartz aux paramètres électriques, il est nécessaire de passer par un modèle de circuit électrique équivalent (Butterworth-Van Dyke). Chaque modèle est propre au système étudié, le plus simple étant le modèle associé à la description de la vibration d'un quartz sans perturbation extérieure. Pour ce cas de figure, la mesure de R n'est pas nécessaire. Par contre, pour une application dans un environnement liquide ou lorsque des matériaux viscoélastiques sont utilisés comme film sensible, la mesure de la résistance électrique en plus de la variation de fréquence est indispensable. Dans ce cas, l'onde acoustique va se propager et se dissiper dans le revêtement et le milieu environnant. Une dissipation d'énergie plus importante est due à une augmentation du caractère viscoélastique de l'interface électrode/solution. Dans ce cas, la

contrainte sur le quartz est plus importante, elle aura un impact sur la fréquence de résonance du quartz ainsi que sur les propriétés électriques du quartz (effet piézoélectrique).

En l'occurrence, lorsque la viscoélasticité de la solution à la surface du quartz est modifiée pendant la mesure, une variation de résistance sera observée mais également une variation de fréquence, dans ce cas l'équation de Sauerbrey n'est plus valide. C'est pourquoi nous nous arrêterons à une étude qualitative des variations de résistance et de fréquence.

Références

1. Arnau, A.; Ferrari, V.; Soares, D.; Perrot, H., Interface Electronic Systems for AT-Cut QCM Sensors: A comprehensive review. In *Piezoelectric Transducers and Applications*, Vives, A. A., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; pp 117-186.

2. Levi, M. D.; Levy, N.; Sigalov, S.; Salitra, G.; Aurbach, D.; Maier, J., Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Studies of Ions and Solvents Insertion into Highly Porous Activated Carbons. *Journal of the American Chemical Society* **2010,** 132, (38), 13220-13222.

3. Tsai, W.-Y.; Taberna, P.-L.; Simon, P., Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Study of Ion Dynamics in Nanoporous Carbons. *Journal of the American Chemical Society* **2014,** 136, (24), 8722-8728.

4. Levi, M. D.; Salitra, G.; Levy, N.; Aurbach, D.; Maier, J., Application of a quartz-crystal microbalance to measure ionic fluxes in microporous carbons for energy storage. *Nature Materials* **2009,** 8, 872.

5. Forse, A. C.; Griffin, J. M.; Merlet, C.; Bayley, P. M.; Wang, H.; Simon, P.; Grey, C. P., NMR Study of Ion Dynamics and Charge Storage in Ionic Liquid Supercapacitors. *Journal of the American Chemical Society* **2015,** 137, (22), 7231-7242.

6. Thierry, P.; Daniel, L., Microbalance à cristal de quartz. *Techniques de l'ingénieur Méthodes électrochimiques* **2006,** base documentaire : TIB388DUO, (ref. article : p2220).

7. Buttry, D. A.; Ward, M. D., Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance. *Chemical Reviews* **1992,** 92, (6), 1355-1379.

8. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik* **1959,** 155, (2), 206-222.

9. Cuenca, A.; Agrisuelas, J.; Catalán, R.; García-Jareño, J. J.; Vicente, F., Motional Resistance Evaluation of the Quartz Crystal Microbalance to Study the Formation of a Passive Layer in the Interfacial Region of a Copper|Diluted Sulfuric Solution. *Langmuir* **2015,** 31, (35), 9655-9664.

10. Martin, S. J.; Granstaff, V. E.; Frye, G. C., Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading. *Analytical Chemistry* **1991,** 63, (20), 2272-2281.

11. Beck, R.; Pittermann, U.; Weil, K. G., Influence of the Surface Microstructure on the Coupling Between a Quartz Oscillator and a Liquid. *Journal of The Electrochemical Society* **1992,** 139, (2), 453-461.

Résumé :

Les électrolytes sont au cœur des batteries et des supercondensateurs et leur rôle premier est de conduire les ions, et même si leurs spécifications sont en fait plus complexes : stabilité chimique, grande tension de cellule, conductivité élevée. Cependant, selon la conception des molécules qui composent le cation et/ou l'anion, leur fonction pourrait s'étendre. Les liquides ioniques se prêtent particulièrement bien à cette fonctionnalisation de par leurs propriétés intéressantes en tant qu'électrolyte et leur facilité de synthèse.

Dans le domaine des supercondensateurs, la densité d'énergie est une limite technologique. Pour y répondre, une stratégie innovante est l'ajout de molécules redox à l'électrolyte pour participer au stockage de charge. Malgré la promesse d'augmenter les densités énergétiques (ou capacités apparentes), l'utilisation d'électrolyte redox fait face à deux limites clairement identifiées : (1) la diffusion des molécules redox diminuent l'efficacité coulombique et (2) l'autodécharge est importante. L'une de ces possibilités est l'utilisation de liquides ioniques biredox (2 couples oxydo-réducteur). Ce travail de thèse s'est concentré sur l'étude des dynamiques d'électrolytes à base de liquides ioniques redox pour une application en supercondensateur. L'effet du confinement des électrolytes redox dans la porosité des électrodes de carbone a été plus particulièrement étudié. Cela a permis de mettre en avant des interactions différentes, entre diffusion et adsorption, entre les liquides ioniques redox et les électrodes. S'il ne répond pas à toute nos questions, le formalisme utilisé pour comprendre ces dynamiques électrochimiques différentes a permis d'allier théorie et expérimentation pour aller toujours plus loin dans la compréhension des interactions des liquides ioniques redox comme électrolyte pour le stockage de l'énergie.

Mots-clés : Electrolyte, liquide ionique redox, mécanisme électrochimique, supercondensateur

Abstract :

Electrolytes are at the heart of batteries and supercapacitors and their primary role is to conduct ions, and even if their specifications are actually more complex: chemical stability, high cell voltage, high conductivity. However, depending on the design of the molecules that compose the cation and/or anion, their function could be expanded. Ionic liquids are particularly suitable for this functionalization because of their interesting properties as an electrolyte and their ease of synthesis.

In the field of supercapacitors, energy density is a technological limitation. To address this, an innovative strategy is the addition of redox molecules to the electrolyte to participate in charge storage. Despite the promise to increase energy densities (or apparent capacities), the use of redox electrolyte faces two clearly identified limitations: (1) the diffusion of redox molecules decreases the coulombic efficiency and (2) the self-discharge is important. One of these possibilities is the use of biredox ionic liquids (2 oxidation-reducing pairs). This thesis work focused on the study of electrolyte dynamics based on redox ionic liquids for supercapacitor application. The effect of the confinement of redox electrolytes in the porosity of carbon electrodes has been studied. Thanks to this, the different interactions as diffusion and adsorption between redox ionic liquids and electrodes are described. The formalism used to understand these different electrochemical dynamics allow us to combine theory and experimentation to go ever further in understanding the interactions of redox ionic liquids as an electrolyte for energy storage.

Keywords : Electrolyte, redox ionic liquid, electrochemical mechanisms, supercapacitor